

申請日期： 89.12.1 | 案號： 8912557P
 類別： Hφ5k 1/φ9

公告本

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

491003

一、 發明名稱	中文	電解銅箔及其物性檢查方法以及利用此電解銅箔之鍍銅層壓板
	英文	
二、 發明人	姓名 (中文)	1. 高橋直臣 2. 平澤裕
	姓名 (英文)	1. 2.
	國籍	1. 日本 2. 日本
	住、居所	1. 日本國埼玉縣上尾市鎌倉橋656-2 2. 日本國埼玉縣上尾市鎌倉橋656-2
三、 申請人	姓名 (名稱) (中文)	1. 三井金屬鑛業股份有限公司
	姓名 (名稱) (英文)	1. 三井金屬鑛業株式会社
	國籍	1. 日本
	住、居所 (事務所)	1. 日本國東京都品川區大崎1丁目11番1號
	代表人 姓名 (中文)	1. 宮村真平
	代表人 姓名 (英文)	1.



本案已向

國(地區)申請專利

申請日期

案號

主張優先權

日本 JP

2000/01/06 2000-001122

有

有關微生物已寄存於

寄存日期

寄存號碼

無



五、發明說明 (1)

【技術領域】

本發明係有關於一種電解銅箔及此電解銅箔之物性評鑑方法以及利用此電解銅箔之鍍銅層壓板。

【習知技術】

習知以來，銅箔就被作為廣泛應用在電氣、電子產業領域中之印刷電路板製造之基礎材料來使用。一般來說，電解銅箔常使用在以與玻璃-環氧基材、苯酚基材、聚亞胺等之高分子絕緣基材藉由熱壓成型所層壓而成之鍍銅層壓板做成之印刷電路板的製造中。

一般而言，該熱成型加壓，係將銅箔、使在B階段 (stage) 硬化之預含浸材 (基材) 以及變為其它間隙壁 (spacer) 之鏡板進行多段式層壓，並在高溫氛圍下施以高壓以對銅箔與預含浸板之間進行熱壓合 (以下，將上述步驟稱為「分批加壓成型」)，即可得到鍍銅層壓板。

然而，近年來電子、電氣產業為了要持續維持國際競爭力，故商品製造成本之低廉化是不可或缺的，因此對成本降低之要求很嚴格，故而使得對於降低用以構成電子機器等之主要零件的印刷電路板的價格之要求變得更為嚴格。

為了對應上述之要求，故在印刷電路板中間製品之鍍銅層壓板業界、電解銅箔業界中亦已施行嚴格的削減成本之努力。然後，上述削減成本之努力，係採用將鍍銅層壓板由FR-4材變更為CEM-3材、用以使生產性急速向上提昇之連續層壓法等來進行之。



五、發明說明 (2)

但是，上述之材料變更以及製造變更，被認為會對製品品質造成習知所沒有的影響，基礎材料之電解銅箔的品質亦因此被要求須達到習知所未達的品質。特別是在電解銅箔貼附之後，會有鍍銅層壓板彎曲、扭曲的問題及尺寸穩定性之問題等。

為了因應上述之問題，可如特開平2-258337號中所揭示般，使用在180℃氬圍中能表現出超過10%之高伸長率之高溫伸長特性優異的電解銅箔（以下稱為「S-HTE箔」）。此外，如特開平5-24152號中所揭示般，其亦提倡著眼於在180℃氬圍中之拉伸強度以達成能解決上述問題之方法。然而，具體上而言仍未能完全地解決上述問題。

【發明概要】

因此，經本發明之發明者等銳意研究之結果，發現在180℃左右之氬圍中高溫伸長特性優異的電解銅箔，通常係為在其溫度帶中進行再結晶化者，且其再結晶化之進行程度與再結晶進行過程下於熱氬圍中之伸長率以及拉伸強度不一定有相關。

然後，經本發明之發明者等研究之結果，雖已在電解銅箔之量產過程中成功查明其再結晶化之程度即為施行控制之要因，然而由電化學及量產的觀點來看，若欲控制上述要因則所產生的製造成本就會變得極大，因而斷定在現階段有實行上的困難。

此外，另一方面，即使以去除上述要因為目的而施行改變製造步驟等之對策，也會因S-HTE箔其電化學方法所



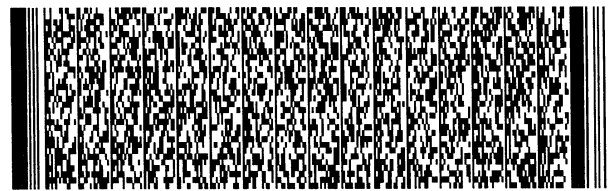
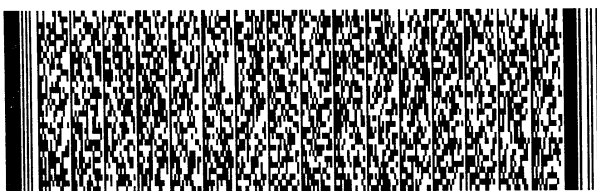
五、發明說明 (3)

具有的控制困難度即便以一定的比例製作出亦無助於鍍銅層壓板之彎曲、扭曲及尺寸穩定性之改善。亦即，在電解銅箔之製造過程中會產生不可避免的問題。因此，本案發明者，藉由使用最容易產生彎曲、扭曲之CEM-3型鍍銅層壓板，而查明可達成改善彎曲、扭曲及尺寸穩定性之銅箔係在何範圍內，終至完成本案發明。

在申請專利範圍第1項中為一電解銅箔，此電解銅箔係藉由在製造使用電解銅箔之鍍銅層壓板之際的熱處理步驟，以使得該電解銅箔之結晶組織具有再結晶化之低溫回火性，並在180°C之熱氛圍中表現出18%以上之高伸長率，其中：在170°C之熱氛圍中已經過時效處理下之拉伸強度其隨時間而減少的過程中，最大拉伸強度之最大減少速度在5~10分的時效時間之範圍內；並且具有以下物性：在具有以縱軸為拉伸強度、橫軸為時效時間所繪成的曲折線之[拉伸強度]-[時效時間]曲線之曲折部中，拉伸強度的變化量會變為3kg/mm²以上。

