



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111757607 A

(43)申请公布日 2020.10.09

(21)申请号 202010230935.4

(22)申请日 2020.03.27

(30)优先权数据

2019-068520 2019.03.29 JP

2019-158316 2019.08.30 JP

(71)申请人 古河电气工业株式会社

地址 日本东京

(72)发明人 篠崎淳 斋藤贵広 西田真辅

佐佐木宏和

(74)专利代理机构 北京康信知识产权代理有限

责任公司 11240

代理人 沈丹阳

(51)Int.Cl.

H05K 3/02(2006.01)

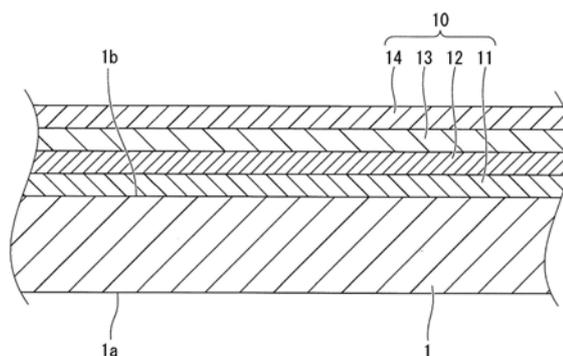
权利要求书1页 说明书14页 附图3页

(54)发明名称

表面处理铜箔、覆铜层叠板及印制布线板

(57)摘要

本发明提供一种以高水准兼顾非粗化面的密合性、可靠性以及传输损失的降低的表面处理铜箔。表面处理铜箔具备：铜箔主体(1)，其两个主面中的一方为由粗化处理形成的粗化面(1a)，另一方为非粗化面(1b)；以及防锈层(10)，其形成于铜箔主体(1)的非粗化面(1b)上。防锈层(10)具有：由金属锌构成的金属锌层(11)、由锌氧化物构成的锌氧化物层(12)、由锌氢氧化物构成的锌氢氧化物层(13)以及由铬化合物构成的铬酸盐层(14)，防锈层(10)所具有的这些各层从铜箔主体(1)侧起按照金属锌层(11)、锌氧化物层(12)、锌氢氧化物层(13)、铬酸盐层(14)的顺序层叠。



1. 一种表面处理铜箔,其具备:
铜箔主体,其两个主面中的一方为由粗化处理形成的粗化面,另一方为非粗化面;以及防锈层,其形成于所述铜箔主体的所述非粗化面上,
所述防锈层具有:由金属锌构成的金属锌层、由锌氧化物构成的锌氧化物层、由锌氢氧化物构成的锌氢氧化物层以及由铬化合物构成的铬酸盐层,所述防锈层所具有的这些各层从所述铜箔主体侧起按照所述金属锌层、所述锌氧化物层、所述锌氢氧化物层、所述铬酸盐层的顺序层叠。
2. 根据权利要求1所述的表面处理铜箔,其中,
所述铜箔主体是电解铜箔。
3. 根据权利要求1或2所述的表面处理铜箔,其中,
所述非粗化面的十点平均粗糙度 Rz_{jis} 为 $1.5\mu\text{m}$ 以下。
4. 根据权利要求1~3中任一项所述的表面处理铜箔,其中,
所述粗化面所具有的粗化粒子的平均高度在 $0.2\mu\text{m}$ 以上且 $0.8\mu\text{m}$ 以下的范围内。
5. 一种覆铜层叠板,其具备:权利要求1~4中任一项所述的表面处理铜箔和层叠于该表面处理铜箔的所述粗化面侧的树脂制基材。
6. 一种印制布线板,其具备权利要求5所述的覆铜层叠板。

表面处理铜箔、覆铜层叠板及印制布线板

技术领域

[0001] 本发明涉及一种表面处理铜箔。而且,本发明涉及一种使用了所述表面处理铜箔的覆铜层叠板和印制布线板。

背景技术

[0002] 在各种电子设备类中印制布线板被用作基板、连接材料,印制布线板的导电层通常使用铜箔。作为印制布线板所采用的铜箔,通常使用轧制铜箔、电解铜箔。

[0003] 对于用作印制布线板用铜箔的轧制铜箔而言,为了抑制在其制造工序中由赋予的热历史引起的晶体生长,作为必须成分含有金属等添加物。因此,有时铜箔原本的导电性降低,此外,制造成本也比电解铜箔高。因此,作为印制布线板用铜箔,导电性高、生产性优异、薄层化容易的电解铜箔具有被广泛使用的倾向。

[0004] 近年来,随着移动通信流量的进一步增大等,印制布线板传输数GHz~100GHz左右的高频信号的情况增加。已知:该高频信号的频率越高越能进行高速、大容量的通信,另一方面,信号具有仅通过印制布线板的导电层的表面的倾向(集肤效应)。当高频信号仅通过表面时,则会受到铜箔的表面形状或防锈层的更大影响。即,若铜箔的表面粗糙度大,则信号的传输长度变大,传输损失变大。此外,若比铜导电率的低的或具有磁性的异种金属在铜箔的表面多,则传输损失变大。因此,从降低传输损失的观点考虑,铜箔的表面越平滑且粗糙度越小则越优选,异种金属的附着量越少则越优选。

[0005] 另一方面,通常,印制布线板通过以下方式来制造,即,通过高温压制将含环氧树脂、聚苯醚等的树脂膜与铜箔贴合,通过蚀刻形成电路图案。因此,为了提高与树脂膜的密合性,大多在铜箔的表面设置粗化处理层。粗化处理是指,调整铜箔的表面形状(包括由铜或各种合金构成的粒状突起形状、蚀刻铜箔而得到的多孔形状)而增加粗糙度的处理。

[0006] 除此之外,作为印制布线板的可靠性,需要在加热时(例如耐热试验时)、酸浸渍时(例如酸浸渍试验时)也良好地保持铜箔与树脂之间的密合性,因此铜箔大多具备包含以镍、锌、铬为代表的异种金属的防锈层。

[0007] 然而,从降低传输损失的观点考虑,这些粗化处理层、防锈层成为造成不良影响的主要原因。根据这样的情况,为了兼顾密合性、可靠性以及传输损失的降低,至今为止进行了大量研究。

[0008] 例如,在专利文献1中,提出了通过微细的凹凸来增加铜箔的表面积的技术,在专利文献2中,提出了将粗化粒子设为特殊的形状的技术,在专利文献3中,提出了通过与镍、钴等的合金镀敷形成微细的粗化粒子的技术,在专利文献4中,提出了形成微细的粗化粒子,并用含有钼和钴的抗氧化处理层覆盖在粗化粒子上的技术。

[0009] 基于以上事实,近年来,要求以更高水准兼顾密合性、可靠性以及传输损失的降低。基于此,正在进行注目于铜箔的非粗化面的研究。

[0010] 需要说明的是,在本说明书中,将具有铜箔的粗化处理层的面称为“粗化面”,将不具有粗化处理层的面称为“非粗化面”。电解铜箔的非粗化面根据其制造方法成为转印有作

