

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-187913

(P2005-187913A)

(43) 公開日 平成17年7月14日(2005.7.14)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C25D 7/06	C25D 7/06 A	4K024
C25D 5/10	C25D 5/10	5E321
G09F 9/00	G09F 9/00 309A	5G435
H05K 9/00	H05K 9/00 W	

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2003-433053 (P2003-433053)	(71) 出願人	000006183 三井金属鉱業株式会社 東京都品川区大崎1丁目11番1号
(22) 出願日	平成15年12月26日(2003.12.26)	(74) 代理人	100124327 弁理士 吉村 勝博
		(72) 発明者	樋口 勉 埼玉県上尾市原市1333-2 三井金属 鉱業株式会社総合研究所内
		Fターム(参考)	4K024 AA05 AA09 AA19 AA20 AB04 AB13 BA09 BB09 BC02 CA01 CA02 CA03 CA04 CA06 DB04 DB10 GA16 5E321 BB23 BB41 GG05 5G435 AA06 BB06 GG33 HH18

(54) 【発明の名称】 褐色化表面処理銅箔及びその製造方法並びにその褐色化表面処理銅箔を用いたプラズマディスプレイの前面パネル用の電磁波遮蔽導電性メッシュ

(57) 【要約】

【課題】粉落ちの無い、均一な色調の褐色化処理層を備え、且つ、エッチング加工が可能が更に容易となるようにエッチング阻害要因となる異種金属を含まない表面処理銅箔を提供する。

【解決手段】多段階に行う銅メッキにより形成された褐色化処理面を備える銅箔であって、当該褐色化処理面の断面高さが150nm以下である記載の褐色化表面処理銅箔を用いる。また、その褐色化処理面は、L a b表色系におけるa値が4.0以下等の特徴を備えるものである。この表面処理銅箔は、基本的に、工程a(基礎メッキ処理工程)、工程b(追加メッキ処理工程)、工程c.(被覆メッキ処理工程)、工程d(仕上げメッキ処理工程)、工程e(洗浄・乾燥工程)を経て製造される。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

多段階に行う銅メッキにより形成された褐色化処理面を備える銅箔であって、

当該褐色化処理面の断面高さが 150 nm 以下である請求項 1 に記載の褐色化表面処理銅箔。

【請求項 2】

前記褐色化処理面は、L a b 表色系における a 値が 4.0 以下である請求項 1 に記載の褐色化表面処理銅箔。

【請求項 3】

前記褐色化処理面に防錆処理層を備えるものである請求項 1 又は請求項 2 に記載の褐色化表面処理銅箔。 10

【請求項 4】

前記褐色化処理面は、電解銅箔の光沢面若しくは圧延銅箔の表面に当該褐色化処理面を形成したものであり、且つ、光沢度 [Gs (60°)] が 10 以下である請求項 1 ~ 請求項 3 のいずれかに記載の褐色化表面処理銅箔。

【請求項 5】

前記褐色化処理面は、電解銅箔の粗面に当該褐色化処理面を形成したものであり、且つ、光沢度 [Gs (60°)] が 3 以下である請求項 1 ~ 請求項 3 のいずれかに記載の褐色化表面処理銅箔。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 請求項 5 のいずれかに記載の褐色化表面処理銅箔の製造方法であって、以下の工程 a ~ 工程 e の各工程を備えることを特徴とした褐色化表面処理銅箔の製造方法。 20

工程 a : 硫酸銅系メッキ溶液をヤケメッキ条件で用いて、銅箔の表面を褐色にするための最初のメッキ処理（以下、「基礎メッキ処理」と称する。）を施す基礎メッキ処理工程。

工程 b : 基礎メッキ処理された銅箔の表面に、硫酸銅系メッキ溶液をヤケメッキ条件で用いて 1 回以上の追加のメッキ処理を施す追加メッキ処理工程。

工程 c : 工程 a 及び工程 b によりヤケメッキを施した銅箔面に、硫酸銅系メッキ溶液を用いて平滑メッキ条件でメッキ処理を行う被覆メッキ処理工程。

工程 d : 工程 c が終了し平滑メッキ処理のなされた表面に、硫酸銅系メッキ溶液をヤケメッキ条件で用いて、銅箔表面を褐色に仕上げるためのメッキ処理（以下、「仕上げメッキ処理」と称する。）を施す仕上げメッキ処理工程。 30

工程 e : 上述の各工程の終了後、水洗、乾燥し、褐色化表面処理銅箔とする洗浄・乾燥工程。

【請求項 7】

請求項 3 ~ 請求項 5 のいずれかに記載の褐色化表面処理銅箔の製造方法であって、以下の工程 a ~ 工程 f の各工程を備えることを特徴とした褐色化表面処理銅箔の製造方法。

工程 a : 硫酸銅系メッキ溶液をヤケメッキ条件で用いて、銅箔の表面を褐色にするための最初のメッキ処理（以下、「基礎メッキ処理」と称する。）を施す基礎メッキ処理工程。 40

工程 b : 基礎メッキ処理された銅箔の表面に、硫酸銅系メッキ溶液をヤケメッキ条件で用いて 1 回以上の追加のメッキ処理を施す追加メッキ処理工程。

工程 c : 工程 a 及び工程 b によりヤケメッキを施した銅箔面に、硫酸銅系メッキ溶液を用いて平滑メッキ条件でメッキ処理を行う被覆メッキ処理工程。

工程 d : 工程 c が終了し平滑メッキ処理のなされた表面に、硫酸銅系メッキ溶液をヤケメッキ条件で用いて、銅箔表面を褐色に仕上げるためのメッキ処理（以下、「仕上げメッキ処理」と称する。）を施す仕上げメッキ処理工程。