就所謂的在藉由製造鍍銅層壓板之際的熱處理步驟以使得結晶組織具有再結晶化之低溫回火性的銅箔而言，若依據IPC (The Institute for Interconnecting and Packaging Electronic Circuits) 規格來看的話，有分類於等級 (grade) 3之HTE箔。

因此，為了使以下之說明更容易理解，故先就電解銅箔之種類來進行說明。若依照IPC規格而言，電解銅箔可基於其伸長率、拉伸強度等之基本物性的觀點而分類成等



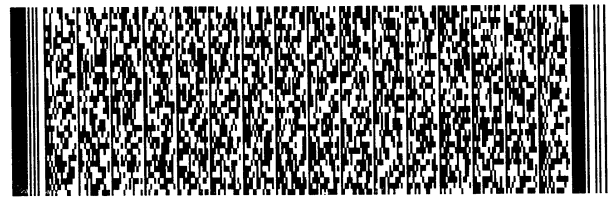
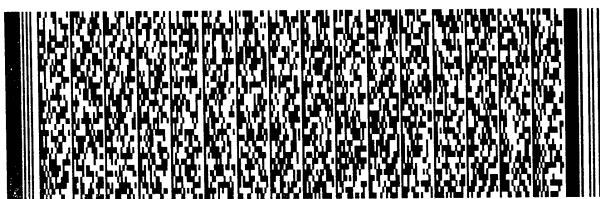
五、發明說明 (4)

級1~等級3。雖然分類方式係等級1為普通銅箔、等級2為高延展性 (high ductility) 箔，但時至今日，一般已將等級1以及等級2所屬之電解銅箔統稱為普通電解銅箔，而歸屬於等級3之電解銅箔一般係稱為HTE箔。此HTE箔由於係用來作為在180℃氛圍中具有3%以上之熱伸長率之銅箔的總稱來使用，故與屬於等級1以及等級2之電解銅箔其熱伸長率不滿2%之點具有很大的差異。

更進一步，在今日的印刷電路板相關產業中，更明確的將分類於等級3的銅箔區分為熱伸長率為3%~18%程度的電解銅箔（以下，僅稱為「HTE箔」）以及熱伸長率超過18~50%的電解銅箔（在以上及以下中，稱該銅箔為「S-HTE箔」），以落實對應其用途而靈活運用之目的。

在本處所言之HTE箔與S-HTE箔在根本上是不相同的，雖然雙方皆係由具有99.99%左右純度之電解析出銅所構成，然其析出結晶所具有的特性卻不同。於鍍銅層壓板的製造過程中，在將銅箔與基材層壓而施行熱壓成型時，需至少對電解銅箔施行170~180℃×60分鐘程度的加熱。若將該加熱後的結晶組織置於光學顯微鏡下進行觀察，則可確認於HTE箔處未見到再結晶化，而於S-HTE箔處則已產生再結晶化。

此乃為了控制銅箔之物性，故改變電解條件中的溶液組成、溶液濃度、溶液之過濾處理方法、溶液溫度、添加劑、電流密度等條件來進行製造，因此其析出結晶之結晶學的性質便不同。特別是愈是容易產生再結晶化之銅箔，



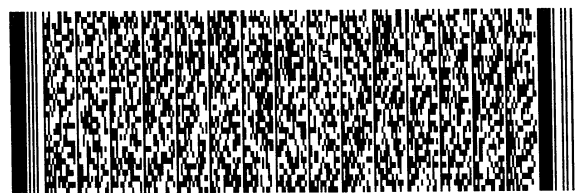
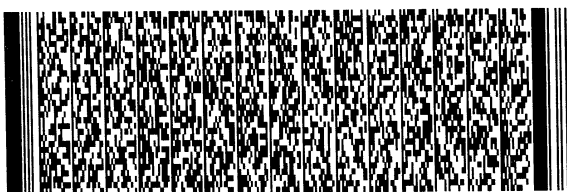
五、發明說明 (5)

與其他銅箔相比，在其結晶內部愈容易內藏高密度的轉移，並且，該轉移並非強固地固著，而是只需以微小的熱量就可快速的轉移而再排列，因而被認為會變成更容易發生再結晶化者。

電解銅箔之再結晶的進行程度會因其時效溫度以及時效時間而完全不同。為了確認上述再結晶的進行程度，故將已經由既定時間時效處理之電解銅箔進行剖面研磨，並以氯化鐵等進行蝕刻以觀察其結晶組織。上述之剖面組織觀察，由於電解銅箔係100微米厚以下之薄物質，故研磨方法以及蝕刻技術必須要相當的熟練，而任何一方都非能輕易地達到者。在第1圖中係表示出S-HTE箔其既定時效（加熱）前後的結晶組織之變化。

在上述第1圖中所示之S-HTE箔的結晶組織，係為當在使用上述銅箔做成鍍銅層壓板時，可有助於鍍銅層壓板之彎曲、扭曲及尺寸穩定性等之改善的例示者。對此，在第2圖中係表示在做成鍍銅層壓板時，鍍銅層壓板之彎曲、扭曲及尺寸穩定性等很差之S-HTE箔的結晶組織之代表物。然後，第1圖以及第2圖係表示在170°C下進行完時效處理之剖面結晶組織，而第3圖中則係表示在180°C下進行完時效處理時之結晶組織。一般而言，再結晶化之電解銅箔係在180°C以上之溫度下會非常快再結晶化者，第3圖之結晶組織亦證實了以上之論點，其比第1圖以及第2圖呈現更進一步地再結晶化。