为阴极的鼓面的研磨痕迹的形状(光泽面(shiny surface)。以下,记为“S面”),或者与电解液接触的、与各种有机添加剂相应的镀敷析出形状(粗糙面(mat surface)。以下,记为“M面”)中的任一种。轧制铜箔的非粗化面成为轧制完成的表面形状。

[0011] 在制作多层印制布线板时,与粗化面同样地,对于非粗化面也要求与树脂膜的密合性和可靠性(即,加热时、酸浸渍时的铜箔与树脂之间的密合性)。需要说明的是,在本说明书中,将非粗化面的与铜箔的树脂膜的密合性和可靠性(加热时,酸浸渍时的铜箔与树脂之间的密合性)记为铜箔的非粗化面的“内层密合性”。

[0012] 在制作电路图案之后,铜箔的非粗化面根据需要被半蚀刻,进而,为了提高内层密合性,对铜箔的非粗化面和电路图案的蚀刻端面进行黑化处理、微蚀刻等内层处理。黑化处理是形成铜的氧化物或通过还原铜的氧化物而得到的铜的突起形状的方法,微蚀刻是通过使用硫酸-过氧化氢、有机酸的处理液将铜箔溶解为多孔状而使表面粗面化的方法。然而,无论是哪种方法,均使铜箔表面的粗糙度增大,成为增加传输损失的一大主要原因。

[0013] 此外,有时也将四国化成工业株式会社的G1iCAP所代表的、不伴随着铜箔表面粗糙度的增加的化学密合处理用作内层处理,但是存在内层密合性比较差,并且内层密合性的提高效果根据贴合的树脂种类差异大的问题。

[0014] 这些由内层处理引起的非粗化面的粗糙度的增加和伴随于此的传输损失的增加是从以往就认识到的现象。然而,在以往的铜箔中,由于相比于非粗化面,粗化面对传输损失的增加造成的影响的程度更大,因此并未对非粗化面的改善加大力度。近年来,粗化面的改良发展,相对地,非粗化面对传输损失的增加造成的影响的程度变大,在此过程中,要求比以往以更高水准兼顾密合性、可靠性以及传输损失的降低,由此非粗化面的改良逐渐受到重视。

[0015] 例如非专利文献1公开了:通过将微蚀刻作为内层处理而特别地传输损失明显增加,发现信号越高频则其影响越显著。另一方面,有报告称:为了确保内层密合性,微蚀刻是必须的处理。

[0016] 此外,在专利文献5中,公开了作为代替黑化处理的内层处理,进行使用锡、镍或它们的合金中的任一种的表面处理,进而涂布底涂树脂的方法。

[0017] 现有技术文献

[0018] 专利文献

[0019] 专利文献1:日本专利第6182584号公报

[0020] 专利文献2:日本专利第5972486号公报

[0021] 专利文献3:日本特开2015-61939号公报

[0022] 专利文献4:日本专利第6083619号公报

[0023] 专利文献5:日本专利第5129843号公报

[0024] 专利文献6:日本专利第6182584号公报

[0025] 非专利文献

[0026] 非专利文献1:杉本薰《多层印制布线板中的导体表面粗糙度对高速传输造成的影响》,表面技术,一般社团法人表面技术协会,2018年,Vol.69, No.1, p.38~45

发明内容

[0027] 发明要解决的技术问题

[0028] 如上所述,对于铜箔的非粗化面的内层密合性和传输损失的降低,现状是折中选择的关系,无法得到满足近年的高要求水准的铜箔。作为内层处理而使用镍等磁性金属会导致传输损失的大幅增加,涂布底涂树脂不仅底涂树脂的特性会影响传输损失,而且制造成本也显著地大量增加。

[0029] 实际上,现状是牺牲任一特性的同时,根据贴合的树脂的种类、顾客的工艺,通过试错来进行以往的内层处理的优化、以往的铜箔的非粗化面的形状和防锈层的优化。

[0030] 本发明的问题在于提供一种以高水准兼顾非粗化面的密合性、可靠性以及传输损失的降低的表面处理铜箔、覆铜层叠板及印制布线板。

[0031] 用于解决技术问题的技术方案

[0032] 本发明的一个方案的表面处理铜箔的主旨在于,表面处理铜箔具备:铜箔主体,其两个主面中的一方为由粗化处理形成的粗化面,另一方为非粗化面;以及防锈层,其形成于铜箔主体的非粗化面上,防锈层具有:由金属锌构成的金属锌层、由锌氧化物构成的锌氧化物层、由锌氢氧化物构成的锌氢氧化物层以及由铬化合物构成的铬酸盐层,防锈层所具有的这些各层从铜箔主体侧起按照金属锌层、锌氧化物层、锌氢氧化物层、铬酸盐层的顺序层叠。

[0033] 本发明的另一方案的覆铜层叠板的主旨在于,其具备:上述一个方案的表面处理铜箔和层叠于该表面处理铜箔的粗化面侧的树脂制基材。

[0034] 本发明的再一方案的印制布线板的主旨在于,其具备上述另一方案的覆铜层叠板。

[0035] 发明效果

[0036] 根据本发明,能以高水准兼顾非粗化面的密合性、可靠性以及传输损失的降低。

附图说明

[0037] 图1是表示本发明的一个实施方式的表面处理铜箔的结构剖面图。

[0038] 图2是表示实施例1的铜箔的防锈层的XPS分析和HAXPES分析的结果的图表。

[0039] 图3是表示评价传输特性的布线板的结构的剖面图。

具体实施方式

[0040] 对本发明的一个实施方式进行说明。需要说明的是,本实施方式示出了本发明的一个示例,但对于本实施方式可以施加各种变更或改良,其施加了各种变更或改良的形态也能包含于本发明。

[0041] 为了解决上述问题,本发明人等注目于铜箔的非粗化面的防锈层。以往,通常在铜箔的非粗化面实施电镀锌,接着,实施酸性铬酸盐处理和碱性铬酸盐处理中的一方或两方。给出如下启示:在如此形成的防锈层,除了铬酸盐成分、金属锌以外,还含有一部分锌氢氧化物、锌氧化物,但极其微量,此外,发明人等还认识到:以金属锌作为母相以分散的形式存在锌氢氧化物、锌氧化物。

[0042] 据此,本发明人等进行了深入研究,其结果是,发现了以下事实,即,通过将具有铬

酸盐层、锌氢氧化物层、锌氧化物层和金属锌层的防锈层从铜箔主体侧起按照金属锌层、锌氧化物层、锌氢氧化物层、铬酸盐层的顺序进行设置,能以极高水准兼顾内层密合性和传输损失的降低。

[0043] 即,本实施方式的表面处理铜箔是下述表面处理铜箔,其具备:铜箔主体,其两个主面中的一方是由粗化处理形成的粗化面,另一方是非粗化面;以及防锈层,其形成于铜箔主体的非粗化面上。而且,该防锈层具有:由金属锌构成的金属锌层、由锌氧化物构成的锌氧化物层、由锌氢氧化物构成的锌氢氧化物层以及由铬化合物构成的铬酸盐层,防锈层所具有的这些各层从铜箔主体侧起按照金属锌层、锌氧化物层、锌氢氧化物层、铬酸盐层的顺序进行层叠。