工程 e : 以上の工程により褐色化処理の終了した銅箔の表面に防錆処理を施す防錆処理工程。

工程 f : 上述の各工程の終了後、水洗、乾燥し、褐色化表面処理銅箔とする洗浄・乾 50

燥工程。

【請求項 8】

工程 a においてヤケメッキを行う際に採用する電流密度 (I a) に対し、工程 b でヤケメッキを行う際に採用する電流密度 (I b) は、 I a の 50 % 以下の電流密度である請求項 6 又は請求項 7 に記載の褐色化表面処理銅箔の製造方法。

【請求項 9】

工程 d においてヤケメッキを行う際に用いる銅メッキ溶液は、銅濃度が 5 ~ 15 g / l、フリー硫酸 40 ~ 100 g / l、9 - フェニルアクリジン 50 ~ 300 mg / l、塩素濃度 20 ppm ~ 32 ppm である請求項 6 ~ 請求項 8 のいずれかに記載の褐色化表面処理銅箔の製造方法。

10

【請求項 10】

請求項 1 ~ 請求項 5 のいずれかに記載の褐色化表面処理銅箔を用いたプラズマディスプレイの前面パネル用の電磁波遮蔽導電性メッシュ

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

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

【背景技術】

20

【0002】

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

【0003】

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

30

【0004】

いずれの方法で導電性メッシュが製造されるにせよ、導電性メッシュ自体は前面パネルの中に組み込まれ、前面ガラスを通して表面から視認できるものであるため、その導電性メッシュに加工される表面処理銅箔の片面は、茶褐色から黒色の暗色状態に処理され透過光の輝度を引き立たせるようにする。従来から、この処理には多層プリント配線板の技術である、内層回路と樹脂層との接着性向上のために行う黒化処理、ニッケル若しくはコバルト等の異種金属を用いた表面処理に転用されてきた。

40

【0005】

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

【特許文献 1】特開平 11 - 186785 号公報

【特許文献 2】特開 2000 - 31588 公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

50

【0006】

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

【0007】

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

10

【0008】

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

【0009】

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

20

【0010】

従って、現在市場に流通しているコバルトの黒色系メッキ被膜を備えた銅箔には、銅のエッチャントを用いてのコバルト層のエッチング加工が困難であるという問題が生じ、異種金属を減量して茶褐色の色調のものとすることを試みてきた。

【0011】

確かに、低価格という条件を満たし、且つ、エッチングが容易と言うことを考えれば、表面処理銅箔の表面を黒色化しないで、コバルト等の付着量を減らして茶褐色の状態市場供給する事が今後予測されることとなる。ところが、やはりコバルトやニッケル等の異種金属を用いることに何ら代わりはなく、エッチング廃液処理の負荷も大きく、エッチング阻害要因となる異種金属を含まない銅箔とのエッチング性能の差を完全に無くすることは不可能である。

30

【0012】

しかも、従来茶褐色の表面を持つ表面処理銅箔の欠点は、その茶褐色面の色が均一ではなく、全面にムラが生じたものであった。即ち、同一面内における茶褐色処理の均一化が出来ていないのであり、厳密に言えば、その茶褐色面からエッチング加工をしようとしたときには、エッチングして得られるメッシュの断面形状のバラツキを生じる原因となっていたのである。しかも、その茶褐色面は、艶消し状態であり、その表面を軽く摩擦するだけで、損傷を受けやすいものであった。

40

【0013】

そのため、市場では、均一な茶褐色を持つ茶褐色化処理層を備え、且つ、エッチング加工可能が更に容易となるようにエッチング阻害要因となる異種金属を含まないプラズマディスプレイパネルの電磁波遮蔽メッシュ用の表面処理銅箔が望まれてきたのである。

【課題を解決するための手段】

【0014】

そこで、本件発明者等は、鋭意研究の結果、以下に示すような製造方法で表面処理銅箔を製造すると、従来に無い、エッチング阻害要因となる異種金属を含まない表面処理銅箔を得ることが出来ることに想到したのである。

50

【0015】

< 褐色化表面処理銅箔 >

以下に述べる褐色化表面処理銅箔は、後述する製造方法のように、多段階に行う銅メッキにより形成された褐色化処理面を備える銅箔である。本件発明において、「多段階に行う銅メッキ」とは、一回のメッキ処理操作により形成するのではなく、2回以上の複数回のメッキ処理操作を採用した銅メッキ処理のことである。ここで、下地の銅箔には、電解銅箔若しくは圧延銅箔のいずれをも用いることが可能である。そして、電解銅箔を用いた場合には、その光沢面又は粗面のいずれをも選択的に使用することが可能となる。

【0016】

本件発明に係る表面処理銅箔の持つ第1の特色は、その褐色化処理面の表面形状が極めて粗いものではなく、当該褐色化処理面の持つ断面高さが150nm以下であることが第1の特徴である。即ち、極めて滑らかで光沢を持つ褐色化処理面ということが出来る。但し、誤解を招かないために明記しておくが、通常の製造工程の範囲内におけるバラツキが存在するのは当然であり、必ずしも全ての位置での断面高さが150nm以下である必要はなく、製造工程のバラツキを反映した程度で150nmを超える断面高さが存在する場合があるのは当然である。本件発明に係る表面処理銅箔1の褐色化処理面2の断面高さを測定するために、FIB分析装置を用いて断面観察したFIB観察像を図1に示す。この図1には、電解銅箔の光沢面に褐色化処理面を形成したものを示している。なお、このFIB観察像は、被観察面に対して60°の角度を持った方向から観察したものである。