近年來鍍銅層壓板之製造技術，由降低成本之要求等

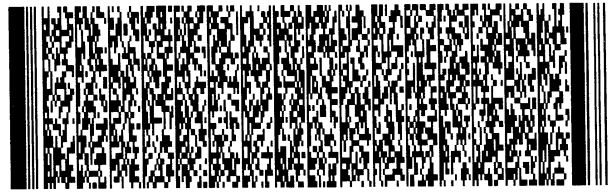
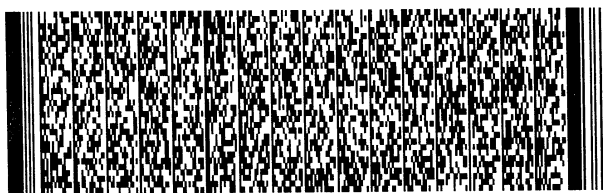


五、發明說明 (6)

來看已呈多方面發展。若以習知之批次加壓方式而言，由於除了在熱壓加工時充份的加壓，同時若欲充份再結晶化就必須賦予 180°C 左右的熱量，故在加工完之鍍銅層壓板上會產生彎曲、扭曲及尺寸穩定性等之問題而較不佳。並且，如特開平5-243698號所揭示般，雖然可在加壓加工終了後藉由再加熱來改善鍍銅層壓板之尺寸穩定性，但由於會使步驟增加而較不佳。

更進一步，若以所謂的連續層壓法之鍍銅層壓板製造方法來當作鍍銅層壓板之製造技術時，係將基材與電解銅箔以滾筒壓來壓合，再將其一邊輸送入硬化爐內一邊進行基材樹脂之硬化，再將硬化完畢之物質依照期望之大小予以切斷，即得到鍍銅層壓板。在上述製造方法中，由於係使用以少量的熱量即可快速硬化之樹脂作為基材，故在硬化爐內所賦予銅箔之熱量亦變得比習知之加壓法少。結果，導致電解銅箔之內部最後便維持在無法引起充份的再結晶化之狀態下。

若由以上內容來考量的話，就可知道能有助於改善鍍銅層壓板之彎曲、扭曲及尺寸穩定性等之S-HTE銅箔，必須是即使在低溫下亦可快速進行再結晶化者。然後，由習知來看，作為用以解決鍍銅層壓板之彎曲、扭曲及尺寸穩定性等之問題的線索而言，雖著眼於在 180°C 的氛圍中之伸長率、拉伸強度等，但仍無法完全地解決問題，所以其原因因而被認為是未考量再結晶之進行程度之故。如今，本案發明者等在已確認的限度內，發現電解銅箔其在熱氛

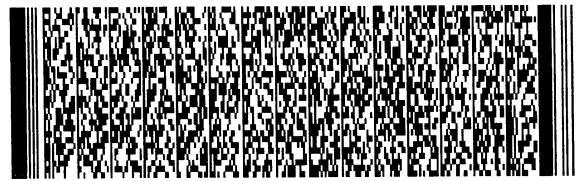
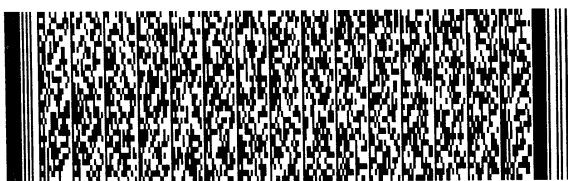


五、發明說明 (7)

圖中之伸長率、拉伸強度未必與再結晶之進行程度具有一致的相關性。特別是在 180°C 中之伸長率與拉伸強度，由於在其測定時再結晶化會同時進行，故有相關性無法明確顯現之傾向。

有鑑於此，本案發明者等，使用全部的S-HTE箔皆很容易進行再結晶之 180°C 左右的溫度來檢測可解決鍍銅層壓板之彎曲、扭曲及尺寸穩定性等之問題的電解銅箔之特性，以進行困難的選擇判斷。在在在第1圖中係表示可解決CEM-3鍍銅層壓板之彎曲、扭曲及尺寸穩定性問題的S-HTE箔在 170°C 下之時效後的剖面組織照片。在第2圖中係表示無法解決CEM-3鍍銅層壓板之彎曲、扭曲及尺寸穩定性問題的S-HTE箔在 170°C 下之時效後的剖面組織照片。由第1圖中所示之剖面結晶組織可知，在往縱方向成長之電解析出結晶組織中粒狀之再結晶組織開始成長。此時之再結晶粒的分佈，比起第2圖中所見之再結晶粒分佈而言係比較均勻，且再結晶亦快速進行。更進一步而言，再結晶粒之晶粒大小若與第2圖中所見之再結晶粒比較的話，可得知第1圖的再結晶粒比第2圖中可確認的再結晶粒更為緻密且微細。

在第3圖中係表示在 180°C 下經時效處理後之S-HTE箔之剖面組織照片。比起在 170°C 下之時效，可知10分鐘之時效就已產生完全的再結晶。此處所用的S-HTE箔，係使用第2圖之無法解決CEM-3鍍銅層壓板之彎曲、扭曲及尺寸穩定性問題者。雖然未圖示，但即使使用在第1圖中所使

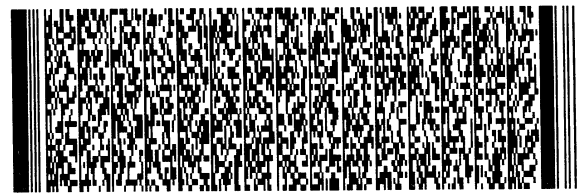


五、發明說明 (8)

用的S-HTE箔來觀察同樣的再結晶組織，亦很難區別。因此，所謂180°C的時效溫度，係指全部的S-HTE箔皆很容易進行再結晶之溫度而言，亦即每批次之再結晶化速度與所形成之再結晶粒的大小等之差異很難捉摸的時效溫度而言。

藉由對比第1圖~第3圖可知，本案發明者等利用比較在180°C下之時效以及對比在170°C下經時效處理後的再結晶化之程度，對於判斷S-HTE箔的再結晶化程度非常地有用。更進一步，可解決鍍銅層壓板之彎曲、扭曲及尺寸穩定性等問題之銅箔以及無法解決者之間的差異，亦可由測定在170°C的溫度下經既定時間之時效處理後所檢測出之拉伸強度而得到的[拉伸強度]-[時效時間]曲線之形狀所產生的大差異來明確判定。

