



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117120670 A

(43) 申请公布日 2023. 11. 24

(21) 申请号 202280013720.4

(22) 申请日 2022.01.14

(30) 优先权数据

PCT/JP2021/026044 2021.07.09 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.08.07

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/001215 2022.01.14

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/281773 JA 2023.01.12

(71) 申请人 JX金属株式会社

地址 日本东京都港区虎之门二丁目10番4号

(72) 发明人 松冈佑树 岩沢翔平 五刀郁浩

中岛誓哉 三木敦史

(74) 专利代理机构 北京戈程知识产权代理有限公司 11314

专利代理师 程伟

(51) Int.Cl.

G23C 28/00 (2006.01)

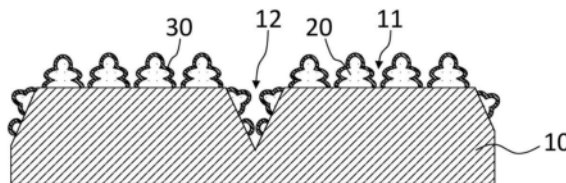
权利要求书1页 说明书14页 附图1页

(54) 发明名称

表面处理铜箔、覆铜积层板及印刷配线板

(57) 摘要

一种表面处理铜箔,其具有铜箔及形成于该铜箔的至少一面的表面处理层。表面处理层的Sku为2.50~4.50,Str为0.20~0.40。



1. 一种表面处理铜箔,其具有铜箔及形成于该铜箔的至少一面的表面处理层,该表面处理层的 S_{ku} 为2.50~4.50, S_{tr} 为0.20~0.40。
2. 如权利要求1所述的表面处理铜箔,其中,该 S_{ku} 为2.80~4.00,该 S_{tr} 为0.26~0.35。
3. 如权利要求1或2所述的表面处理铜箔,其中,该表面处理层的 S_a 为0.18~0.43 μm 。
4. 如权利要求1至3中任一项所述的表面处理铜箔,其中,该表面处理层的 S_q 为0.26~0.53 μm 。
5. 如权利要求1或2所述的表面处理铜箔,其中,该表面处理层的 S_a 为0.20~0.32 μm , S_q 为0.26~0.40 μm 。
6. 如权利要求1至5中任一项所述的表面处理铜箔,其中,该表面处理层的 S_{dr} 为30~79%。
7. 如权利要求1至6中任一项所述的表面处理铜箔,其中,于对该表面处理铜箔进行酸分解处理而溶液化,并通过感应耦合电浆质谱分析来测定该溶液中的钨含量的情形时,该钨含量为 $1.0 \times 12/t \sim 4.0 \times 12/t$ [ppm] (t 为该铜箔的厚度)。
8. 如权利要求1至7中任一项所述的表面处理铜箔,其中,该表面处理层含有粗化处理层。
9. 一种覆铜积层板,其具备如权利要求1至8中任一项所述的表面处理铜箔,及接着于该表面处理铜箔的该表面处理层的树脂基材。
10. 一种印刷配线板,其具备对如权利要求9的所述覆铜积层板的该表面处理铜箔进行蚀刻而形成的电路图案。

表面处理铜箔、覆铜积层板及印刷配线板

技术领域

[0001] 本发明涉及一种表面处理铜箔、覆铜积层板及印刷配线板。

背景技术

[0002] 覆铜积层板于挠性印刷配线板等各种用途被广泛使用。此挠性印刷配线板,是对覆铜积层板的铜箔进行蚀刻而形成导体图案(亦称为“配线图案”),然后利用焊料将电子零件连接并构装于导体图案上,由此而制造。

[0003] 近年来,于个人电脑、行动终端等电子机器中,随着通讯高速化及大容量化,电信号越来越高频化,需要能够应对此情况的挠性印刷配线板。特别是电信号的频率越为高频,信号功率的损耗(衰减)越大,越容易读不出资料,因此需要减少信号功率的损耗。

[0004] 电子电路中的信号功率损耗(传输损耗)产生的原因大体可分为两种。其一为导体损耗,即由铜箔所引起的损耗,其二为介电损耗,即由树脂基材所引起的损耗。

[0005] 导体损耗具有如下特性,即于高频带存在集肤效应,电流于导体表面流动,因此若铜箔表面粗糙,则电流会沿复杂的路径流动。因此,为了减少高频信号的导体损耗,较理想的是减小铜箔的表面粗糙度。以下,本说明书中,于简单地记为“传输损耗”及“导体损耗”的情形时,主要是指“高频信号的传输损耗”及“高频信号的导体损耗”。

[0006] 另一方面,介电损耗取决于树脂基材的种类,因此于高频信号流动的电路基板中,较理想的是使用由低介电材料(例如液晶聚合物、低介电聚酰亚胺)形成的树脂基材。又,介电损耗亦会因接着铜箔与树脂基材之间的接着剂而受到影响,因此较理想的是铜箔与树脂基材之间在不使用接着剂下接着。

[0007] 由此,为了不使用接着剂而将铜箔与树脂基材之间接着,提出过于铜箔的至少一面形成表面处理层。例如于专利文献1提出了如下方法:于铜箔上设置由粗化粒子形成的粗化处理层,并且于最表层形成硅烷偶合处理层。

[0008] 现有技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献1日本特开2012-112009号公报

发明内容

[0011] 发明所要解决的问题

[0012] 于供形成表面处理层的铜箔的表面,一般存在微小的凹凸部。例如于压延铜箔的情形时,压延时因压延油而形成的油坑会以微小凹凸部的形态形成于表面。又,于电解铜箔的情形时,研磨时形成的旋转滚筒的研磨条纹,会引起析出形成于旋转滚筒上的电解铜箔的旋转滚筒侧表面的微小凹凸部。