[0044] 需要说明的是,防锈层可以仅由这四层构成,也可以与四层一起具有其他层。

[0045] 此外,金属锌层、锌氧化物层、锌氢氧化物层有时分别与金属锌、锌氧化物、锌氢氧化物一起含有无法避免的杂质。作为这些层所含有的无法避免的杂质,例如可以列举出:铅、铁、镉、锡、氯或它们的化合物。铬酸盐层有时也与铬化合物一起含有无法避免的杂质。

[0046] 而且,锌氧化物层、锌氢氧化物层有时分别含有锌氧化物、锌氢氧化物的不定比化合物。

[0047] 以下,参照图1对本实施方式的表面处理铜箔的一个示例进行详细说明。在铜箔主体1的非粗化面1b侧的正上方,首先设置金属锌层11。金属锌层11是贱金属,因此起到牺牲抗腐蚀的作用,抑制接触的其他金属的腐蚀。此外,对防止酸浸渍时的密合力降低是有效的。

[0048] 接着,在金属锌层11的正上方设置锌氧化物层12。锌氧化物例如由氧化锌(ZnO)构成。可以认为 ZnO 为离子结合性高的纤锌矿型结构,形成致密的层。发现了用锌氧化物层12覆盖下层的金属锌层11,有效地防止耐热试验、酸浸渍试验中的密合力的降低。

[0049] 此外,施加于印制布线板的加热温度越高、时间越长,金属锌越与铜箔主体1的铜相互扩散而制作出铜-锌合金,有时会损坏外观上的色调、密合力。发现了:锌氧化物与铜不相互扩散,因此通过具有锌氧化物层12,能将由铜-锌合金的形成引起的不良影响抑制为小限度。

[0050] 接着,在锌氧化物层12正上方设置锌氢氧化物层13。锌氢氧化物例如为氢氧化锌($Zn(OH)_2$)。 $Zn(OH)_2$ 是含有水分子的凝胶状物质,发现在之后的铬酸盐处理中具有使铬酸盐皮膜(铬酸盐层14)更均匀且牢固地附着的效果。

[0051] 接着,在锌氢氧化物层13的正上方设置铬酸盐层14。铬酸盐层14是由铬的氧化物和氢氧化物构成的抗腐蚀皮膜,该铬的氧化物和氢氧化物通过在酸性或碱性的含有铬(VI)离子的处理液中进行阴极电解或单纯浸渍而形成。铬酸盐层14成为与树脂、特别是聚苯醚系树脂的官能团的结合点,提高密合性并且有效地防止耐热试验时、酸浸渍试验时的密合力的降低。发现了:通过在下层存在锌氢氧化物层13,能形成比以往更致密且均匀的铬酸盐层14。

[0052] 如上所述,通过在铜箔主体1上设置由铬酸盐层14/锌氢氧化物层13/锌氧化物层12/金属锌层11构成的结构的防锈层10,不仅能在内层处理中增大铜箔主体1的非粗化面1b的粗糙度,还能有效地提高内层密合性。特别重要的是,这些构成防锈层10的各层采用不混在一起的层结构,由此,发现了能以更少的铬和锌的附着量良好地保持内层密合性,能更有

效地降低传输损失。

[0053] 这样的高水准地兼顾内层密合性和传输损失的降低的表面处理铜箔,与以往相比,在使用不进行内层处理的工艺的情况下,也发挥其效果。最近,例如在批量层叠工艺、焊环通孔工艺的一部分中,以工艺的简化和成本降低为目的,不进行抗蚀剂形成之前的整面研磨、微蚀刻来制作电路板,或者,内层处理、半蚀刻的省略、非电镀部分的实施等逐渐增加。即使在该情况下,也能解决由于无内层处理而内层密合性差的问题、因表面处理铜箔的非粗化面的铬、锌而增大传输损失的问题。

[0054] 除此之外,与在制作电路图案之后实施内层处理的以往的方法相比,存在以下优点,通过在制造表面处理铜箔时采用预先设置具有锌氢氧化物层13、锌氧化物层12、金属锌层11的防锈层10的方法,以更少的制作印制布线板时的工艺来完成,在削减成本和提高生产率方面优异。

[0055] 本实施方式的表面处理铜箔以高水准兼顾非粗化面1b的密合性、可靠性以及传输损失的降低,因此,例如作为在制作高频传输用的覆铜层叠板、印制布线板(特别是多层印制布线板)时所使用的表面处理铜箔是优选的。即,本实施方式的覆铜层叠板具备本实施方式的表面处理铜箔和层叠于本实施方式的表面处理铜箔的粗化面1a侧的树脂制基材。此外,本实施方式的印制布线板具备本实施方式的覆铜层叠板。

[0056] 在本实施方式的表面处理铜箔中,作为铜箔主体1可以使用电解铜箔。此外,可以将铜箔主体1的粗化面1a所具有的粗化粒子的平均高度设在 $0.2\mu\text{m}$ 以上且 $0.8\mu\text{m}$ 以下的范围内。而且,可以将铜箔主体1的非粗化面1b的十点平均粗糙度 Rz_{jis} 设为 $1.5\mu\text{m}$ 以下。

[0057] 用作铜箔主体1的铜箔在进行粗化处理之前的时刻,优选的是,JIS B0601(2001)所规定的用触针式粗糙度计测定出的十点平均粗糙度 Rz_{jis} 在两主面均为 $1.5\mu\text{m}$ 以下。若十点平均粗糙度 Rz_{jis} 大,则传输损失恐怕会增大。

[0058] 在制造本实施方式的表面处理铜箔时,首先对铜箔的一方的主面实施粗化处理。作为粗化处理的代表例可以列举出铜粗化镀敷。在铜粗化镀敷中,使用硫酸铜镀敷液。硫酸铜镀敷液的硫酸浓度优选为 $50\sim 250\text{g/L}$,更优选为 $70\sim 200\text{g/L}$ 。若硫酸铜镀敷液的硫酸浓度低于 50g/L ,则恐怕导电率会低而粗化粒子的电沉积性变差。若硫酸铜镀敷液的硫酸浓度高于 250g/L ,则恐怕会促进铜粗化镀敷的设备的腐蚀。

[0059] 硫酸铜镀敷液的铜浓度优选为 $6\sim 100\text{g/L}$,更优选为 $10\sim 50\text{g/L}$ 。若硫酸铜镀敷液的铜浓度低于 6g/L ,则粗化粒子的电沉积性恐怕会变差。若硫酸铜镀敷液的铜浓度高于 100g/L ,则为了镀敷成粒子状而需要更大的电流,在设备方面也是不现实的。

[0060] 在硫酸铜镀敷液中,可以添加有机添加剂或无机添加剂。若作为有机添加剂添加高分子多糖类,则扩散极限电流密度变小,即使在更低电流密度条件下也容易产生粗化粒子。此外,若添加比硫酸铜更难水溶性的盐、贵金属离子作为无机添加剂,则能增加铜的粗化粒子的产生个数。