在第4圖中，係將使用再結晶化速度不同的2種S-HTE箔試料其在170°C的溫度下經時效處理後所檢測出之[拉伸強度]-[時效時間]曲線之形狀以及在180°C的溫度下經時效處理後所檢測出之該曲線示於第4圖(a)以及第4圖(b)。拉伸強度之測定本身，係於既定時間之時效處理後，在室溫中利用基於IPC-TM-650之測定最大拉伸強度的方法來進行之。因此，第4圖以及以下所述之第5圖的縱軸之拉伸強度，係表示測定時之最大拉伸強度。由此處可知，全部的曲線皆在時效時間5分~10分之間於曲線的傾斜度產生急遽的變化，而顯現出所謂的曲折(knick)形狀。然而，比起在180°C下之曲線而言可知，在170°C下之各曲線



五、發明說明 (9)

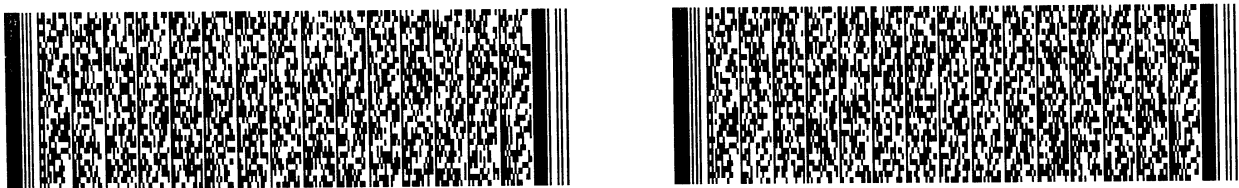
所具有的差異即變得非常的明顯。

在上述第4圖 (a) 以及第4圖 (b) 中，圖中之曲線1雖為S-HTE銅箔，但卻係再結晶速度慢、無助於解決鍍銅層壓板之彎曲、扭曲等之銅箔，而圖中之曲線2則係本案發明之S-HTE銅箔。因此，由第4圖 (a) 與第4圖 (b) 可知，在170°C之溫度下進行時效處理時，可輕易地判別批次間之銅箔物性的差別。

更進一步，經本案發明者等反覆研究之結果，在170°C之時效處理下所得到的具有[拉伸強度]-[時效時間]曲線之曲折部的拉伸強度之變化量在變為3kg/mm²以上時，即可明白得知能確實地解決鍍銅層壓板之彎曲、扭曲及尺寸穩定性之問題。關於在此處所言之具有[拉伸強度]-[時效時間]曲線之曲折部是指怎麼樣的部份乃使用第5圖來進行說明。

在第5圖中係揭示有A點、B點、C點等3點。在此處所稱之曲折部係指A點與B點之間的區域，若由[拉伸強度]-[時效時間]曲線 (曲線I) 之全體來判斷之，即相當於將此曲線進行微分所得到的斜率呈急遽變化之區域的部份。因此，所謂「曲折部之拉伸強度的變化量」，即係將A點之拉伸強度 (第5圖中之D點) 減去B點之拉伸強度 (第5圖中之E點) 所得之差 $\Delta p/s$ 。

為了判斷最大拉伸強度之最大減少速度顯現之時效時間，故使用以下之方法來進行之。將[拉伸強度]-[時效時間]曲線 (曲線I) 之曲折部的A點與B點之間的曲線進行微



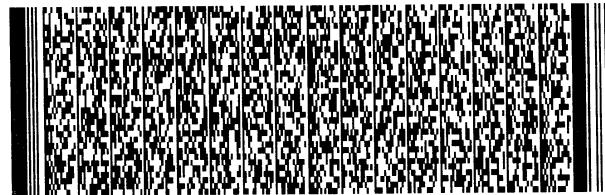
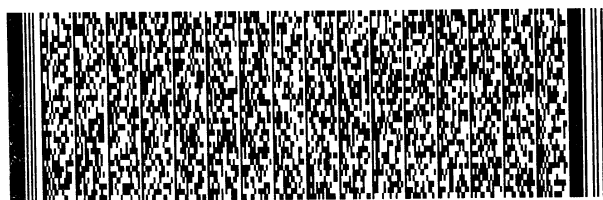
五、發明說明 (10)

分而求其斜率，再應用此斜率作為曲線I而成如第5圖中所示之常態分佈（高斯分布），並在對應其頂點之位置推算出C點。然後，判斷此C點之位置是否在5~10分的時效時間範圍內。例如，在170℃下所測定出之如第4圖（a）中所示之曲線1係不合於所謂的C點位置在5~10分的時效時間範圍內之條件，故不滿足如申請專利範圍第1項所述之條件。

如以上所述般即可判斷出能有助於可確實解決鍍銅層壓板之彎曲、扭曲及尺寸穩定性等之問題的S-HTE銅箔之品質的定義。因此，本案發明者等，為了使能確實保證供給於市場之S-HTE銅箔的品質，故認為品質檢查方法之確立乃必要而不可或缺的。

因此，在申請專利範圍第2項中係揭示一種電解銅箔之品質檢查方法，用以檢查如申請專利範圍第1項所述之電解銅箔，其包括下列步驟：將同一批次的該電解銅箔做成2個1公分×10公分之長方形狀試料，再對該2個試料中之一個施以170℃×5分鐘之時效處理、另一個試料則施以170℃×10分鐘之時效處理後，將各個試料降至室溫狀態，之後再將各試料安裝至拉伸試驗器並以桿（rod）速度50mm/min來施行拉伸，以求得此時各個試料之最大拉伸強度，並確認其差會在3kg/mm²以上。

習知之銅箔的熱檢查方法，除了在美國保險公司之共同規格（UL7960安全規格）所規定之針對特殊的印刷電路板之耐熱試驗等以外，幾乎一般皆採使用180℃溫度氛圍



五、發明說明 (11)