[0013] 若于铜箔存在微小的凹凸部,则例如于形成粗化处理层时,在凸部处电流集中而使得粗化粒子过度生长,另一方面,在凹部处未充分供给电流而难以生长粗化粒子。其结果成为如下状态,即,于铜箔的凸部形成粗大的粗化粒子,另一方面,铜箔的凹部的粗化粒子

过小,即铜箔表面的粗化粒子未均匀地形成。粗大的粗化粒子多的表面处理铜箔,有时会在与树脂基材接合后,若赋予使表面处理铜箔剥离的力,则应力集中于粗大的粗化粒子而容易折断,结果,对树脂基材的接着力降低。又,粗化粒子的大小不充分的表面处理铜箔,有时由粗化粒子所致的定锚效应降低,无法充分获得铜箔与树脂基材的接着性。

[0014] 特别是由液晶聚合物、低介电聚酰亚胺等低介电材料形成的树脂基材,较以往的树脂基材难以与铜箔接着,因此期望开发出提高铜箔与树脂基材之间的接着性的方法。

[0015] 又,硅烷偶合处理层虽具有提高铜箔与树脂基材之间的接着性的效果,但根据其种类,接着性的提高效果有时亦不足。

[0016] 本发明的实施方案是为解决如上述的问题而完成的,于一实施方式中,旨在提供一种能够提高与树脂基材特别是适合高频用途的树脂基材的接着性的表面处理铜箔。

[0017] 又,本发明的实施方案于另一实施方式中,旨在提供一种树脂基材特别是适合高频用途的树脂基材与表面处理铜箔之间的接着性优异的覆铜积层板。

[0018] 并且,本发明的实施方案于另一实施方式中,旨在提供一种树脂基材特别是适合高频用途的树脂基材与电路图案之间的接着性优异的印刷配线板。

[0019] 解决问题的技术方案

[0020] 本发明人等为了解决上述问题,经对表面处理铜箔进行潜心研究后,结果获得如下见解:通过在用于形成粗化处理层的镀覆液添加微量的钨化合物,以抑制形成于铜箔凸部的粗化粒子的过度生长,并且容易于铜箔凹部形成粗化粒子。而且,本发明人等对如此获得的表面处理铜箔的表面形状进行分析后,发现表面处理层的 S_{ku} 及 S_{tr} 与其表面形状密切相关,从而完成本发明的实施方案。

[0021] 即,本发明的实施方案于一实施方式中,涉及一种表面处理铜箔,该表面处理铜箔具有铜箔及形成于上述铜箔的至少一面的表面处理层,上述表面处理层的 S_{ku} 为2.50~4.50, S_{tr} 为0.20~0.40。

[0022] 又,本发明的实施方案于另一实施方式中,涉及一种覆铜积层板,该覆铜积层板具备上述表面处理铜箔,及接着于上述表面处理铜箔的上述表面处理层的树脂基材。

[0023] 并且,本发明的实施方案于另一实施方式中,涉及一种印刷配线板,该印刷配线板具备对上述覆铜积层板的上述表面处理铜箔进行蚀刻而形成的电路图案。

[0024] 发明的效果

[0025] 若根据本发明的实施方案,于一实施方式中,可提供一种能够提高与树脂基材特别是适合高频用途的树脂基材的接着性的表面处理铜箔。

[0026] 又,若根据本发明的实施方案,于另一实施方式中,可提供一种树脂基材特别是适合高频用途的树脂基材与表面处理铜箔之间的接着性优异的覆铜积层板。

[0027] 进而,若根据本发明的实施方案,于另一实施方式中,可提供一种树脂基材特别是适合高频用途的树脂基材与电路图案之间的接着性优异的印刷配线板。

附图说明

[0028] [图1]为于铜箔的一面具有粗化处理层的表面处理铜箔的示意性放大截面图。

具体实施方式

[0029] 以下,对本发明的优选实施方案具体地进行说明,但本发明不应限于此来进行解释,可于不脱离本发明主旨的范围内,基于本领域技术人员知识来进行各种变更、改良等。以下的实施方案所揭示的多个构成要素,可通过适当组合而形成各种发明。例如,可自以下实施方案所示的所有构成要素中删除若干构成要素,亦可将不同实施方案的构成要素加以适当组合。

[0030] 本发明的实施方案的表面处理铜箔具有铜箔及形成于铜箔的至少一面的表面处理层。

[0031] 表面处理层可仅形成于铜箔的一面,亦可形成于铜箔的两面。当在铜箔的两面形成表面处理层的情形时,表面处理层的种类可相同,亦可不同。

[0032] 表面处理层的Sku(峰度)为2.50~4.50。Sku是由ISO 25178-2:2012规定。Sku是以平均高度为基准来制作高度的直方图的情形时,表示该直方图的尖锐程度(尖度)的参数。例如,于Sku=3.00的情形时,意味着高度分布为常态分布。又,于Sku>3.00的情形时,数值越大,意味着高度分布越集中。反之,于Sku<3.00的情形时,数值越小,意味着高度分布越分散。

[0033] 本发明的实施方案的表面处理铜箔于表面具有凹凸,该凹凸用于提高铜箔与树脂基材的接着性。表面处理层的Sku成为评估该凹凸的高度分布的指标。

[0034] 表面处理层的Sku为2.50~4.50,意味着高度分布为常态分布或接近于此的分布状态。另一方面,表面处理层的Sku未达2.50,则意味着表面处理层的高度(距铜箔表面的高度)低的部分与高的部分各种交织,结果为高度分布不偏倚的分布状态。表面处理层的Sku大于4.50,意味着为高度分布偏倚的分布状态,即,表面处理层的表面为某高度的部分突出地占据多处的状态。

[0035] 表面处理层的高度分布为常态分布或接近于此的分布状态,意味着例如当在铜箔表面形成粗化处理层的情形时,在铜箔凸部过度生长的粗化粒子即粗大的粗化粒子,或在铜箔凹部未形成粗化粒子的部位少。因此,表面处理层的Sku为2.50~4.50,意味着形成于铜箔凸部的粗化粒子的过度生长受到抑制,且亦于铜箔凹部形成有粗化粒子的状态。