[0061] 铜粗化镀敷中的电流密度优选为 $5\sim 120\text{A/dm}^2$,更优选为 $30\sim 100\text{A/dm}^2$ 。若电流密度低于 5A/dm^2 ,则处理需要时间而生产率恐怕会变低。若电流密度高于 120A/dm^2 ,则粗化粒子的电沉积性恐怕会变差。

[0062] 在实施粗化处理之后,可以进行覆盖粗化粒子、提高粗化粒子与铜箔的密合性的被覆镀敷处理。在该情况下,也可以使用上述的硫酸铜镀敷液。也可以通过进一步多次重复

进行该双层处理,提高粗化粒子的均匀电沉积性。

[0063] 此外,也可以通过铜粗化镀敷以外的方法进行粗化处理。作为示例,可以列举出:基于异种金属镀敷或合金镀敷的粗化处理、基于蚀刻处理的粗化处理、通过氧化剂或调整气氛使铜箔的表面氧化而使表面粗化的粗化处理、通过再还原氧化后表面而使表面粗化的粗化处理以及基于组合了这些的处理的粗化处理等。

[0064] 接着,在上述铜箔的非粗化面1b上设置防锈层10。首先,在铜箔主体1的非粗化面1b上设置金属锌层11。金属锌层11的形成优选通过电镀锌来进行。对于锌镀敷液而言,例如使用碱性锌镀敷液。碱性锌镀敷液的锌浓度优选为2~10g/L。若碱性锌镀敷液的锌浓度低于2g/L,则恐怕锌的电流效率会降低而生产率降低。若碱性锌镀敷液的锌浓度高于10g/L,则容易在碱性锌镀敷液中生成沉淀,碱性锌镀敷液的稳定性恐怕会降低。

[0065] 碱性锌镀敷液的氢氧化钠(NaOH)浓度优选为25~45g/L。若碱性锌镀敷液的氢氧化钠浓度低于25g/L,则碱性锌镀敷液的导电率降低,生产率恐怕会降低。若碱性锌镀敷液的氢氧化钠浓度高于40g/L,则容易再溶解已镀敷的锌,不易得到正常且均匀的锌镀敷被膜。电镀锌时的电流密度优选为0.1~1A/dm²,处理时间优选为2~5秒。

[0066] 接着,在金属锌层11上设置锌氧化物层12。作为形成锌氧化物层12的方法的一个示例,可以列举出阳极氧化处理。通过在适当的条件下实施阳极氧化处理,锌金属层的表层的锌被氧化,形成致密的锌氧化物层12。作为阳极氧化处理液,例如,可以使用氢氧化钠和碳酸钠(Na₂CO₃)的混合溶液。该混合溶液的氢氧化钠浓度优选为2~10g/L。若混合溶液的氢氧化钠浓度低于2g/L,则锌氧化物容易成为粗糙杂乱的形状。若混合溶液的氢氧化钠浓度高于10g/L,则锌氧化物的产率恐怕会降低。混合溶液的碳酸钠浓度优选在30~70g/L的范围。也与氧化钠浓度有关系,但若偏离该浓度范围,则锌氧化物容易成为粗糙杂乱的形状。阳极氧化处理液有时也使用草酸、硼酸铵。

[0067] 阳极氧化处理中的电流密度优选为1~10A/dm²,处理时间优选为2~20秒。若电流密度、处理时间过小,则锌氧化物层12恐怕会不充分地形成,但若阳极氧化处理的电流密度、时间过大,则金属锌层11恐怕会几乎全部被氧化。

[0068] 作为形成锌氧化物层12的其他方法的示例,可以列举出高温氧化处理。具体而言,是使金属锌层11在80~130℃左右的干燥空气中氧化2~5秒左右的方法。若高温氧化处理的温度、时间过小,则锌氧化物层12恐怕会不充分地形成,但若高温氧化处理的温度、时间过大,则金属锌层11恐怕会几乎全部被氧化。高温氧化处理的条件需要根据金属锌的附着量进行适宜调整。

[0069] 接着,在锌氧化物层12上设置锌氢氧化物层13。作为形成锌氢氧化物层13的方法的一个示例,可以列举出高温水蒸气处理。通过将锌氧化物层12暴露在高温水蒸气中,在锌氧化物层12的表层形成锌氢氧化物层13。高温水蒸气处理的温度优选为70~100℃,湿度优选为80%RH以上。高温水蒸气处理的处理时间优选为1~4秒。

[0070] 作为形成锌氢氧化物层13的其他方法的示例,可以列举出将形成有锌氧化物层12的铜箔作为电极,在中性水溶液中进行阴极极化的氢生成处理。例如,在硫酸钾(K₂SO₄)、硫酸钠(Na₂SO₄)的中性盐水溶液中,在电流密度为0.1~1A/dm²的范围内进行阴极极化。通过在形成有锌氧化物层12的铜箔(电极)的表面生成氢,在表层形成锌氢氧化物层13。中性盐水溶液中的中性盐的浓度优选为0.5~2摩尔/L左右的范围。氢生成处理的处理时间优选为

1~5秒左右的范围。

[0071] 接着,在锌氢氧化物层13上设置铬酸盐层14。形成铬酸盐层14的铬酸盐处理大致分为酸性铬酸盐处理和碱性铬酸盐处理这两种。通过进行这两种中的任一方或两方的处理,在锌氢氧化物层13上形成由铬化合物构成的铬酸盐层14。

[0072] 酸性铬酸盐处理是在酸性的无水铬酸(VI)水溶液中浸渍铜箔的处理,或者是在酸性的无水铬酸(VI)水溶液中将铜箔用作电极来进行阴极极化的处理。酸性的无水铬酸(VI)水溶液的铬(VI)浓度优选为1~8g/L。若铬(VI)浓度低于1g/L,则不易得到足够的铬的附着量,若高于8g/L,则操作上的危险性、废液处理的成本增大,因此不优选。

[0073] 酸性的无水铬酸(VI)水溶液的pH优选为2~5的范围。若酸性的无水铬酸(VI)水溶液的pH低于2,则下层的材料过剩地溶出,因此不优选。若酸性的无水铬酸(VI)水溶液的pH高于5,则不易得到足够的铬的附着量。对于pH的调整可以使用硫酸。

[0074] 在进行阴极极化情况下的电流密度优选为2~10A/dm²。浸渍时间或阴极极化的处理时间也取决于电流密度,但优选2~8秒。在阴极极化的处理时间或电流密度过大的情况下,下层的材料过剩地溶出,因此不优选。在阴极极化的处理时间或电流密度过小的情况下,不易得到足够的铬的附着量。酸性的无水铬酸(VI)水溶液的液体温度优选为25~40℃。

[0075] 碱性铬酸盐处理是在碱性的无水铬酸(VI)水溶液中将铜箔作为电极进行阴极极化的处理。碱性的无水铬酸(VI)水溶液的铬(VI)浓度优选1~8g/L。若铬(VI)浓度低于1g/L,则不易得到足够的铬的附着量,若高于8g/L,则操作上的危险性、废液处理的成本增大,因此不优选。