10

【0017】

この図1から分かるように、褐色化処理面の断面は一定の凹凸が存在することが明らかであり、このような凹凸をモニターする場合、触針式の表面粗さ計を用いるのが一般的である。ところが、図1のスケールから分かるように、表面粗さ計では正確な粗さ測定が不可能なレベルの凹凸であると考えられる。そこで、本件発明では、表面粗さ計で測ったときのRmaxに対応する値として、FIB観察像の視野の中の山部と谷部との最大差を「断面高さ」としているのである。この図1の中に「d」で示す箇所が、図1の断面高さとなり、約80nmと判断できるのである。しかも、図1において、褐色化処理面2は、極めて均一な厚さで銅箔表面の形状に沿って形成されており、下地の銅箔表面と完全に密着した状態を維持しており、褐色化処理面2が浮き上がる等の不具合箇所は見あたらず、粉落ちを予感させる箇所は見られないのである。

20

30

【0018】

これに対し、従来 of 褐色化処理面を備える銅箔の褐色化処理面を、上述したと同様に断面からFIB分析すると、図2に示すような結果となる。即ち、褐色化処理面を構成する形状が樹枝状に成長し、下地の銅箔からかなり突出した状態となっていることが分かるのである。従って、このときの断面高さ(d)を測定すると約180nmとなり、かなり荒れた表面になっていることが理解できるのである。しかも、このような、樹枝形状を持つ褐色化処理面は、その樹枝状部が折れ易く損傷を受けやすい表面であると言え、しかも、折れた断片が脱落すれば粉落ちが発生するのも当然であり、褐色化処理表面から目視で見るとき色ムラを引き起こす原因となっていると考えられるのである。

【0019】

以上に述べてきた本件発明に係る表面処理銅箔は、図1のFIB断面観察像から見ても極めて滑らかな表面を持っていることが理解できる。ところが、光沢のある褐色化処理ではあるが、褐色化処理表面が受けた光を乱反射する程の光沢を有するわけではなく、電解銅箔の光沢面及び圧延銅箔の表面に褐色化処理を施した場合でも、Lab表色系におけるa値が4.0以下となるのである。ここで、4.0以下と記載しているように、光沢として負の値を示す艶消し状態をも含むものである。このような艶消し状態の褐色化処理面は、電解銅箔の粗面に褐色化処理を施した場合に形成されやすいものである。

40

【0020】

褐色化処理面の表面が艶消し状態であるか否かは、Lab表色系よりも光沢度を用いて表すことの方が好ましい。しかしながら、本件発明に係る褐色化処理面の光沢度は、褐色

50

化処理面を形成する下地の種類に応じて分類すべきである。一つは、前記褐色化処理面は、電解銅箔の光沢面若しくは圧延銅箔の表面に当該褐色化処理面を形成したものである場合には、光沢度 [Gs (60°)] が 10 以下であることが好ましいのである。光沢度が 10 以上となると、所謂黒光りする状態となり金属光沢が目立つようになるのである。

【0021】

そして、電解銅箔の粗面のように凹凸のある下地を選択した場合の当該褐色化処理面は、光沢度 [Gs (60°)] が 3 以下である事が望ましいのである。光沢度が 3 以上となると、褐色化処理面を構成するヤケメッキとの関係で、粉落ちしやすい表面となっている可能性が高くなるのである。

【0022】

また、前記褐色化処理面に防錆処理層を備えるものとする事も好ましい。本件発明に係る表面処理銅箔の長期保存性を確保できるからである。この防錆処理層には、褐色化処理層の変色を引き起こすことなく、しかも、銅エッチング液により容易に溶解可能なものであれば、亜鉛、真鍮等の無機防錆、ベンゾトリアゾール、イミダゾール等の有機防錆等のいずれをも用いることが可能である。

【0023】

<褐色化処理面を備える表面処理銅箔の製造方法>

(褐色化処理面を備える表面処理銅箔の製造方法 1)

本件発明における黒色化処理面を備える表面処理銅箔の基本的製造方法は、以下の工程 a ~ 工程 e の各工程を備えるのである。そして、褐色化処理面を形成する銅メッキを 1 回のメッキ操作で形成するのではなく、複数回のメッキ工程に分け、多段的に銅メッキを行う点に特徴を持つのである。以下、工程ごとに説明する。

【0024】

工程 a : 硫酸銅系メッキ溶液をヤケメッキ条件で用いて、銅箔の表面を褐色にするための最初のメッキ処理 (以下、「基礎メッキ処理」と称する。) であり、本件発明において基礎メッキ処理工程と称する。

【0025】

ここで、基礎メッキ工程で被メッキ対象となる銅箔は、粗化処理を行っていても、粗化処理のないものでも構わないのである。この粗化処理とは張り合わせる基材等との良好な密着性を得るために施されるものであり、微細な銅粒を付着させるか、黒色に見える銅酸化物を付着させられる等の方法により意図的に粗化させたものである。

【0026】

この基礎メッキ工程では、いわゆる銅のヤケメッキ条件でメッキ処理を行うのである。但し、この基礎メッキ工程で行うヤケメッキは、ある程度の凹凸を銅箔表面に形成するための核を形成する為のものであり、走査型電子顕微鏡で基礎メッキ工程後の銅箔表面を観察しても、明確に粗化されたような状態には見えないのである。