[0036] 粗大的粗化粒子多的表面处理铜箔,及存在未形成粗化粒子的部位的表面处理铜箔,自与树脂基材的接着性的观点,均欠佳。例如,于粗大的粗化粒子多的表面处理铜箔,认为在与树脂基材接合后,若赋予使表面处理铜箔剥离的力,则应力集中于粗大的粗化粒子而容易折断,结果,对于树脂基材的接着力反而降低。又,于存在未形成粗化粒子的部位的表面处理铜箔,认为会有如下情况:无法充分确保由粗化粒子所致的定锚效应,表面处理铜箔与树脂基材的接着力降低。本发明人等经对下述实施例及比较例的表面处理铜箔测定剥离强度并进行了分析,结果发现表面处理层的Sku关系到与树脂基材的接着性。

[0037] 自稳定地获得对树脂基材的接着力的观点,表面处理层的Sku优选为2.80~4.00,更优选为2.90~3.75。

[0038] 再者,表面处理层的Sku是依据ISO 25178-2:2012来测定。

[0039] 表面处理层的Str(纹理的深宽比)为0.20~0.40。Str是由ISO 25178-2:2012规定的空间参数,表示表面的异向性或等向性的强度。Str处于0~1的范围,越接近0,意味着异向性越强(例如条纹等越大)。反之,Str越接近1,意味着等向性越强。

[0040] 若表面处理层的Str为0.20~0.40,则表面处理层的表面成为异向性适度的状态。该状态意味着沿着铜箔表面的微小凹凸部均匀地形成有表面处理层。因此,例如当在铜箔表面形成粗化处理层的情形时,意味着在凸部过度生长的粗化粒子,或凹部中未形成粗化粒子的部位少。即,表面处理层的Str为0.20~0.40,意味着形成在铜箔凸部的粗化粒子的过度生长受到抑制,且亦于铜箔的凹部形成有粗化粒子的状态。其结果,可充分确保由粗化粒子所致的定锚效应,因此表面处理铜箔与树脂基材的接着力提高。自稳定获得此种效果的观点,表面处理层的Str优选为0.26~0.35。

[0041] 再者,表面处理层的Str是依据ISO 25178-2:2012来测定。

[0042] 表面处理层的Sa(算术平均高度)优选为0.18~0.43 μm 。Sa是由ISO 25178-2:2012规定的高度方向的参数,表示距平均面的高低差的平均。

[0043] 若表面处理层的Sa过大,则表面处理层的表面变粗糙,因此在将表面处理铜箔接着于树脂基材的情形时,容易发挥定锚效应。另一方面,对将表面处理层的Sa大(即表面粗糙)的表面处理铜箔与树脂基材接着而成的覆铜积层板进行加工来制作电路板的情形时,因表面处理铜箔的集肤效应而导致传输损耗变大。因此,通过使表面处理层的Sa为上述范围,可确保表面处理铜箔对树脂基材的接着力确保与传输损耗的抑制的均衡。自稳定获得此种效果的观点,表面处理层的Sa的下限值优选为0.20 μm ,更优选为0.23 μm ,再更优选为0.24 μm ,上限值优选为0.40 μm ,更优选为0.35 μm 。

[0044] 表面处理层的Sq(均方根高度)优选为0.26~0.53 μm 。Sq是由ISO 25178-2:2012规定的高度方向的参数,表示表面处理层表面上的凸部高度的偏差。

[0045] 若表面处理层的Sq大,则表面处理层表面上的凸部高度的偏差变大,于将表面处理铜箔接着于树脂基材的情形时,容易发挥定锚效应。但,若Sq过大(凸部高度的偏差过大),则自作为工业制品的品质管理的观点,有时会成为问题。因此,通过使表面处理层的Sq为上述范围,可确保定锚效应的确保与品质管理的观点的均衡。自稳定获得此种效果的观点,表面处理层的Sq的下限值优选为0.29 μm ,更优选为0.30 μm ,再更优选为0.34 μm ,上限值优选为0.48 μm ,更优选为0.43 μm 。

[0046] 再者,于重视由集肤效应所致的传输损耗的抑制及作为工业制品的品质管理的容易性的情形时,表面处理层优选为Sa为0.20~0.32 μm ,且Sq为0.26~0.40 μm 。

[0047] 表面处理层的Sdr(展开界面面积率)优选为30~79%,更优选为38~79%。Sdr是由ISO 25178-2:2012规定的复合参数,表示表面的增加比率。换言之,表示某表面的实际表面积相对于俯视该表面时的面积的增加比率。

[0048] 若表面处理层的Sdr过大,则表面处理层的表面致密且起伏剧烈,因此在将表面处理铜箔接着于树脂基材的情形时,容易发挥定锚效应,另一方面,因集肤效应而使得传输损耗变大。因此,通过使表面处理层的Sdr为上述范围,可确保定锚效应的确保与传输损耗的抑制的均衡。

[0049] 表面处理层的种类并未特别限定,可使用该技术领域中周知的各种表面处理层。

[0050] 作为表面处理层之例,可列举粗化处理层、耐热处理层、防锈处理层、铬酸盐处理层、硅烷偶合处理层等。所述层可单独或组合2种以上使用。其中,表面处理层自与树脂基材的接着性的观点,优选含有粗化处理层。

[0051] 又,于表面处理层含有选自由耐热处理层、防锈处理层、铬酸盐处理层及硅烷偶合

处理层所组成的群中1种以上的层的情形时,所述层优选设置于粗化处理层上。

[0052] 此处,图1表示作为一例的于铜箔的一面具有粗化处理层的表面处理铜箔的示意性放大截面图。

[0053] 如图1所示,形成于铜箔10的一面的粗化处理层,包含粗化粒子20及被覆粗化粒子20的至少一部分的被覆镀层30。粗化粒子20不仅形成于铜箔10的凸部11,亦形成于凹部12。又,形成于铜箔10的凸部11的粗化粒子20,因在镀覆液添加微量的钨化合物,过度生长受到抑制。因此,该粗化粒子20不会过度生长成粒径大的粒子,而具有向各方向生长的复杂形状。认为通过将表面处理层的Sk_u或Str等参数控制于上述范围,而可获得此种构造。