[0076] 碱性的无水铬酸(VI)水溶液的pH优选为9~14的范围。碱性的无水铬酸(VI)水溶液的pH低于9,则不易得到足够的铬的附着量。若碱性的无水铬酸(VI)水溶液的pH高于14,则碱性铬酸盐处理的设备的腐蚀性变高,因此不现实。对于pH的调整,可以使用氢氧化钠、氢氧化钾等单纯碱性盐。

[0077] 需要说明的是,可以在碱性的无水铬酸(VI)水溶液中添加锌。当添加锌时,可以有效地抑制下层的锌的过剩地溶出。该锌可以以氧化锌的形式添加。碱性的无水铬酸(VI)水溶液的锌浓度优选为2~10g/L的范围。

[0078] 可以对通过这一系列的防锈层形成处理而形成有防锈层10的铜箔的非粗化面1b进一步进行硅烷偶联剂等有机处理。此外,可以在对非粗化面1b实施防锈层形成处理前、后或同时在粗化面1a形成防锈层。在粗化面1a形成的防锈层可以由镍、锌、铬等构成,也可以为与非粗化面1b的防锈层10相同的构成。此外,可以在粗化面1a形成了防锈层之后,进一步进行硅烷偶联剂等有机处理。

[0079] 本实施方式的覆铜层叠板使用上述的本实施方式的表面处理铜箔来形成。这样的本实施方式的覆铜层叠板可以通过公知的方法形成。例如,覆铜层叠板可以通过在本实施方式的表面处理铜箔的粗化面1a(贴着面)层叠粘贴树脂制基材来制造。

[0080] 在此,作为树脂制基材所使用的树脂,可以使用各种成分的高分子树脂。对于刚性布线板或半导体封装(PKG)用的印制布线板,可以主要使用酚醛树脂、环氧树脂。对于柔性基板,能够主要使用聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺。在精密图案(高密度)布线板或高频基板中,作为尺寸稳定性好的材料、翘曲扭曲少的材料、热收缩少的材料等,能够使用玻璃化转变点(Tg)高的耐热树脂。

[0081] 作为耐热树脂,可以列举出:液晶聚合物、聚醚醚酮、聚苯硫醚、聚苯醚、聚苯氧化物(Polyphenylene oxide)、聚醚酰亚胺、聚醚砜、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、热塑性聚酰亚胺等热塑性树脂或由它们构成的聚合物合金,进一步可列举出:聚酰亚胺、耐热性环氧树脂树脂、双马来酰亚胺三嗪等氰酸酯系树脂、热固化改性聚苯醚等热固化性树脂等。特别是,本实施方式的覆铜层叠板的树脂制基材所使用的树脂优选为聚苯醚系树脂。聚苯醚系树脂的介质损耗角正切和相对介电常数小,热稳定性和化学稳定性优异,与异种材料的密合性优异。因此,聚苯醚系树脂作为树脂制基材而优选用于印制布线板的用途。

[0082] 本实施方式的印制布线板优选使用上述覆铜层叠板来形成。

[0083] 这样的本实施方式的印制布线板可以通过公知的方法来形成。

[0084] 此外,可以通过用通常方法化学蚀刻上述覆铜层叠板的表面处理铜箔的一部分来形成所期望的电路图案,制作印制布线板。此外,更不用说在电路图案上可以安装电子电路部件。作为电子电路部件,可以使用通常在电子印制布线板安装的电子电路部件,除了半导体元件单体以外,例如还能够列举出:芯片电阻、芯片电容器、半导体封装件(PKG)等。

[0085] (实施例)

[0086] 以下示出实施例和比较例,进一步对本发明进行具体地说明。对于作为铜箔主体的铜箔,使用了M面的Rzjis为 $1.0\mu\text{m}$ 、S面的Rzjis为 $0.8\mu\text{m}$ 的两面光泽电解铜箔。对该铜箔的M面实施铜粗化镀敷而进行粗化处理,并且还进一步进行被覆镀敷处理,由此制造出以粗化粒子的平均高度在 $0.2\mu\text{m}$ 以上且 $0.8\mu\text{m}$ 以下的范围内的粗化处理铜箔。粗化粒子的平均高度按照专利文献6所记载的方法,根据粗化处理铜箔的截面的扫描电子显微镜图像(SEM图像)计算出。

[0087] 铜粗化镀敷的条件如下所述。

[0088] 硫酸铜镀敷液的铜浓度:35g/L

[0089] 硫酸铜镀敷液的硫酸浓度:140g/L

[0090] 硫酸铜镀敷液的温度:27°C

[0091] 电流密度:55A/dm²

[0092] 处理时间:4秒

[0093] 被覆镀敷处理的条件如下所述。

[0094] 硫酸铜镀敷液的铜浓度:120g/L

[0095] 硫酸铜镀敷液的硫酸浓度:90g/L

[0096] 电流密度:10A/dm²

[0097] 处理时间:6秒

[0098] 使用如此制造出的粗化处理铜箔,制造出实施例1~5和比较例1~4的表面处理铜箔。以下记录各表面处理铜箔的制造方法。

[0099] (实施例1)

[0100] 对粗化处理铜箔的S面(非粗化面)按照下列顺序实施以下的(1)、(2)、(3)以及(4)所示的处理,形成防锈层,得到了表面处理铜箔。

[0101] (1)在以下所示的条件下对粗化处理铜箔的S面实施了电镀锌。

[0102] 碱性锌镀敷液的锌浓度:3g/L

- [0103] 碱性锌镀敷液的氢氧化钠浓度:30g/L
- [0104] 碱性锌镀敷液的温度:25℃
- [0105] 电流密度:0.6A/dm²
- [0106] 处理时间:5秒
- [0107] (2) 在以下所示的条件下对粗化处理铜箔的S面实施了阳极氧化处理。
- [0108] 阳极氧化处理液的氢氧化钠浓度:8g/L
- [0109] 阳极氧化处理液的碳酸钠浓度:42g/L
- [0110] 阳极氧化处理液的温度:34℃
- [0111] 电流密度:5A/dm²
- [0112] 处理时间:3秒
- [0113] (3) 在以下所示的条件下粗化处理铜箔的S面实施了高温水蒸气处理。
- [0114] 温度:85℃
- [0115] 湿度:90%RH
- [0116] 处理时间:3秒
- [0117] (4) 在以下所示的条件下对粗化处理铜箔的S面实施了酸性铬酸盐处理。
- [0118] 酸性的无水铬酸(VI)水溶液的铬(VI)浓度:5g/L
- [0119] 酸性的无水铬酸(VI)水溶液的pH:3.2
- [0120] 酸性的无水铬酸(VI)水溶液的温度:40℃
- [0121] 电流密度:5A/dm²
- [0122] 处理时间:4秒
- [0123] (实施例2)
- [0124] 除了代替上述(4)所示的处理进行以下的(4a)所示的处理这点之外,与实施例1同样地在粗化处理铜箔的S面形成防锈层,得到了表面处理铜箔。
- [0125] (4a) 在以下所示的条件下对粗化处理铜箔的S面实施了碱性铬酸盐处理。
- [0126] 碱性的无水铬酸(VI)水溶液的铬(VI)浓度:5g/L
- [0127] 碱性的无水铬酸(VI)水溶液的pH:13.5
- [0128] 碱性的无水铬酸(VI)水溶液的锌浓度:3g/L
- [0129] 碱性的无水铬酸(VI)水溶液的温度:30℃
- [0130] 电流密度:4A/dm²
- [0131] 处理时间:5秒
- [0132] (实施例3)
- [0133] 除了在上述(4)所示的处理后进一步进行上述(4a)所示的处理这点之外,与实施例1同样地在粗化处理铜箔的S面形成防锈层,得到了表面处理铜箔。
- [0134] (实施例4)
- [0135] 除了代替上述(2)所示的处理进行以下的(2a)所示的处理这点之外,与实施例3同样地在粗化处理铜箔的S面形成防锈层,得到了表面处理铜箔。
- [0136] (2a) 在以下所示的条件下对粗化处理铜箔的S面实施了高温氧化处理。
- [0137] 温度:110℃
- [0138] 处理时间:5秒