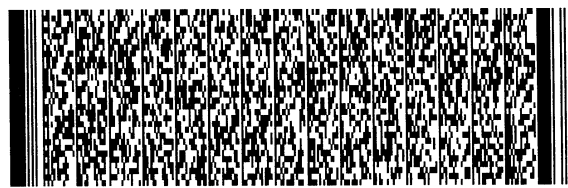
之檢查方法。然而，上述之於 180°C 溫度氛圍中之S-HTE銅箔的評鑑物性值卻無法用來當作反映再結晶化程度之指標。因此，本案發明者等將已經過 170°C 下之時效處理的S-HTE銅箔其可作為加熱後物性之指標的拉伸強度來進行判斷。

本案發明者等，為了成功確立上述之檢查方法，以超過300批次之S-HTE銅箔來當作檢測母體。本案發明者等，藉由檢測使用了前述銅箔的CEM-3鍍銅層壓板之彎曲、扭曲及尺寸穩定性，而確認了如申請專利範圍第1項所述之電解銅箔可達成本案發明之目的，同時亦確認了適當的作為電解銅箔之檢查方法。

亦即，由申請專利範圍第1項所述之內容即可知，能用以改善鍍銅層壓板之彎曲、扭曲及尺寸穩定性的銅箔，乃係：①最大拉伸強度之最大減少速度在5~10分之時效時間之範圍內；②[拉伸強度]-[時效時間]曲線之曲折部中，拉伸強度的變化量在 $3\text{kg}/\text{mm}^2$ 以上。其必須滿足上述2點之條件。

然而，經檢查上述300批次以上之銅箔的結果，可用以改善鍍銅層壓板之彎曲、扭曲及尺寸穩定性的銅箔，其拉伸強度幾乎皆在5分到10分之時效處理之間變化達 $3\text{kg}/\text{mm}^2$ 以上，故藉由研究所得到的實驗規則來考量之，因而認為若經時效時間5分與10分之熱處理後所測定出之拉伸強度其差異在 $3\text{kg}/\text{mm}^2$ 以上的話，即可解決問題。

因而，在申請專利範圍第3項中係揭示出一種使用如



五、發明說明 (12)

申請專利範圍第1項所述之電解銅箔的鍍銅層壓板。藉由使用如申請專利範圍第1項所述之電解銅箔，即可改善鍍銅層壓板、特別是CEM-3基板的彎曲、扭曲及尺寸穩定性，並能提高蝕刻步驟中之光阻形成精確度及蝕刻精確度，而能輕易地使所形成之銅箔電路微細化。

【圖式簡單說明】

第1圖~第3圖係表示用來說明本案發明之電解銅箔之再結晶組織的光學顯微鏡觀察影像。

第4圖係表示具體測定之電解銅箔的拉伸強度與時效時間之關係。

第5圖係表示電解銅箔的拉伸強度與時效時間之間關係的模式圖。

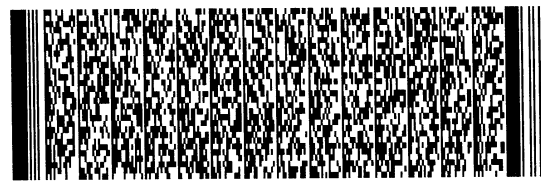
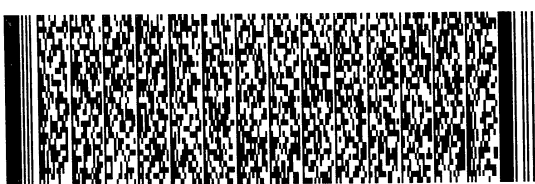
第6圖係表示電解銅箔之剖面結構的模式圖。

第7圖係表示電解銅箔之製造步驟的模式圖。

【實施例】

以下，藉由利用表示S-HTE銅箔1之剖面結構的第6圖以及表示製造步驟之第7圖，來就本案發明之電解銅箔的製造方法、使用以此製造方法所得到之電解銅箔的CEM-3鍍銅層壓板之製造以及其彎曲、扭曲及尺寸穩定性之評鑑結果進行更詳細的說明。另外，由於在第6圖中之防銹層等記敘困難，故將其省略。

一般來說，電解銅箔係經由電解步驟A與表面處理步驟B所製造出來者，本案發明之S-HTE銅箔1亦係利用相同的順序來製造者。



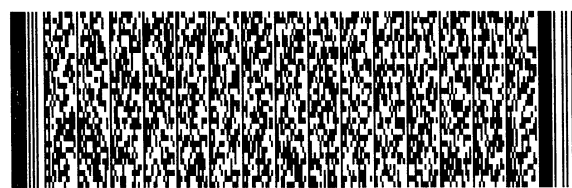
五、發明說明 (13)

首先，就電解步驟A來進行說明。電解步驟A，係在加工印刷電路板之際施行成為電流導體之電解銅箔1的主體銅層2之製造的階段。電解裝置3，係在做成轉筒（drum）形狀之旋轉陰極4與沿著該旋轉陰極4之形狀而相向配置之鉛系陽極5之間流以硫酸銅溶液，並利用電解反應來使銅析出於旋轉陰極4之轉筒表面，則該析出之銅就成為箔狀態，並由旋轉陰極4連續剝下而捲繞。藉由控制在上述電解步驟A中所形成之主體銅層2之特性，即可決定所賦予之電解銅箔的級數。

在電解步驟A中所使用的電解液，係使用硫酸銅（ $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ）280~360克/升、硫酸100~150克/升之酸性硫酸銅溶液，並在溶液溫度約 50°C 、電流密度 $50\sim 100\text{A}/\text{dm}^2$ 的條件下進行連續電解而得到S-HTE銅箔。在此處，係使用硫酸銅（ $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ）360克/升、硫酸150克/升、溶液溫度 49°C 、電流密度 $100\text{A}/\text{dm}^2$ 的條件來製造出在公稱厚度18微米（ μm ）之銅箔製造上所使用的主體銅層2。