[0054] 作为粗化粒子20并未特别限定,可由选自自由铜、镍、钴、磷、钨、砷、钼、铬及锌所组成的群中的单一元素,或含有所述元素的2种以上的合金形成。其中,粗化粒子20优选由铜或铜合金,特别是由铜形成。

[0055] 作为被覆镀层30并未特别限定,可由铜、银、金、镍、钴、锌等形成。

[0056] 粗化处理层可通过电镀形成。特别是粗化粒子20可通过使用添加有微量钨化合物的镀覆液的电镀而形成。

[0057] 作为钨化合物并未特别限定,例如可使用钨酸钠(Na₂WO₄)等。

[0058] 镀覆液中的钨化合物的含量,优选为1ppm以上。若为此种含量,则可抑制形成于凸部11的粗化粒子20的过度生长,并且容易于凹部12形成粗化粒子20。再者,钨化合物的含量的上限值并未特别限定,自抑制电阻增大的观点,优选为20ppm。

[0059] 形成粗化处理层时的电镀条件,根据所使用的电镀装置等来进行调整即可,并未特别限定,典型的条件如下。再者,各电镀可进行1次,亦可进行多次。

[0060] (粗化粒子20的形成条件)

[0061] 镀覆液组成:5~15g/L的Cu,40~100g/L的硫酸,1~6ppm的钨酸钠

[0062] 镀覆液温度:20~50℃

[0063] 电镀条件:电流密度30~90A/dm²,时间0.1~8秒

[0064] (被覆镀层30的形成条件)

[0065] 镀覆液组成:10~30g/L的Cu,70~130g/L的硫酸

[0066] 镀覆液温度:30~60℃

[0067] 电镀条件:电流密度4.8~15A/dm²,时间0.1~8秒

[0068] 作为耐热处理层及防锈处理层,并未特别限定,可由该技术领域中周知的材料形成。再者,耐热处理层有时亦作为防锈处理层发挥功能,因此亦可形成具有耐热处理层及防锈处理层这两者的功能的1层来作为耐热处理层及防锈处理层。

[0069] 作为耐热处理层及/或防锈处理层,可形成为包含选自镍、锌、锡、钴、钼、铜、钨、磷、砷、铬、钒、钛、铝、金、银、铂族元素、铁、钽的群中1种以上的元素(亦可为金属、合金、氧化物、氮化物、硫化物等的任一形态)的层。其中,耐热处理层及/或防锈处理层优选为Ni-Zn层。

[0070] 耐热处理层及防锈处理层可通过电镀形成。其条件根据所使用的电镀装置来调整即可,并未特别限定,使用一般的电镀装置形成耐热处理层(Ni-Zn层)时的条件如下。再者,电镀可进行1次,亦可进行多次。

[0071] 镀覆液组成:1~30g/L的Ni,1~30g/L的Zn

[0072] 镀覆液pH值:2~5

[0073] 镀覆液温度:30~50℃

[0074] 电镀条件:电流密度0.1~10A/dm²,时间0.1~5秒

[0075] 作为铬酸盐处理层并未特别限定,可由该技术领域中周知的材料形成。

[0076] 此处,本说明书中“铬酸盐处理层”,是指由包含铬酸酐、铬酸、二铬酸、铬酸盐或二铬酸盐的液体形成的层。铬酸盐处理层可为包含钴、铁、镍、钼、锌、钽、铜、铝、磷、钨、锡、砷、钛等元素(亦可为金属、合金、氧化物、氮化物、硫化物等的任一形态)的层。作为铬酸盐处理层之例,可列举经铬酸酐或二铬酸钾水溶液处理的铬酸盐处理层、经包含铬酸酐或二铬酸钾及锌的处理液处理的铬酸盐处理层等。

[0077] 铬酸盐处理层可通过浸渍铬酸盐处理、电解铬酸盐处理等周知的方法形成。其等的条件并未特别限定,例如形成一般的铬酸盐处理层时的条件如下。再者,铬酸盐处理可进行1次,亦可进行多次。

[0078] 铬酸盐液组成:1~10g/L的K₂Cr₂O₇,0.01~10g/L的Zn

[0079] 铬酸盐液pH值:2~5

[0080] 铬酸盐液温度:30~55℃

[0081] 电解条件:电流密度0.1~10A/dm²,时间0.1~5秒(电解铬酸盐处理的情形)

[0082] 作为硅烷偶合处理层并未特别限定,可由该技术领域中周知的材料形成。

[0083] 此处,本说明书中“硅烷偶合处理层”,是指由硅烷偶合剂形成的层。

[0084] 作为硅烷偶合剂并未特别限定,可使用该技术领域中周知的。作为硅烷偶合剂之例,可列举胺基系硅烷偶合剂、环氧系硅烷偶合剂、巯基系硅烷偶合剂、甲基丙烯酰氧基系硅烷偶合剂、乙烯基硅烷偶合剂、咪唑系硅烷偶合剂、三嗪系硅烷偶合剂等。这些中,优选为胺基系硅烷偶合剂、环氧系硅烷偶合剂。上述硅烷偶合剂可单独或组合2种以上使用。