[0139] (实施例5)

[0140] 除了代替上述(3)所示的处理进行以下的(3a)所示的处理这点之外,与实施例4同样地在粗化处理铜箔的S面形成防锈层,得到了表面处理铜箔。

[0141] (3a)在以下所示的条件下对粗化处理铜箔的S面实施了氢生成处理。

[0142] 中性盐水溶液的硫酸钠浓度:1mol/L

[0143] 电流密度:0.4A/dm²

[0144] 处理时间:5秒

[0145] 作为在铜箔的非粗化面形成的通常的防锈层的代表例,示出比较例1~3。

[0146] (比较例1)

[0147] 除了不进行上述(2)和(3)所示的处理,只进行上述(1)和(4)所示的处理这点之外,与实施例1同样地在粗化处理铜箔的S面形成防锈层,得到了表面处理铜箔。

[0148] (比较例2)

[0149] 除了不进行上述(2)和(3)所示的处理,只进行上述(1)和(4a)所示的处理这点之外,与实施例2同样地在粗化处理铜箔的S面形成防锈层,得到了表面处理铜箔。

[0150] (比较例3)

[0151] 除了不进行上述(2)和(3)所示的处理,只进行上述(1)、(4)、以及(4a)所示的处理这点之外,与实施例3同样地在粗化处理铜箔的S面形成防锈层,

[0152] 得到了表面处理铜箔。

[0153] (比较例4)

[0154] 对比较例3的表面处理铜箔的S面实施了作为内层处理的微蚀刻处理。作为微蚀刻液,使用了MEC株式会社制的蚀刻液CZ-8000。

[0155] 进行了如上所述制造出实施例1~5和比较例1~4的表面处理铜箔的评价。评价的项目为防锈层的结构、内层密合性以及传输特性。关于内层密合性,对常态密合性、耐热密合性以及耐盐酸密合性这三种内层密合性进行了评价。以下说明评价方法。

[0156] (防锈层的结构的评价方法)

[0157] 对于表面处理铜箔的S面,通过X射线光电子能谱法(XPS)和硬X射线光电子能谱法(HAXPES)进行分析。XPS测定和HAXPES测定使用ULVAC PHI社制的X射线光电子能谱分析装置PHI Quantas来进行。关于入射X射线,在XPS测定中使用单色化Al-K α 线($h\nu=1486.6\text{eV}$),在HAXPES测定中使用单色化Cr-K α 线($h\nu=5414.9\text{eV}$)。XPS测定和HAXPES测定均以45°逸出角进行。

[0158] 使用分析软件Multipak对在XPS测定和HAXPES测定中得到的Zn2p_{3/2}谱以及01s谱进行背景扣除和峰分离。背景扣除使用Shirley法,峰分离使用拟Voigt(pseudo-Voigt)函数。峰顶的结合能相对于本说明书所记载的数值允许 $\pm 0.2\text{eV}$ 作为误差范围。例如Zn(0)的峰为1021.8eV,因此实际上在进行峰分离时使用1021.6~1022.0eV的范围的值。

[0159] 按照以下所示的顺序(A)~(C),对金属锌层、锌氧化物层以及锌氢氧化物层这三层的有无和顺序进行评价。

[0160] (A)对分别在XPS测定和HAXPES测定中得到的Zn2p_{3/2}谱仅以Zn(0)的峰(1021.8eV)和Zn(II)的峰(1022.5eV)进行峰分离,计算出各个峰面积率。面积率的单位为%,仅以两个峰进行峰分离意味着两个峰的面积率相加为100%。将实施例1的铜箔的测定结果作为示例

示于图2的 (a) 和图2的 (b)。

[0161] 此时,在满足成为“与XPS测定相比,在HAXPES测定中Zn (0) 的峰的面积率增加5个百分点以上增加”的条件(以下,记为条件A)时,可以评价为从表层侧起存在Zn (II) /金属Zn的层结构。

[0162] (B) 对分别在XPS测定和HAXPES测定中得到的O1s谱仅以氧化物的峰(530.9eV)和氢氧化物的峰(532.4eV)进行峰分离,计算出各个峰面积率。将实施例1的测定结果作为示例示于图2的(c)和图2的(d)。

[0163] 此时,在满足成为“与XPS测定相比,在HAXPES测定中氧化物的峰的面积率增加5个百分点以上增加”的条件(以下,记为条件B)时,可以评价为从表层侧起存在氢氧化物/氧化物的层结构。

[0164] (C) 通过满足上述条件A和B这两方,可以评价为从铜箔侧起存在依次金属锌层、锌氧化物层以及锌氢氧化物层的三层结构。

[0165] 将结果示于表1。在表1中,关于条件A和条件B的项目,在满足其条件的情况下表示为○标记,在不满足其条件的情况下表示为×标记。此外,关于比较例4,对S面进行微蚀刻,因此不用XPS测定来检测锌等。因此,在表1中以无数据的意思表示为-标记。

[0166] 需要说明的是,在本实施例和比较例中,在铜箔的非粗化面的表层存在铬酸盐层。众所周知,在铬酸盐层中,铬氧化物和铬氢氧化物混在一起。由此证实,与XPS测定相比,在HAXPES测定中铬氧化物的峰的面积率的增加小于5个百分点,确认了铬不具有层结构和在表层存在铬酸盐层。因此,可知:铬酸盐层的存在对使用了本方法的锌氢氧化物层、锌氧化物层以及金属锌层的评价没有影响。

[0167]

[表 1]