【0027】

従って、この基礎メッキ工程で電着するヤケメッキ量は、完全に平滑且つ平坦な平面へメッキ処理したとしたときの換算厚さ (以下、単に「換算厚さ」と称する。) として、 $300 \text{ mg/m}^2 \sim 600 \text{ mg/m}^2$ 程度の電着量とすべきである。 300 mg/m^2 未満の場合には、十分な粗化するための核が形成されたとは言えず、後述する追加メッキ処理を行っても良好な褐色化処理面を形成し得ないのである。一方、 600 mg/m^2 を超えた場合には、後述する追加メッキ処理を施すと粗化処理が進行しすぎて、粉落ちしやすい褐色化処理表面が形成されるのである。

【0028】

ここでのヤケメッキの条件は、特に限定されるものではなく、生産ラインの特質を考慮して定められるものである。例えば、硫酸銅系溶液を用いるのであれば、濃度が銅 5 ~ 20 g/l、硫酸 50 ~ 200 g/l、その他必要に応じた添加剤 (- ナフトキノリン、デキストリン、ニカワ、チオ尿素等)、液温 15 ~ 40、電流密度 10 ~ 50 A/dm² の条件とする等である。

10

20

30

40

50

【0029】

工程 b : この工程は、基礎メッキ処理された銅箔の表面に、硫酸銅系メッキ溶液をヤケメッキ条件で用いて1回以上の追加のメッキ処理を施す追加メッキ処理工程である。この追加メッキ処理工程におけるヤケメッキ条件は、工程 a . と同様の条件を採用しても差し支えないが、工程 a . で銅箔の表面に凹凸を形成することとなる核が存在しているため、電流密度を工程 a . の場合の半分以下にすることで、下地の核に対する電流集中を防止して無用な異常析出を防止することが好ましいのである。即ち、工程 a においてヤケメッキを行う際に採用する電流密度 (I_a) に対し、工程 b でヤケメッキを行う際に採用する電流密度 (I_b) は、 I_a の 50 % 以下の電流密度とするのである。

【0030】

ここで、「1回以上の追加のメッキ処理」としているように、2回以上の複数回のメッキ処理を行うことも可能である。但し、このときの基礎メッキ処理と追加メッキ処理とにより形成されるメッキ処理面は、目に見えて粗化した凹凸状態を形成するのではなく、被メッキ処理表面を均一に被覆し、ある程度軽度の粗化状態を作り出すことが出来ればよいのである。従って、軽度の粗化状態を作り出すために、基礎メッキ工程と追加メッキ工程とのトータル電流及びトータル電解時間を制御することが必要となる点に留意すべきである。

【0031】

上述した基礎メッキ工程でのメッキ量を基準に、追加メッキ工程での適正な電着量は、換算厚さとして、 $50 \text{ mg} / \text{m}^2 \sim 300 \text{ mg} / \text{m}^2$ 程度の電着量とすべきである。 $50 \text{ mg} / \text{m}^2$ 未満の場合には、工程 a で核形成した表面に適正な凹凸形状を付与し得ず、良好な褐色化処理面が得られないのである。一方、 $300 \text{ mg} / \text{m}^2$ を超えた場合には工程 a で形成した核成長が過剰になりすぎて粉落ちしやすい褐色化処理面が形成されるのである。

【0032】

工程 c : この工程は、工程 a 及び工程 b によりヤケメッキを施した銅箔面に、銅メッキ溶液を用いて平滑メッキ条件でメッキ処理を行う被覆メッキ処理工程である。被覆メッキ工程は、工程 a 及び工程 b で粗化処理した表面を滑らかにするためのメッキ処理であり、ヤケメッキした表面を被覆するように銅を均一析出させるための工程である。従って、ここでは、銅の平滑メッキ可能な銅電解液の全てを使用することが可能である。この平滑メッキ条件は、特に限定されるものではなく、生産ラインの特質を考慮して定められるものである。例えば、硫酸銅系溶液を用いるのであれば、濃度が銅 $50 \sim 80 \text{ g} / \text{l}$ 、硫酸 $50 \sim 150 \text{ g} / \text{l}$ 、液温 $40 \sim 50$ 、電流密度 $10 \sim 50 \text{ A} / \text{dm}^2$ の条件とする等である。

【0033】

但し、電解時間は、ヤケメッキにより粗化した形状が平滑になり過ぎないように、完全に平滑且つ平坦な平面へメッキ処理したとしたときの換算厚さとして、 $5 \text{ g} / \text{m}^2 \sim 10 \text{ g} / \text{m}^2$ 程度の電着量とすべきである。 $5 \text{ g} / \text{m}^2$ 未満の場合には、工程 a 及び工程 b で粗化処理した表面を滑らかにする効果が得られないのである。一方、 $10 \text{ g} / \text{m}^2$ を超えた場合には工程 a 及び工程 b で粗化処理した表面が滑らかになり過ぎて褐色化処理表面の色が金属光沢を増すのである。

【0034】

工程 d : この工程は、工程 c が終了し平滑メッキ処理のなされた表面に、銅メッキ溶液をヤケメッキ条件で用いて、銅箔表面を褐色に仕上げるためのメッキ処理 (以下、「仕上げメッキ処理」と称する。) を施す仕上げメッキ処理工程である。この工程における、ヤケメッキと、前述の基礎メッキ工程及び追加メッキ工程との違いは、この工程では粗化処理を極めて微細な銅粒 (以下、「極微細銅粒」と称する。) を用いて行うのである。