然後，為了進行S-HTE銅箔1之製造所使用的電解液其特徵為：將電解前之溶液進行活性碳處理，並在活性碳處理後20分鐘以內供予電解。此時之活性碳處理條件，係將電解液與活性碳在相對於1公升的電解液而言存在有約0.5~5.0克之活性碳的條件下使進行接觸，其接觸時間約為20秒左右。

藉此，在電解步驟A中所得者即為表面處理前之



五、發明說明 (14)

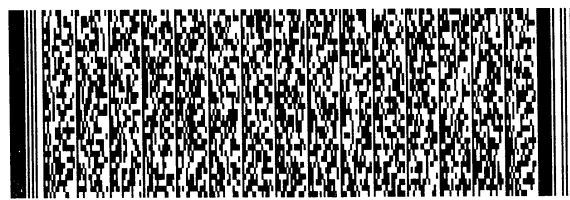
S-HTE銅箔的主體銅層2。以下，為了能更容易地進行說明，故將上述主體銅層2之僅銅箔部份稱為「析出箔6」。在此析離箔6的階段中，係呈並未進行任何防銹處理等之表面處理的狀態，故直接電析出後的銅因為呈活性化狀態因此處於非常容易被空氣中的氧氧化之狀態。

由上述析出箔6之與旋轉陰極4接觸之狀態所剝下之面會變成轉印有經過鏡面處理之旋轉陰極表面的形狀，且因為其係具有光澤的光滑面故稱其為光澤面7。相對於此，位於析出側之析出箔的表面形狀由於會因析出銅之結晶生長速度而變成不同的結晶面，故會形成山型之凹凸形狀，所以稱其為粗糙面8。此粗糙面8係用來作為在製造鍍銅層壓板時與絕緣材料層壓之面。

其次，上述析離箔6係在表面處理步驟B中施行對粗糙面8之粗糙化處理與防銹處理。對粗糙面8之粗糙化處理，係在硫酸銅溶液中流以所謂的焦電鍍條件之電流，而使微細銅粒9析出附著於粗糙面8之山型凹凸形狀上，再直接於平滑電鍍條件之電流範圍下進行被覆電鍍，以防止微細銅粒9脫落。因此，以下稱析出附著有微細銅粒9之粗糙面8為「粗糙化處理面10」。

接著，在表面處理步驟B中，係於粗糙化處理已終了之析出箔6之表裡利用鋅、鋅合金、鉻系之電鍍等來進行防銹處理，再藉由乾燥、捲繞以製造出作為製品之S-HTE銅箔。以下，就表面處理步驟之細節進行說明。

在表面處理步驟B中，如第6圖所示而捲出之析出箔6



五、發明說明 (15)

係使用在表面處理機11內呈蛇行行走型之物。以下，依據構成表面處理機11之各種槽的連續配置順序而就製造條件等來進行說明。

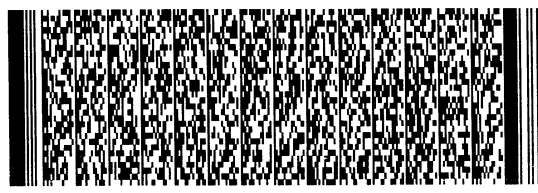
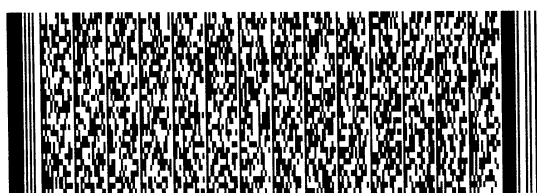
所捲出之析出箔6最初係置入酸洗處理槽12之中。令酸洗處理槽12的內部充滿濃度150克/升、液溫30℃之稀硫酸溶液，並利用30秒的浸泡時間來去除附在析出箔6上之油脂成份，同時去除多餘的表面氧化被覆膜。

由酸洗處理槽12輸送出之析出箔6，為了在析出箔6的表面上形成微細銅粒9，故進入粗糙化處理部13中。在粗糙化處理部13內進行之處理，係由使在析出箔6之一面上析出附著微細銅粒9之槽13A以及用來防止此微細銅粒9脫落之被覆電鍍槽13B所構成。

在於析出箔6之上析出附著微細銅粒9的槽13A之中，係使用硫酸銅溶液並在濃度為100克/升硫酸、18克/升銅、液溫25℃、電流密度10A/dm²的焦電鍍條件下進行10秒鐘電解，以使微細銅粒9析出附著。此時，平板之陽極電極14係如第7圖中所示般為相對於已形成微細銅粒9之析出箔6之面而平行配置。

在用來防止微細銅粒9脫落之被覆電鍍槽13B之中，係使用硫酸銅溶液並在濃度為150克/升硫酸、65克/升銅、液溫45℃、電流密度15A/dm²的平滑電鍍條件下進行20秒鐘電解。此時，平板之陽極電極14係如第6圖中所示般為相對於已附著形成微細銅粒9之析出箔6之面而平行配置。

在防銹處理槽15中係使用鋅作為防銹元素來進行防銹



五、發明說明 (16)

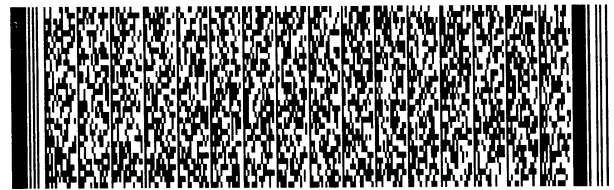
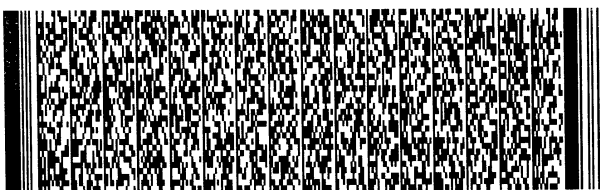
處理。在此處，使用鋅板作為陽極電極之溶解性陽極16，其作用是用來維持防銹處理槽15內鋅濃度的平衡。而此處之電解條件則係使用硫酸鋅浴，並維持70克/升硫酸、20克/升鋅之濃度平衡，且液溫為40℃、電解時間為10秒、電流密度為15A/dm²。