	峰面积率 (%)														非粗化面的内层密合性			传输特性
	Zn 2p _{3/2} 谱						O1s 谱				条件 B							
	XPS		HAXPES		条件 A		XPS		HAXPES		条件 B		常态密合性	耐热密合性	耐盐密合性			
	Zn(0) 1021.8eV	Zn(II) 1022.5eV	Zn(0) 1021.8eV	Zn(II) 1022.5eV	氢氧化物 532.4eV	氧化物 530.9eV	氢氧化物 532.4eV	氧化物 530.9eV	氢氧化物 532.4eV	氧化物 530.9eV	氢氧化物 532.4eV	氧化物 530.9eV						
实施例 1	0.2	99.8	32.8	67.2	○	56.2	43.8	44.8	55.2	○	○	○	○	○	○	○	○	
实施例 2	1.0	99.0	34.3	65.7	○	50.1	49.9	41.9	58.1	○	○	○	○	○	○	○	○	
实施例 3	0.7	99.3	39.1	60.9	○	57.9	42.1	40.4	59.6	○	○	○	○	○	○	○	○	
实施例 4	18.7	81.3	51.2	48.8	○	38.6	61.4	22.3	77.7	○	○	○	○	○	○	○	○	
实施例 5	9.3	90.7	45.7	54.3	○	62.2	37.8	47.3	52.7	○	○	○	○	○	○	○	○	
比较例 1	42.6	57.4	39.4	60.6	×	26.3	73.7	27.4	72.6	×	×	×	×	×	×	×	×	
比较例 2	41.0	59.0	42.6	57.4	×	18.9	81.1	21.1	78.9	×	×	×	×	×	×	×	×	
比较例 3	34.2	65.8	36.0	64.0	×	26.8	73.2	25.5	74.5	×	×	×	×	×	×	×	×	
比较例 4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	

[0168] (内层密合性的评价方法:常态密合性)

[0169] 作为内层密合性的评价之一,基于JIS C6481:1996,进行常态剥离试验。在实施例和比较例的铜箔的非粗化面即S面,重叠两张作为树脂制基材的低介电聚苯醚系树脂膜

(Panasonic株式会社制的多层基板材料MEGTRON7,厚度60 μm)来进行贴合,制作出覆铜层叠板。需要说明的是,对于实施例1~5和比较例1~3,在树脂膜的粘贴前不进行整面研磨、微蚀刻处理而制作出覆铜层叠板。对于比较例4,在进行微蚀刻处理后制作出覆铜层叠板。

[0170] 在对该覆铜层叠板进行氯化铜蚀刻后去除遮蔽胶带,制作出具有宽度10mm的电路布线的电路布线板。在室温环境中,使用株式会社东洋精机制作所制的Tensilon试验机,在从树脂制基材起90度方向以50mm/分钟的速度剥离该电路布线板的电路布线部分(铜箔部分),测定了剥离强度作为常态剥离强度。将结果示于表1。

[0171] 在表1中,在常态剥离强度为0.62N/mm以上的情况下,判定为常态密合性优异,用○标记表示,在常态剥离强度小于0.62N/mm的情况下,判定为常态密合性不充分,用×标记表示。

[0172] (内层密合性的评价方法:耐热密合性)

[0173] 作为内层密合性的评价之一,基于JIS C6481:1996,进行耐热剥离试验。与常态剥离试验的情况同样地制作电路布线板,在300℃的加热大气烘箱加热1小时后,自然空冷至常温。之后,与常态剥离试验的情况同样地进行剥离试验,测定出剥离强度作为耐热剥离强度。将结果示于表1。

[0174] 在表1中,在耐热剥离强度为0.55N/mm以上的情况下,判定为耐热密合性优异,用○标记表示,在耐热剥离强度小于0.55N/mm的情况下,判定为耐热密合性不充分,用×标记表示。

[0175] (内层密合性的评价方法:耐盐酸密合性)

[0176] 作为内层密合性的评价之一,基于JIS C6481:1996,进行耐盐酸剥离试验。与常态剥离试验的情况同样地制作电路布线板,在液体温度25℃、浓度12质量%的盐酸中浸渍30分钟。之后,在仔细水洗后,与常态剥离试验的情况同样地进行剥离试验,测定出剥离强度作为耐盐酸剥离强度。将结果示于表1。

[0177] 在表1中,在耐盐酸剥离强度为0.55N/mm以上的情况下,判定为耐盐酸密合性优异,用○标记表示,在耐盐酸剥离强度小于0.55N/mm的情况下,判定为耐盐酸密合性不充分,用×标记表示。

[0178] (传输特性的评价方法)

[0179] 使用实施例以及比较例的铜箔和作为树脂制基材的低介电聚苯醚系树脂膜(Panasonic株式会社制的多层基板材料MEGTRON7,厚度60 μm),制作出图3所示的截面结构的形成有带线路的布线板,评价传输特性。形成于布线板的带线路的电路宽度设为140 μm ,电路长度设为310mm。

[0180] 详细而言,在铜箔22的两面上配置树脂层30、30,并且在树脂层30、30上分别层叠铜箔21、23,制作出布线板。树脂层30、30均由重叠的两层的低介电聚苯醚系树脂膜构成。此外,铜箔21、23均将粗化面朝向树脂层30侧配置。

[0181] 对于比较例4,首先在使用比较例3的铜箔通过氯化铜蚀刻形成电路后进行微蚀刻处理,之后贴合外层覆铜层叠板。

[0182] 需要说明的是,非粗化面侧所露出的微带线路有时也用于传输特性的评价,但无法正确地测定非粗化面侧对传输特性造成的影响,因此,作为本发明那样的多层印制电路板用的铜箔的评价是不合适的,以本例那样的带线路的评价合适的。

[0183] 向形成于该布线板的铜箔22的电路使用Keysight Technologies社制的网络分析器(network analyzer)N5291A来传输高频信号,测定出传输损失。铜箔21、23接地。特性阻抗为50 Ω 。传输损失的测定值的绝对值越小,传输损失越少,即意味着高频信号能良好地传输。将结果示于表1。

[0184] 在表1中,在测定出的28GHz的传输损失的绝对值小于11dB/310mm的情况下,判定为传输损失小,用○标记表示,在为11dB/310mm以上且小于15dB/310mm的情况下,判定为传输损失稍大,用×标记表示,在为15dB/310mm以上的情况下,判定为传输损失大,用××标记表示。

[0185] 根据表1可知,实施例1~5的铜箔是满足条件A、B的铜箔,常态密合性、耐热密合性、耐盐酸密合性以及传输特性全部优异。

[0186] 与此相对,比较例1~3的铜箔是在非粗化面具备以往的防锈层的铜箔,确认了:不满足条件A、B和常态密合性优异,但耐热密合性、耐盐酸密合性以及传输特性差。比较例4的铜箔进行了微蚀刻处理,因此确认了:常态密合性、耐热密合性以及耐盐酸密合性优异,但传输特性差得显著。