【0035】

この極微細銅粒の形成には、一般に砒素を含んだ銅電解液が用いられる。係る場合の電解条件の一例を挙げれば、硫酸銅系溶液であって、濃度が銅 $10 \text{ g} / \text{l}$ 、硫酸 $100 \text{ g} /$

10

20

30

40

50

1、砒素 1.5 g/l、液温 38、電流密度 30 A/dm² とする等であった。しかしながら、本件発明では、近年の環境問題の盛り上がりより、人体に影響を与える可能性がより低い添加剤として、砒素に代え、9-フェニルアクリジンを追加した銅電解液を用いることとした。9-フェニルアクリジンは、銅電解の場合において、砒素の果たす役割と同様の役割を果たし、析出する微細銅粒の整粒効果と、均一電着を可能とするものである。即ち、9-フェニルアクリジンを添加した極微細銅粒を形成するための銅電解液としては、濃度が銅 5~15 g/l、フリー硫酸 40~100 g/l、9-フェニルアクリジン 50~300 mg/l、塩素濃度 20 ppm~32 ppm、液温 30~40、電流密度 20~40 A/dm² が極めて安定した電解操業を可能とするものの出来る範囲となる。より好ましくは、銅 10~15 g/l、フリー硫酸 40~70 g/l、9-フェニルアクリジン 100~200 mg/l、塩素濃度 25 ppm~30 ppm、液温 30~40、電流密度 20~40 A/dm² の範囲である。この範囲が最も操業安定性及びメッキ液として溶液安定性に優れ、本件発明に係る表面処理銅箔の生産歩留まりが高くなるのである。

10

20

30

40

50

【0036】

工程 e： この工程は、上述の各工程の終了後、水洗、乾燥し、褐色化表面処理銅箔とする洗浄・乾燥工程である。水洗及び乾燥は、定法に従って行えば良く、特殊な条件はない。但し、ここで言う水洗は、単に最終水洗を意味するものであり、各工程間では前工程の溶液を後工程に持ち込まないように、常識的な範囲で考えられる水洗は適宜設けていることを明記しておく。

【0037】

(褐色化処理面を備える表面処理銅箔の製造方法 2)

この製造方法は、以下に示す工程 a~工程 f の各工程を備えた褐色化表面処理銅箔の製造方法である。

【0038】

工程 a： 硫酸銅系メッキ溶液をヤケメッキ条件で用いて、銅箔の表面を褐色にするための最初のメッキ処理(以下、「基礎メッキ処理」と称する。)を施す基礎メッキ処理工程。

工程 b： 基礎メッキ処理された銅箔の表面に、硫酸銅系メッキ溶液をヤケメッキ条件で用いて 1 回以上の追加のメッキ処理を施す追加メッキ処理工程。

工程 c： 工程 a 及び工程 b によりヤケメッキを施した銅箔面に、硫酸銅系メッキ溶液を用いて平滑メッキ条件でメッキ処理を行う被覆メッキ処理工程。

工程 d： 工程 c が終了し平滑メッキ処理のなされた表面に、硫酸銅系メッキ溶液をヤケメッキ条件で用いて、銅箔表面を褐色に仕上げるためのメッキ処理(以下、「仕上げメッキ処理」と称する。)を施す仕上げメッキ処理工程。

工程 e： 以上の工程により褐色化処理の終了した銅箔の表面に防錆処理を施す防錆処理工程。

工程 f： 上述の各工程の終了後、水洗、乾燥し、褐色化表面処理銅箔とする洗浄・乾燥工程。

【0039】

以上の工程から明らかなように、製造方法 1 に防錆処理工程が加わった工程である。従って、重複した説明を避けるため、防錆処理工程に関してのみ説明する。

【0040】

防錆処理工程では、褐色化処理面の変色きたさず、銅エッチング液でのエッチング除去が容易で、同時に表面処理銅箔の表面が酸化腐食することを防止する処理を行うのである。この防錆処理に用いる方法は、ベンゾトリアゾール、イミダゾール等を用いる有機防錆、若しくは亜鉛、クロメート、亜鉛合金等を用いる無機防錆のいずれを採用しても問題はない。表面処理銅箔の使用目的に合わせた防錆を選択すればよい。有機防錆の場合は、有機防錆剤を浸漬塗布、シャワーリング塗布、電着法等の手法を採用することが可能となる。無機防錆の場合は、電解で防錆元素を表面処理銅箔の表面上に析出させる方法、その他

いわゆる置換析出法等を用いることが可能である。例えば、亜鉛防錆処理を行うとして、ピロリン酸亜鉛メッキ浴、シアン化亜鉛メッキ浴、硫酸亜鉛メッキ浴等を用いることが可能である。例えば、ピロリン酸亜鉛メッキ浴であれば、濃度が亜鉛5～30g/l、ピロリン酸カリウム50～500g/l、液温20～50、pH9～12、電流密度0.3～1.0A/dm²の条件とする等である。

【0041】

また、本件発明に係る表面処理銅箔の褐色化処理面の色調に影響を与えない無機防錆として亜鉛-ニッケル合金メッキ液又は亜鉛-コバルト合金メッキ液を用いてメッキ処理するものが好ましい。最初に、亜鉛-ニッケル合金メッキに関して説明する。ここで用いる亜鉛-ニッケル合金メッキ液に特に限定はないが、一例を挙げれば、硫酸ニッケルを用い