防銹處理一終了，就把最終的析出箔6置於乾燥處理部17中，並使其通過加熱至氬圍溫度110℃之爐內40秒，再將其捲繞成圓筒狀而完成18微米厚之S-HTE銅箔1。在以上之步驟中，析出箔6在表面處理機11內的輸送速度為2.0公尺/分，而在各槽之每個步驟間則設置有可水洗約15秒鐘之水洗槽18來進行洗淨，以防止在之前處理槽中所使用的溶液被夾帶混入。

使用上述S-HTE銅箔1以及作為基材之150微米厚的CEM-3基材來製造30公分見方之雙面鍍銅層壓板，並進行彎曲、扭曲及尺寸穩定性之評鑑。此時之評鑑方法係如下所述。

彎曲以及扭曲之評鑑係將上述雙面鍍銅層壓板乘載於極平滑的固定盤上而以靜置法來檢測之。彎曲之測定係依照JIS C-6481, 5. 22為標準，令上述雙面鍍銅層壓板之凸面朝上而置於固定盤之上並測定離固定盤表面之最大距離。若以承載於固定盤上之狀態的鍍銅層壓板之寬度為L、離固定盤表面之最大距離為H，則換算出之彎曲率(%) = (H/L) × 100。

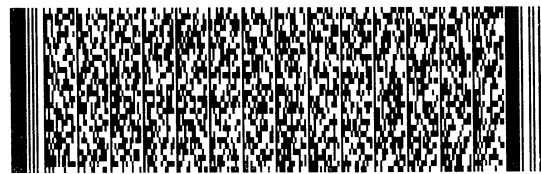
扭曲之測定係依照IPC-TM-650, 2. 4. 22所規定之方



五、發明說明 (17)

法來進行之。亦即，將上述雙面鍍銅層壓板乘載於極平滑的固定盤上，令其凸面朝上而置於固定盤之上並使此雙面鍍銅層壓板之4角中的3點呈接觸於固定盤之狀態，再測定剩下之1角的部份離固定盤表面之最大距離。若以承載於固定盤上之狀態的鍍銅層壓板之對角長度為L、離固定盤表面之最大距離為D，則換算出之扭曲率(%) = $(D/L) \times 100$ 。

然後，尺寸穩定性係依照JIS C-6481, 5.16為標準來進行之。在30公分見方之雙面鍍銅層壓板之4角分別施以基準孔加工，並以令上述基準孔彼此間之評鑑點間隔250微米之方式來進行之，再於20℃、60~70% RH中放置24小時後，測定基準孔間隔，並以此值為 l_0 。之後，將雙面之銅箔層蝕刻去除，並在80℃下乾燥15分鐘，再於20℃、60~70% RH中放置1小時後，測定基準孔間隔，並以此值為 l_1 以用來作為求出蝕刻後之尺寸變化率的基準。此外，銅箔層蝕刻後，在170℃下加熱0.5小時，再於20℃、60~70% RH中放置1小時後，測定基準孔間隔，並以此值為 l_2 以用來作為求出加熱後之尺寸變化率的基準。換算式為：
[蝕刻後之尺寸變化率(%)] = $(l_0 - l_1) / l_0 \times 100$ ，[加熱後之尺寸變化率(%)] = $(l_0 - l_2) / l_0 \times 100$ 。



五、發明說明 (18)

表 1

彎曲率 (%)		1.0	
扭曲率 (%)		0.5	
尺寸穩定性 (%)	蝕刻後	MD:0.007	TD:0.005
	加熱後	MD:0.030	TD:0.010

MD：往電解銅箔製造時之捲繞方向所測定之值

TD：往與MD方向垂直之方向、亦即所謂的寬方向所測定之值

比較例

在本比較例中，係將實施例中於電解步驟A所使用的電解液不經活性碳處理來製造18微米厚之普通電解銅箔，並進行與實施例相同之評鑑。此處，由於僅在電解步驟A中不進行活性碳處理，其他步驟皆與前述實施例相同，故將重複之記述省略。以下之表2中係表示同實施例之評鑑結果。

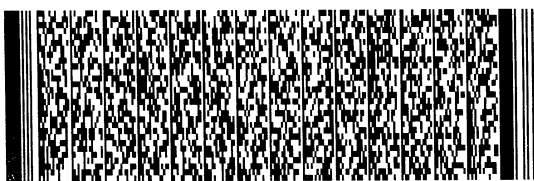
表 2

彎曲率 (%)		5.0	
扭曲率 (%)		3.2	
尺寸穩定性 (%)	蝕刻後	MD:0.063	TD:0.034
	加熱後	MD:0.108	TD:0.057

MD：往電解銅箔製造時之捲繞方向所測定之值

TD：往與MD方向垂直之方向、亦即所謂的寬方向所測定之值

比較表1與表2可知，使用本案發明之電解銅箔的表1所示之值，比表2所示之值小。並且，由使用本案發明之



五、發明說明 (19)

S-HTE 電解銅箔所製造出之鍍銅層壓板的表1之值來判斷之，係分別表現出極為優良之值。此乃表示藉由使用本案發明之S-HTE電解銅箔，即可在不增加麻煩的步驟等情況下輕易地將鍍銅層壓板之彎曲率、扭曲率及尺寸穩定性向上提昇。

【發明效果】

藉由將使用本發明之S-HTE電解銅箔所製造出之鍍銅層壓板用於印刷電路板上，即可改善彎曲、扭曲及尺寸穩定性。所謂可改善彎曲及扭曲之意，係指由於可使對銅箔表面之光阻密著性變得均勻且能均勻的曝光，故容易形成更微細的微細電路。此外，因為尺寸穩定性往上提昇，故多層印刷電路板其層間位置之裝合即變得更容易，因此對於大量層壓法以及層疊法特別有利。