[0085] 作为代表性的硅烷偶合处理层的形成方法,可举通过涂布上述硅烷偶合剂的1~3体积%水溶液并进行干燥而形成硅烷偶合处理层的方法。

[0086] 作为铜箔10并未特别限定,可为电解铜箔或压延铜箔的任一者。

[0087] 电解铜箔一般通过自硫酸铜镀覆浴将铜电解析出于钛或不锈钢的滚筒上而制造,具有形成于旋转滚筒侧的平坦的S面(磨光面)与形成于S面的相反侧的M面(消光面)。电解铜箔的M面一般具有微小的凹凸部。又,电解铜箔的S面由于转印有研磨时形成的旋转滚筒的研磨条纹,故具有微小的凹凸部。

[0088] 又,压延铜箔由于在压延时会因压延油而形成油坑,因此于表面具有微小的凹凸部。

[0089] 作为铜箔10的材料并未特别限定,于铜箔10为压延铜箔的情形时,可使用通常作为印刷配线板的电路图案来使用的精铜(JIS H3100合金编号C1100)、无氧铜(JIS H3100合金编号C1020或JIS H3510合金编号C1011)等高纯度铜。又,例如,亦可使用掺Sn的铜、掺Ag的铜、添加有Cr、Zr或Mg等的铜合金、添加有Ni及Si等的卡逊系铜合金之类的铜合金。再者,本说明书中,“铜箔10”为亦包含铜合金箔的概念。

[0090] 铜箔10的厚度并未特别限定,例如可设为1~1000μm,或1~500μm,或1~300μm,或3~100μm,或5~70μm,或6~35μm,或9~18μm。

[0091] 具有如上述的构成的表面处理铜箔,可依照该技术领域中周知的方法来进行制

造。此处,表面处理层的 Sku 、 Str 等参数,可通过调整表面处理层的形成条件,特别是上述粗化处理层的形成条件等而进行控制。

[0092] 本发明的实施方案的表面处理铜箔,于进行酸分解处理而溶液化,并通过感应耦合电浆质谱分析来测定该溶液中的钨含量的情形时,钨含量优选为 $1.0 \times 12/t \sim 4.0 \times 12/t$ [ppm] (t 为铜箔10的厚度)。若为此种范围的钨含量,则可将表面处理层的 Sku 、 Str 控制于上述范围。

[0093] 于铜箔10是对通常作为印刷配线板的电路图案来使用的精铜、无氧铜等高纯度铜、添加有 Sn 、 Ag 、 Cr 、 Zr 或 Mg 等的铜合金进行加工而成者的情形时,铜箔10通常不含有 W 。因此,基于对将包含铜箔10的表面处理铜箔溶液化而得者进行分析所得的钨量,来进行考虑到铜箔10的厚度的计算,由此可推定表面处理层的钨含量。上述计算式为其推定法。

[0094] 利用酸分解处理进行的溶液化,是通过将10cm见方的表面处理铜箔溶解于硝酸与氢氟酸的混合液,并对该溶液进行稀释而进行。

[0095] 感应耦合电浆质谱分析,可使用感应耦合电浆质谱分析装置(ICP-MS)来进行。

[0096] 本发明的实施方案的表面处理铜箔,是将表面处理层的 Sku 控制为 $2.50 \sim 4.50$,且将 Str 控制为 $0.20 \sim 0.40$,因此可提高与树脂基材特别是适合高频用途的树脂基材的接着性。

[0097] 本发明的实施方案的覆铜积层板,具备上述表面处理铜箔及接着于该表面处理铜箔的表面处理层的树脂基材。

[0098] 该覆铜积层板,可通过将树脂基材接着于上述表面处理铜箔的表面处理层而制造。

[0099] 作为树脂基材并未特别限定,可使用该技术领域中周知者。作为树脂基材之例,可列举纸基材酚树脂、纸基材环氧树脂、合成纤维布基材环氧树脂、玻璃布-纸复合基材环氧树脂、玻璃布-玻璃不织布复合基材环氧树脂、玻璃布基材环氧树脂、聚酯膜、聚酰亚胺树脂、液晶聚合物、氟树脂等。这些中,树脂基材优选为聚酰亚胺树脂。

[0100] 作为表面处理铜箔与树脂基材的接着方法,并未特别限定,可依照该技术领域中周知的方法来进行。例如,可将表面处理铜箔与树脂基材积层并进行热压接合。

[0101] 以上述方式制造的覆铜积层板,可用于印刷配线板的制造。

[0102] 本发明的实施方案的覆铜积层板,由于使用上述表面处理铜箔,因此可提高与树脂基材特别是适合高频用途的树脂基材的接着性。

[0103] 本发明的实施方案的印刷配线板,具备对上述覆铜积层板的表面处理铜箔进行蚀刻而形成的电路图案。

[0104] 该印刷配线板,可通过对上述覆铜积层板的表面处理铜箔进行蚀刻而形成电路图案来制造。作为电路图案的形成方法,并未特别限定,可使用减成法、半加成法等周知方法。其中,电路图案的形成方法优选为减成法。

[0105] 于通过减成法来制造印刷配线板的情形时,优选以如下方式进行。首先,于覆铜积层板的表面处理铜箔的表面涂布抗蚀剂,并进行曝光及显影,由此形成特定抗蚀剂图案。接下来,将未形成抗蚀剂图案的部分(多余部)的表面处理铜箔通过蚀刻去除而形成电路图案。最后,将表面处理铜箔上的抗蚀剂图案去除。

[0106] 再者,该减成法中的各种条件并未特别限定,可依照该技术领域中周知的条件来

进行。

[0107] 本发明的实施方案的印刷配线板,由于使用上述覆铜积层板,因此树脂基材特别是适合高频用途的树脂基材与电路图案之间的接着性优异。

[0108] [实施例]

[0109] 以下,对本发明的实施方案通过实施例更具体地进行说明,但本发明不受所述实施例任何限定。

[0110] (实施例1)

[0111] 准备压延铜箔(厚度 $12\mu\text{m}$),对一面进行脱脂及酸洗后,依次形成作为表面处理层的粗化处理层、作为耐热处理层的Ni-Zn层、铬酸盐处理层及硅烷偶合处理层,由此获得表面处理铜箔。各处理层的形成条件如下。