10

【0042】

次に、亜鉛-コバルト合金メッキに関して説明する。ここで用いる亜鉛-コバルト合金メッキ液に特に限定はないが、一例を挙げれば、硫酸コバルトを用いコバルト濃度が1～2.5g/l、ピロリン酸亜鉛を用いて亜鉛濃度が0.1～1g/l、ピロリン酸カリウム50～500g/l、液温20～50、pH8～11、電流密度0.3～1.0A/dm²の条件等を採用するのである。この亜鉛-コバルト合金メッキと後述するクロメート処理とを組み合わせた防錆処理層は、特に優れた耐蝕性能を示すのである。

20

【0043】

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

【発明の効果】

30

【0044】

以上に述べてきた本件発明に係る褐色化処理面を備えた表面処理銅箔は、褐色化処理面からの粉落ちがなく、しかも、極めて均一で色ムラの無い良好な褐色しており、その褐色化処理層は通常の銅エッチングプロセスでエッチング除去が可能である。よって、プリント配線板を製造するプロセスを使用して、容易に任意の形状に加工することが可能である。これらのことを考えると、プラズマディスプレイパネルの前面パネルに組み込まれる電磁波遮蔽導電性メッシュの用途に最適なものと言えるのである。

【0045】

また、本件発明に係る表面処理銅箔の製造方法は、従来にない多段の銅ヤケメッキ方法を採用することで、銅箔の表面に効率よく褐色化処理面を形成することが可能となり、褐色化処理面を備えた表面処理銅箔の色調のバラツキを極めて小さなものとすることが出来たのである。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0046】

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

【実施例1】

【0047】

本実施形態では、粗化処理を施していない電解銅箔を用い、その光沢面に褐色化処理を行い表面処理銅箔を製造し、電磁波遮蔽導電性メッシュ形状をエッチング法で試験的に製

50

造しエッチング性能を確認した。

【0048】

本実施形態では、硫酸銅溶液を電解することにより得られた公称厚さ10 μ mのペリーロプロファイル銅箔を用いた。そして、その電解銅箔を、硫酸濃度150g/l、液温30の希硫酸溶液を用いて、この溶液に30秒浸漬して、表面の清浄化を行った。以下、工程ごとに説明することとする。

【0049】

<表面処理銅箔の製造>

工程 a : ここでは、粗化処理を行っていない上記ペリーロプロファイル銅箔の光沢面 ($R_a = 0.22\mu\text{m}$ 、 $R_z = 1.54\mu\text{m}$) に対して、硫酸銅系メッキ溶液をヤケメッキ条件で用いて、銅箔の表面を褐色にするための基礎メッキ処理を行った。 10

【0050】

このときに用いた基礎メッキ処理条件は、硫酸銅溶液であって、銅濃度18g/l、フリー硫酸濃度100g/l、液温25、電流密度 (I_a) 10A/dm² のヤケメッキ条件で電解することにより行った。その結果、この基礎メッキ工程で行ったヤケメッキは、ある程度の凹凸を銅箔表面に形成するための核を形成したのみであり、換算厚さ300mg/m² の電着量であった。

【0051】

工程 b : この追加メッキ処理工程では、基礎メッキ処理された銅箔の表面に、硫酸銅系メッキ溶液をヤケメッキ条件で用いて1回のメッキ処理を施した。このときの追加メッキ処理条件は、工程 a . と同様の濃度及び液温の硫酸銅溶液を用いたが、ヤケメッキを行う際に採用する電流密度 (I_b) を I_a の15%の電流密度となる1.5A/dm² として、工程 a . で銅箔の表面に形成した核に対する電流集中を防止して無用な異常析出を防止した。この追加メッキ工程での電着量は、換算厚さとして50mg/m² の電着量とした。 20

【0052】

工程 c : この被覆メッキ処理工程では、工程 a 及び工程 b によりヤケメッキを施した銅箔面に、銅メッキ溶液を用いて平滑メッキ条件でメッキ処理を行った。この被覆メッキ工程では、硫酸銅溶液であって、銅濃度65g/l、フリー硫酸濃度150g/l、液温45、電流密度15A/dm² の平滑メッキ条件で電解した。このようにして、工程 a 及び工程 b で粗化処理した表面を滑らかにした。このときの平滑メッキの換算厚さは4g/m² であった。 30

【0053】

工程 d : この仕上げメッキ処理工程では、工程 c が終了し平滑メッキ処理のなされた表面に、銅メッキ溶液をヤケメッキ条件で用いて、銅箔表面を褐色に仕上げるためのメッキ処理を施し、極微細銅粒を付着形成したのである。

【0054】

この極微細銅粒の形成には、9-フェニルアクリジンを追加した以下の硫酸銅溶液を用いたのである。この銅電解液及び電解条件としては、銅濃度が13g/l、フリー硫酸50g/l、9-フェニルアクリジン150mg/l、塩素濃度28ppm、液温35とし、電流密度24A/dm² を用いた。そして、この仕上げメッキ処理工程での電着量は、換算厚さとして300mg/m² の電着量とした。 40

【0055】

工程 e : この洗浄・乾燥工程では、上述の工程 d . の終了後、十分に純水をシャワーリングして洗浄し、電熱器より雰囲気温度を150とした乾燥炉内に4秒間滞留させ、水分をとばし、非常に良好な色調の褐色化処理面を備えた表面処理銅箔を得たのである。なお、ここで言う水洗に限らず、各工程間では前工程の溶液を後工程に持ち込まないように、工程間の水洗は適宜設けた。