[0187] 附图标记说明

[0188] 1 铜箔主体

[0189] 1a 粗化面

[0190] 1b 非粗化面

[0191] 10 防锈层

[0192] 11 金属锌层

[0193] 12 锌氧化物层

[0194] 13 锌氢氧化物层

[0195] 14 铬酸盐层

[0196] 21 铜箔

[0197] 22 铜箔

[0198] 23 铜箔

[0199] 30 树脂层。

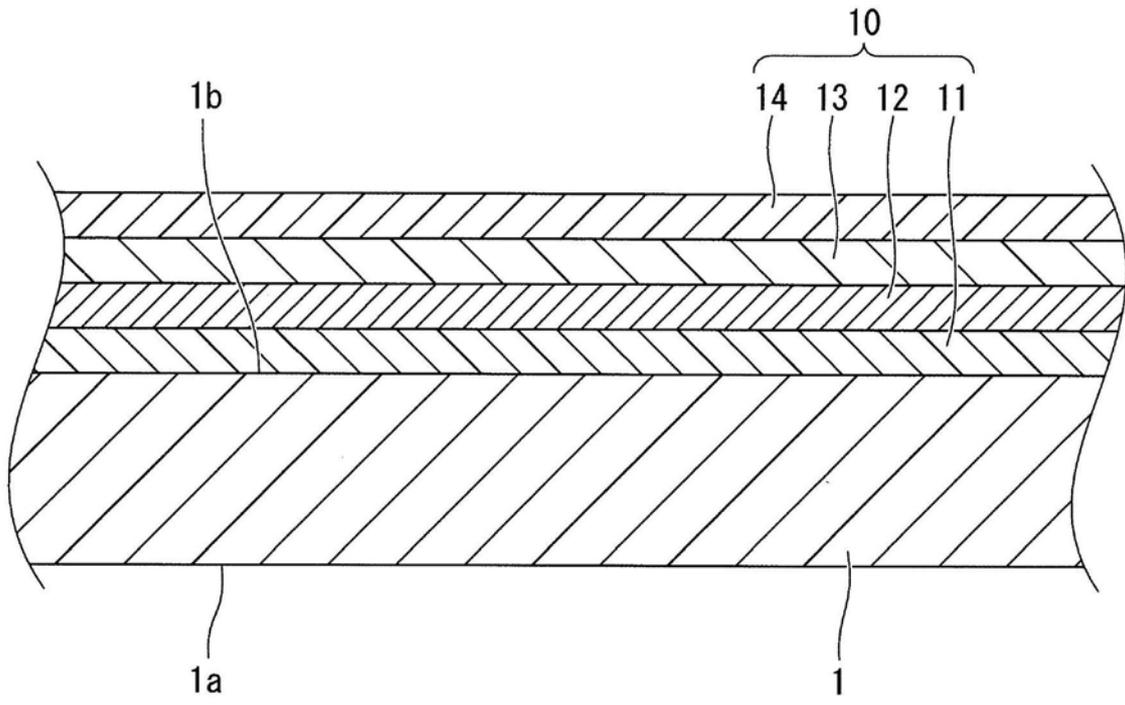


图1

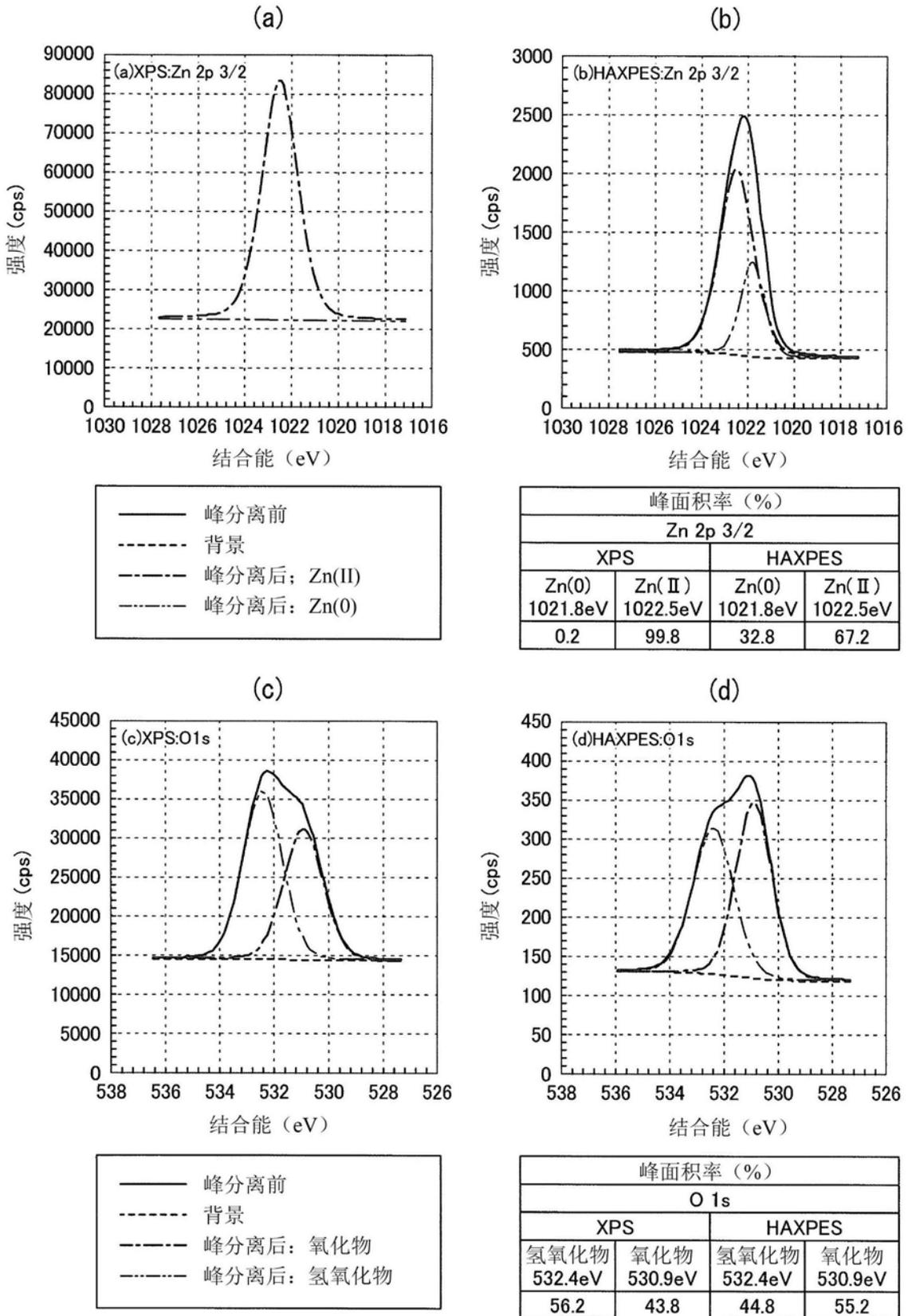


图2

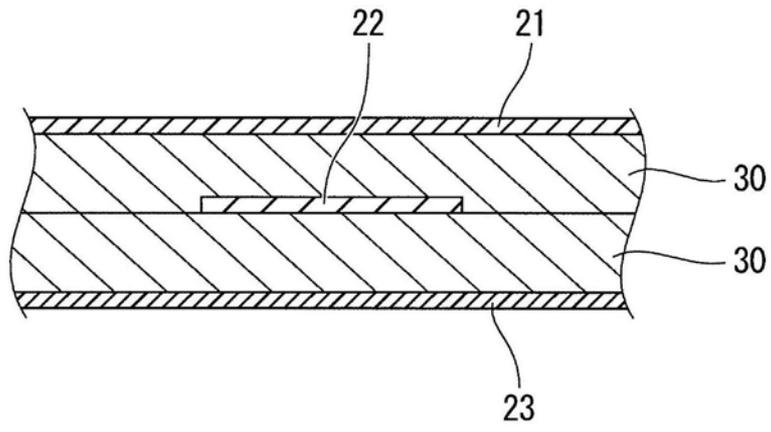


图3