[0112] (1) 粗化处理层

[0113] <粗化粒子的形成条件>

[0114] 镀覆液组成:11g/L的Cu,50g/L的硫酸,1ppm的钨(源自钨酸钠二水合物)

[0115] 镀覆液温度:27°C

[0116] 电镀条件:电流密度 $38.8\text{A}/\text{dm}^2$,时间1.3秒

[0117] 电镀处理次数:2次

[0118] <被覆镀层的形成条件>

[0119] 镀覆液组成:20g/L的Cu,100g/L的硫酸

[0120] 镀覆液温度:50°C

[0121] 电镀条件:电流密度 $8.2\text{A}/\text{dm}^2$,时间1.4秒

[0122] 电镀处理次数:2次

[0123] (2) 耐热处理层

[0124] <Ni-Zn层的形成条件>

[0125] 镀覆液组成:23.5g/L的Ni,4.5g/L的Zn

[0126] 镀覆液pH值:3.6

[0127] 镀覆液温度:40°C

[0128] 电镀条件:电流密度 $0.6\text{A}/\text{dm}^2$,时间0.7秒

[0129] 电镀处理次数:1次

[0130] (3) 铬酸盐处理层

[0131] <电解铬酸盐处理层的形成条件>

[0132] 铬酸盐液组成:3g/L的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$,0.33g/L的Zn

[0133] 铬酸盐液pH值:3.7

[0134] 铬酸盐液温度:55°C

[0135] 电解条件:电流密度 $1.4\text{A}/\text{dm}^2$,时间0.7秒

[0136] 铬酸盐处理次数:2次

[0137] (4) 硅烷偶合处理层

[0138] 涂布N-2-(胺基乙基)-3-胺基丙基三甲氧基硅烷的1.2体积%水溶液,并进行干燥,由此形成硅烷偶合处理层。

[0139] (实施例2)

[0140] 除于粗化粒子的形成条件中将镀覆液组成的钨量变更为2ppm以外,以与实施例1相同的条件获得表面处理铜箔。

[0141] (实施例3)

[0142] 除于粗化粒子的形成条件中将镀覆液组成的钨量变更为3ppm以外,以与实施例1相同的条件获得表面处理铜箔。

[0143] (实施例4)

[0144] 除于粗化粒子的形成条件中将镀覆液组成的钨量变更为4ppm以外,以与实施例1相同的条件获得表面处理铜箔。

[0145] (实施例5)

[0146] 除于粗化粒子的形成条件中将镀覆液组成的钨量变更为5ppm以外,以与实施例1相同的条件获得表面处理铜箔。

[0147] (实施例6)

[0148] 除于粗化粒子的形成条件中将镀覆液组成的钨量变更为6ppm以外,以与实施例1相同的条件获得表面处理铜箔。

[0149] (实施例7)

[0150] 准备与实施例1相同的压延铜箔,对一面进行脱脂及酸洗后,依次形成作为表面处理层的粗化处理层、作为耐热处理层的Ni-Zn层、铬酸盐处理层及硅烷偶合处理层,由此获得表面处理铜箔。各处理层的形成条件如下。

[0151] (1) 粗化处理层

[0152] <粗化粒子的形成条件>

[0153] 镀覆液组成:11g/L的Cu,50g/L的硫酸,5ppm的钨(源自钨酸钠二水合物)

[0154] 镀覆液温度:27℃

[0155] 电镀条件:电流密度46.8A/dm²,时间1.0秒

[0156] 电镀处理次数:2次

[0157] <被覆镀层的形成条件>

[0158] 镀覆液组成:20g/L的Cu,100g/L的硫酸

[0159] 镀覆液温度:50℃

[0160] 电镀条件:电流密度8.2A/dm²,时间1.4秒

[0161] 电镀处理次数:2次

[0162] (2) 耐热处理层

[0163] <Ni-Zn层的形成条件>

[0164] 镀覆液组成:23.5g/L的Ni,4.5g/L的Zn

[0165] 镀覆液pH值:3.6

[0166] 镀覆液温度:40℃

[0167] 电镀条件:电流密度0.7A/dm²,时间0.7秒

[0168] 电镀处理次数:1次

[0169] (3) 铬酸盐处理层

[0170] <电解铬酸盐处理层的形成条件>

[0171] 铬酸盐液组成:3g/L的K₂Cr₂O₇,0.33g/L的Zn

- [0172] 铬酸盐液pH值:3.7
- [0173] 铬酸盐液温度:55℃
- [0174] 电解条件:电流密度1.5A/dm²,时间0.7秒
- [0175] 铬酸盐处理次数:2次
- [0176] (4) 硅烷偶合处理层
- [0177] 涂布N-2-(胺基乙基)-3-胺基丙基三甲氧基硅烷的1.2体积%水溶液,并进行干燥,由此形成硅烷偶合处理层。
- [0178] (实施例8)
- [0179] 除于被覆镀层的形成条件中将电流密度变更为9.6A/dm²以外,以与实施例7相同的条件获得表面处理铜箔。
- [0180] (实施例9)
- [0181] 除分别于粗化粒子的形成条件中将电流密度变更为46.0A/dm²,于被覆镀层的形成条件中将电流密度变更为9.6A/dm²,及于Ni-Zn层的形成条件中将电流密度变更为0.9A/dm²以外,以与实施例7相同的条件获得表面处理铜箔。
- [0182] (实施例10)
- [0183] 准备压延铜箔(厚度12μm),对一面进行脱脂及酸洗后,依次形成作为表面处理层的粗化处理层、作为耐热处理层的Ni-Zn层、铬酸盐处理层及硅烷偶合处理层,由此获得表面处理铜箔。各处理层的形成条件如下。
- [0184] (1) 粗化处理层
- [0185] <粗化粒子的形成条件>
- [0186] 镀覆液组成:12g/L的Cu,50g/L的硫酸,5ppm的钨(源自钨酸钠二水合物)
- [0187] 镀覆液温度:27℃
- [0188] 电镀条件:电流密度48.3A/dm²,时间0.81秒
- [0189] 电镀处理次数:2次
- [0190] <被覆镀层的形成条件>
- [0191] 镀覆液组成:20g/L的Cu,100g/L的硫酸
- [0192] 镀覆液温度:50℃
- [0193] 电镀条件:电流密度11.9A/dm²,时间1.15秒
- [0194] 电镀处理次数:2次
- [0195] (2) 耐热处理层
- [0196] <Ni-Zn层的形成条件>
- [0197] 镀覆液组成:23.5g/L的Ni,4.5g/L的Zn
- [0198] 镀覆液pH值:3.6
- [0199] 镀覆液温度:40℃
- [0200] 电镀条件:电流密度1.07A/dm²,时间0.59秒
- [0201] 电镀处理次数:1次
- [0202] (3) 铬酸盐处理层
- [0203] <电解铬酸盐处理层的形成条件>
- [0204] 铬酸盐液组成:3g/L的K₂Cr₂O₇,0.33g/L的Zn