【0056】

<表面処理銅箔の物性>

以上の工程を経て得られた褐色化処理面を備える表面処理銅箔の断面をFIB装置で観察した結果、図1に示す断面が得られており、当該褐色化処理面の断面高さ(d)が80nmであり、当該褐色化処理面のLab表色系におけるa値が3.5、光沢度[Gs(60°)]が2.8であった。また、褐色化処理面に粘着性テープを貼り、引き剥がすことによるテープテストでの粉落ちも確認できなかった。

【0057】

<プラズマディスプレイ用の電磁波遮蔽メッシュの製造>

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

10

【0058】

そして、銅エッチング液である塩化鉄エッチング液を用いて、褐色化処理面側から銅エッチングして、その後、エッチングレジスト層を剥離することにより、電磁波遮蔽導電性メッシュを製造した。その結果、エッチング残りもなく、非常に良好なエッチングが行われた。

【実施例2】

20

【0059】

この実施例では、実施例1の工程d.と工程e.との間に防錆処理工程を設けた点が、実施例1と異なるのみである。従って、工程a、工程b、工程c、工程dまでは、実施例1と同様であり、重複した説明は避け、ここでの工程e.の防錆処理工程のみ詳細に説明する事とする。

【0060】

工程e.：この防錆処理工程では、亜鉛-ニッケル合金メッキ液を用いてメッキ処理して、両面に亜鉛-ニッケル合金層を形成したのである。亜鉛-ニッケル合金層は、硫酸ニッケルを用いニッケル濃度が2.0g/l、ピロリン酸亜鉛を用いて亜鉛濃度が0.5g/l、ピロリン酸カリウム250g/l、液温35、pH10、電流密度5A/dm²の条件で5秒間電解して、両面に均一かつ平滑に電析させた。

30

【0061】

工程f.：この洗浄・乾燥工程は実施例1の工程e.に対応するものであり、上述の工程e.の終了後、十分に水洗し、加熱乾燥し褐色化処理面を備えた表面処理銅箔としたのであり、詳細は実施例1と同様である。

【0062】

<表面処理銅箔の物性>

以上の工程を経て得られた褐色化処理面を備える表面処理銅箔の断面をFIB装置で観察した結果、図1に示したと同様の断面が得られ、当該褐色化処理面の断面高さが85nmであり、当該褐色化処理面のLab表色系におけるa値が3.6、光沢度[Gs(60°)]が2.6であった。また、褐色化処理面に粘着性テープを貼り、引き剥がすことによるテープテストでの粉落ちも確認できなかった。

40

【0063】

<プラズマディスプレイ用の電磁波遮蔽メッシュの製造>

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

【実施例3】

【0064】

実施例1が電解銅箔である公称厚さ10μmのベリーロープロファイル銅箔の光沢面に

50

黒色化処理面を形成したのに対し、本実施形態では粗面側に黒色化処理面を形成した表面処理銅箔を製造したのである。まず、実施例1と同様に、その電解銅箔を、硫酸濃度150g/l、液温30の希硫酸溶液を用いて、この溶液に30秒浸漬して、表面の清浄化を行った。以下、工程ごとに説明することとする。

【0065】

<表面処理銅箔の製造>

工程 a : ここでは、粗化処理を行っていない上記ベリーロープロファイル銅箔の粗面 ($R_a = 0.35 \mu\text{m}$ 、 $R_z = 2.32 \mu\text{m}$) に対して、硫酸銅系メッキ溶液をヤケメッキ条件で用いて、銅箔の表面を褐色にするための基礎メッキ処理を行った。このベリーロープロファイル銅箔の粗面の表面粗さは、光沢面と言っても支障のない程、低プロファイルの表面となっていた。以下、実施例1と同様の工程 a (基礎メッキ処理工程)、工程 b (追加メッキ処理工程)、工程 c (被覆メッキ処理工程)、工程 d (仕上げメッキ処理工程)、工程 e (洗浄・乾燥工程) を経て、褐色化処理面を備えた表面処理銅箔を得たのである。

10

【0066】

<表面処理銅箔の物性>

以上の工程を経て得られた褐色化処理面を備える表面処理銅箔の断面を FIB 装置で観察した結果、図1に示したと同様の断面が得られ、当該褐色化処理面の断面高さが75nmであり、当該褐色化処理面の Lab 表色系における a 値が3.6、光沢度 [Gs (60°)] が1.2であった。また、褐色化処理面に粘着性テープを貼り、引き剥がすことによるテープテストでの粉落ちも確認できなかった。

20

【0067】

<プラズマディスプレイ用の電磁波遮蔽メッシュの製造>

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

【実施例4】

【0068】

実施例2が電解銅箔である公称厚さ10 μm のベリーロープロファイル銅箔の光沢面に黒色化処理面を形成したのに対し、本実施形態では粗面側に黒色化処理面を形成した表面処理銅箔を製造したのである。まず、実施例2と同様に実施例1の手順を用いて、その電解銅箔の表面の清浄化を行った。以下、工程ごとに説明することとする。

30

【0069】

<表面処理銅箔の製造>

ここでは、実施例3と同様に粗化処理を行っていない上記ベリーロープロファイル銅箔の粗面 ($R_a = 0.35 \mu\text{m}$ 、 $R_z = 2.32 \mu\text{m}$) に対して、実施例1と同様の方法で工程 a (基礎メッキ処理工程)、工程 b (追加メッキ処理工程)、工程 c (被覆メッキ処理工程)、工程 d (仕上げメッキ処理工程) までを行った。そして、実施例3とは異なり工程 e (防錆処理工程) を付加して、工程 f (洗浄・乾燥工程) を経て、褐色化処理面を備えた表面処理銅箔を得たのである。このときの工程 e (防錆処理工程) では、実施例2と同様の手順で亜鉛-ニッケル合金層を形成したのである。従って、以上の工程は、上記実施例中に説明しているため、重複した説明は省略するものとするのである。