- [0205] 铬酸盐液pH值:3.65
- [0206] 铬酸盐液温度:55℃
- [0207] 电解条件:电流密度1.91A/dm²,时间0.59秒
- [0208] 铬酸盐处理次数:2次
- [0209] (4) 硅烷偶合处理层
- [0210] 涂布N-2-(胺基乙基)-3-胺基丙基三甲氧基硅烷的1.2体积%水溶液,并进行干燥,由此形成硅烷偶合处理层。
- [0211] (比较例1)
- [0212] 将实施例1中所使用的压延铜箔(未进行表面处理的铜箔)用作比较。
- [0213] (比较例2)
- [0214] 除于粗化粒子的形成条件中将镀覆液组成的钨量设为0ppm(未添加钨酸钠)以外,以与实施例1相同的条件获得表面处理铜箔。
- [0215] 对上述实施例及比较例中获得的表面处理铜箔或铜箔进行下述特性评估。
- [0216] <Sk_u、Str、Sa、Sq及Sdr>
- [0217] 使用奥林巴斯股份公司制造的激光显微镜(LEXT OLS4000)进行图像拍摄。拍摄的图像的解析是使用奥林巴斯股份公司制造的激光显微镜(LEXT OLS4100)的解析软件来进行。Sk_u、Str、Sa、Sq及Sdr的测定,是分别依据ISO 25178-2:2012来进行。又,所述的测定结果是将于任意5处测定的值的平均值作为测定结果。再者,测定时的温度设为23~25℃。又,激光显微镜及解析软件的主要设定条件如下。
- [0218] 物镜:MPLAPON50XLEXT(倍率:50倍,数值孔径:0.95,液浸类型:空气,机械镜筒长度:∞,盖玻璃厚度:0,视域数:FN18)
- [0219] 光学变焦倍率:1倍
- [0220] 扫描模式:XYZ高精度(高度解析度:60nm,取入资料的像素数:1024×1024)
- [0221] 取入图像尺寸[像素数]:横257μm×纵258μm[1024×1024]
- [0222] (由于在横向上测定,因此评估长度相当于257μm)
- [0223] DIC:关闭
- [0224] 多层(マルチレイヤー):关闭
- [0225] 激光强度:100
- [0226] 补偿:0
- [0227] 共焦级:0
- [0228] 光束直径光阑:关闭
- [0229] 图像平均:1次
- [0230] 杂讯降低:打开
- [0231] 亮度不均修正:打开
- [0232] 光学杂讯滤波器:打开
- [0233] 截止:λ_c=200μm,无λ_s及λ_f
- [0234] 滤波器:高斯滤波器
- [0235] 杂讯去除:测定前处理
- [0236] 表面(斜率)修正:实施

- [0237] 明亮度:调整为30~50的范围
- [0238] 明亮度是应根据测定对象的色调来适当设定的值。上述设定系当测定 L^* 为-69~-10, a^* 为2~32, b^* 为221的表面处理铜箔的表面时适合的值。
- [0239] 此处, λ_s 滤波器相当于ISO 25178-2:2012中的S滤波器。又, λ_c 滤波器相当于ISO 25178-2:2012中的L滤波器。
- [0240] <测定对象的色调的测定>
- [0241] 使用HunterLab公司制造的MiniScan (注册商标)EZ Model 4000L作为测定器,依据JIS Z8730:2009来进行CIE $L^*a^*b^*$ 表色系统的 L^* 、 a^* 及 b^* 的测定。具体而言,将上述实施例及比较例中所获得的表面处理铜箔或铜箔的测定对象面压抵于测定器的感光部,在光不自外部进入的情况下进行测定。又, L^* 、 a^* 及 b^* 的测定,是基于JIS Z8722:2009的几何条件C来进行。再者,测定器的主要条件如下。
- [0242] 光学系统: $d/8^\circ$,积分球尺寸:63.5mm,观察光源:D65
- [0243] 测定方式:反射
- [0244] 照明直径:25.4mm
- [0245] 测定直径:20.0mm
- [0246] 测定波长、间隔:400~700nm、10nm
- [0247] 光源:脉冲氙气灯·1次发光/测定
- [0248] 追溯性标准:基于CIE 44及ASTM E259的美国标准技术研究所(NIST)准据校正
- [0249] 标准观察者: 10°
- [0250] 又,成为测定基准的白色瓷砖使用下述物体颜色。
- [0251] 以D65/ 10° 测定的情形时,于CIE XYZ表色系统的值为X:81.90,Y:87.02,Z:93.76
- [0252] <钨(W)含量>
- [0253] 对表面处理铜箔或铜箔进行酸分解处理而溶液化,通过感应耦合电浆质谱分析来测定该溶液中的钨含量。溶液化等的条件如上述。
- [0254] 再者,对于实施例7~9,可认为表面处理层中的W浓度与实施例5相同,因此不进行上述评估。又,对于实施例10亦不进行上述评估,因此表面处理层中的W浓度未知。
- [0255] <剥离强度>
- [0256] 将表面处理铜箔与聚酰亚胺树脂基材贴合后,沿MD方向(压延铜箔的长边方向)形成宽度3mm的电路。电路的形成是按照通常方法来实施。接下来,依据JIS C6471:1995来测定将电路(表面处理铜箔)相对于树脂基材的表面以50mm/分钟的速度向 90° 方向,即相对于树脂基材的表面向铅直上方剥离时的强度(MD 90° 剥离强度)。测定进行3次,将其平均值作为剥离强度的结果。若剥离强度为0.50kgf/cm以上,则可说电路(表面处理铜箔)与树脂基材的接着性良好。
- [0257] 再者,比较例1的铜箔由于无法与聚酰亚胺树脂基材贴合,因此不进行上述评估。
- [0258] 将上述特性评估的结果示于表1。
- [0259] [表1]