40

【0070】

<表面処理銅箔の物性>

以上の工程を経て得られた褐色化処理面を備える表面処理銅箔の断面を FIB 装置で観察した結果、図1に示したと同様の断面が得られ、当該褐色化処理面の断面高さが74nmであり、当該褐色化処理面の Lab 表色系における a 値が3.8、光沢度 [Gs (60°)] が1.5であった。また、褐色化処理面に粘着性テープを貼り、引き剥がすことによるテープテストでの粉落ちも確認できなかった。

【0071】

50

< プラズマディスプレイ用の電磁波遮蔽メッシュの製造 >

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

【比較例 1】

【0072】

この比較例では、実施例 1 の工程 d . で用いた硫酸銅溶液の銅濃度を低くして、最適条件から外して極微細銅粒の付着形成を行った。従って、工程 d . に関してのみ説明する事とする。

【0073】

工程 d : この仕上げメッキ処理工程では、実施例 1 で用いた 9 - フェニルアクリジン を添加した以下の硫酸銅溶液の銅濃度を 8 g / l としたのである。そして、この仕上げメッキ処理工程での電着量は、実施例 1 と同様に換算厚さとして 300 mg / m² の電着量とした。

【0074】

< 表面処理銅箔の物性 >

以上の工程を経て得られた褐色化処理面を備える表面処理銅箔の断面を F I B 装置で観察した結果、図 2 に示した断面が得られ、当該褐色化処理面の断面高さ (d) が 180 nm であり、当該褐色化処理面の L a b 表色系における a 値が 3 . 6、光沢度 [G s (60 °)] が 2 . 6 であった。上記実施例と比較したときに、図 1 と図 2 との比較から分かるように仕上げメッキ処理による処理コブが異常成長しており、粉落ちを起こす表面であることが分かる。しかも、褐色化処理面の同一面内での色ムラが見受けられた。また、褐色化処理面に粘着性テープを貼り、引き剥がすことによるテープテストで、粉落ちが確認された。

【0075】

< プラズマディスプレイ用の電磁波遮蔽メッシュの製造 >

実施例 1 と同様に、得られた表面処理銅箔を用いて電磁波遮蔽導電性メッシュを試作した。その結果、防錆処理層が存在していてもエッチング操作に支障はなかったものの、この比較例で得られた表面処理銅箔の褐色化処理面は、ハンドリング時に擦れた状態の傷が生じやすく、当所の褐色化処理面をエッチング加工終了まで維持することが困難であった。

【産業上の利用可能性】

【0076】

本件発明に係る褐色化処理面を備えた表面処理銅箔は、色ムラのない耐傷性に優れた褐色化処理面を備え、黒色化処理面からの粉落ちが無く、しかも、通常の銅エッチング液を用いてのエッチング加工が可能であり、プラズマディスプレイパネルの前面パネルの電磁波遮蔽導電性メッシュに用いることで、高品質のブラックマスクの形成が可能となる。また、褐色化処理面を備えた表面処理銅箔として供給することで、前面パネルの製造プロセスでの黒色化処理工程の省略が可能となる。

【0077】

また、褐色化処理面の形成に当たって、多段階の銅ヤケメッキ方法を採用し、平滑メッキと、仕上げヤケメッキを行うという製造方法を採用することで、本件発明に係る表面処理銅箔を歩留まり良く製造できるため、生産コストの削減が可能となる。

【図面の簡単な説明】

【0078】

【図 1】褐色化処理面を備える表面処理銅箔の断面層構成を模式的に示した図。

【図 2】褐色化処理面を備える表面処理銅箔の断面層構成を模式的に示した図。

【符号の説明】

【0079】

1 表面処理銅箔

10

20

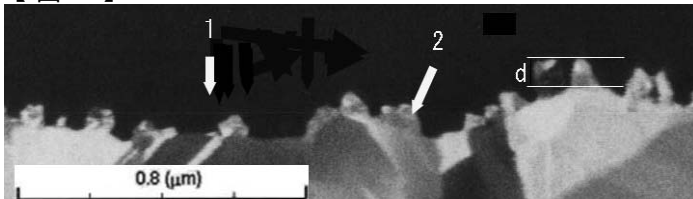
30

40

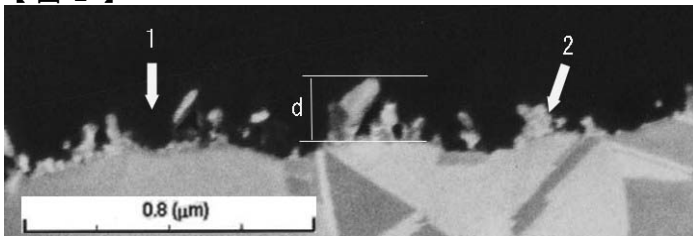
50

2 褐色化処理面

【図 1】



【図 2】



【手続補正書】

【提出日】平成16年1月13日(2004.1.13)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】請求項1

【補正方法】変更

【補正の内容】

【請求項1】

多段階に行う銅メッキにより形成された褐色化処理面を備える銅箔であって、

当該褐色化処理面の断面高さが150nm以下であることを特徴とする褐色化表面処理

銅箔。