	Sku	Str	Sa [μm]	Sq [μm]	Sdr [%]	W含量 [ppm]	剥离强度 [kgf/cm]
实施例1	2.90	0.30	0.34	0.43	58	1.0	0.64
实施例2	3.29	0.29	0.34	0.43	58	1.6	0.76
实施例3	3.05	0.30	0.35	0.43	62	2.0	0.79
实施例4	3.07	0.29	0.34	0.42	58	2.9	0.86
实施例5	3.17	0.29	0.32	0.40	54	3.3	0.85
实施例6	3.16	0.29	0.32	0.40	55	4.0	0.80
实施例7	3.51	0.34	0.28	0.36	48	* 1	0.60
实施例8	3.75	0.33	0.27	0.35	45	* 1	0.58
实施例9	3.24	0.36	0.24	0.31	40	* 1	0.63
实施例10	3.66	0.29	0.23	0.29	35	* 1	0.51
比较例1	5.48	0.27	0.13	0.17	2	<0.1	--
比较例2	4.59	0.34	0.30	0.40	51	0.4	0.48
(备注)							
* 1:未实施测定							

[0261] 如表1所示,表面处理层的Sku及Str处于特定范围内的实施例1~10的表面处理铜箔其剥离强度高。

[0262] 另一方面,表面处理层的Sa与实施例1~10的表面处理铜箔同等,但Sku为特定范围外的比较例2的表面处理铜箔其剥离强度低。一般而言,若鉴于表面处理层的Sa越大,则与树脂基材的接着性越高,则该结果,即Sa大致相同,且同时通过控制Sku及Str,而剥离强度提高这一结果令人惊奇。

[0263] 若将实施例1~10的表面处理铜箔与比较例1的铜箔相比较,则可知Str为非常接近的值。若鉴于实施例1~10的表面处理铜箔为对比较例1的铜箔实施了表面处理者及Str表示表面的异向性及等向性,则可知如上述般本发明的实施方案的表面处理铜箔沿铜箔表面的微小凹凸部(压延铜箔的情形时为油坑)均匀地形成有表面处理层,特别是粗化粒子层。假设未沿微小的凹凸部形成粗化粒子层的情形时,Str值应会于表面处理前后大为不同。

[0264] 再者,关于比较例2,W含量为0.4ppm,一般认为其原因在于,制造比较例2的表面处理铜箔时,W意外残留在用于形成表面处理层的任一镀覆液。本发明人等认为W未残留在粗化处理层的形成用镀覆液,而残留在其他表面处理层的形成用镀覆液中。

[0265] 自以上结果可知,若根据本发明的实施方案,可提供能够提高与树脂基材特别是适合高频用途的树脂基材的接着性的表面处理铜箔。又,若根据本发明的实施方案,可提供沿铜箔表面的微小凹凸形成有粗化粒子的表面处理铜箔。又,若根据本发明的实施方案,可提供树脂基材特别是适合高频用途的树脂基材与表面处理铜箔之间的接着性优异的覆铜积层板。进而,若根据本发明的实施方案,可提供树脂基材特别是适合高频用途的树脂基材与电路图案之间的接着性优异的印刷配线板。

- [0266] 附图标记说明
- [0267] 10:铜箔
- [0268] 11:凸部
- [0269] 12:凹部
- [0270] 20:粗化粒子
- [0271] 30:被覆镀层。

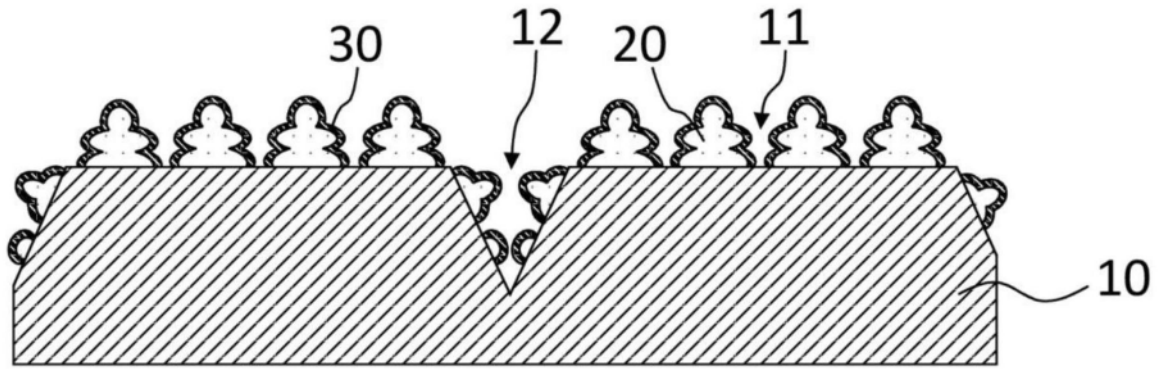


图1