【符號說明】

- | | |
|------------|------------|
| 1~電解銅箔、 | 2~主體銅層、 |
| 3~電解裝置、 | 4~旋轉陰極、 |
| 5~鉛系陽極、 | 6~析出箔、 |
| 7~光澤面、 | 8~粗糙面、 |
| 9~微細銅粒、 | 10~粗糙化處理面、 |
| 11~表面處理機、 | 12~酸洗處理槽、 |
| 13~粗糙化處理部、 | 14~陽極電極、 |
| 15~防銹處理槽、 | 16~溶解性電極、 |
| 17~乾燥處理部、 | 18~水洗槽 |

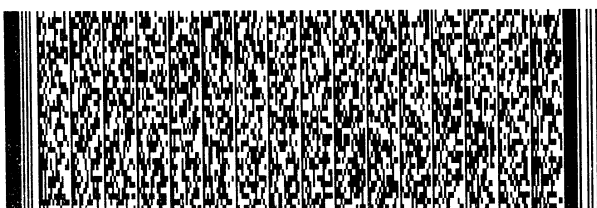


四、中文發明摘要 (發明之名稱：電解銅箔及其物性檢查方法以及利用此電解銅箔之鍍銅層壓板)

提供一種用以解決已層壓電解銅箔後之鍍銅層壓板的彎曲、扭曲的問題與尺寸穩定性的問題之電解銅箔以及一種用來保證品質之檢查方法。

此處所使用的電解銅箔，係藉由在製造使用電解銅箔之鍍銅層壓板之際的熱處理步驟，以使得該電解銅箔之結晶組織具有再結晶化之低溫回火性，並在 170°C 之熱氛圍中表現出18%以上之高伸長率，其中：在 170°C 之熱氛圍中已經過時效處理下之拉伸強度其隨時間而減少的過程中，最大拉伸強度之最大減少速度在5~10分的時效時間之範圍內；並且具有以下物性：在具有以縱軸為拉伸強度、橫軸為時效時間所繪成的具有曲折線之[拉伸強度]-[時效時間]曲線之曲折部中，拉伸強度的變化量會變為 $3\text{kg}/\text{mm}^2$

英文發明摘要 (發明之名稱：)



四、中文發明摘要 (發明之名稱：電解銅箔及其物性檢查方法以及利用此電解銅箔之鍍銅層壓板)

以上。

英文發明摘要 (發明之名稱：)



六、申請專利範圍

1. 一種電解銅箔，係藉由在製造使用電解銅箔之鍍銅層壓板之際的熱處理步驟，以使得該電解銅箔之結晶組織具有再結晶化之低溫回火性，並在 180°C 之熱氛圍中表現出18%以上之高伸長率，

其中：

在 170°C 之熱氛圍中已經過時效處理下之拉伸強度其隨時間而減少的過程中，最大拉伸強度之最大減少速度在5~10分的時效時間之範圍內；以及

具有以下物性：在具有以縱軸為拉伸強度、橫軸為時效時間所繪成的曲折線之[拉伸強度]-[時效時間]曲線之曲折部中，拉伸強度的變化量會變為 $3\text{kg}/\text{mm}^2$ 以上。

2. 一種電解銅箔之物性檢查方法，用以檢查如申請專利範圍第1項所述之電解銅箔，包括下列步驟：

將同一批次的該電解銅箔做成2個1公分×10公分之長方形狀試料，再對該2個試料中之一個施以 $170^{\circ}\text{C} \times 5$ 分鐘之時效處理、另一個試料則施以 $170^{\circ}\text{C} \times 10$ 分鐘之時效處理後，將各個試料降至室溫狀態，之後再將各試料安裝至拉伸試驗器並以桿（rod）速度 $10\text{mm}/\text{min}$ 來進行試驗，以求得此時各個試料之最大拉伸強度，並確認其差會在 $3\text{kg}/\text{mm}^2$ 以上。

3. 一種鍍銅層壓板，係使用電解銅箔所製造，其特徵在於：

該電解銅箔，係藉由在製造鍍銅層壓板之際的熱處理步驟，以使得該電解銅箔之結晶組織具有再結晶化之低溫



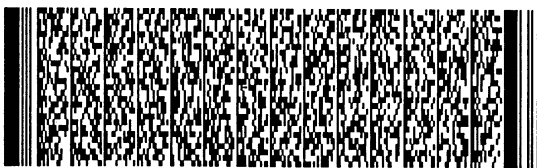
六、申請專利範圍

回火性，並在 180°C 之熱氬圍中表現出18%以上之高伸長率，而且，

在 170°C 之熱氬圍中已經過時效處理下之拉伸強度其隨時間而減少的過程中，最大拉伸強度之最大減少速度在5~10分的時效時間之範圍內，

並具有以下物性：在具有以縱軸為拉伸強度、橫軸為時效時間所繪成的曲折線之[拉伸強度]-[時效時間]曲線之曲折部中，拉伸強度的變化量會變為 $3\text{kg}/\text{mm}^2$ 以上。

修正
91年2月5日
補充



89125579

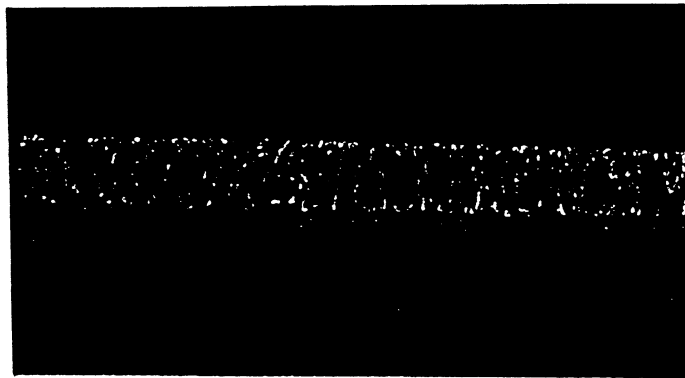


時效條件 170°C × 5 分

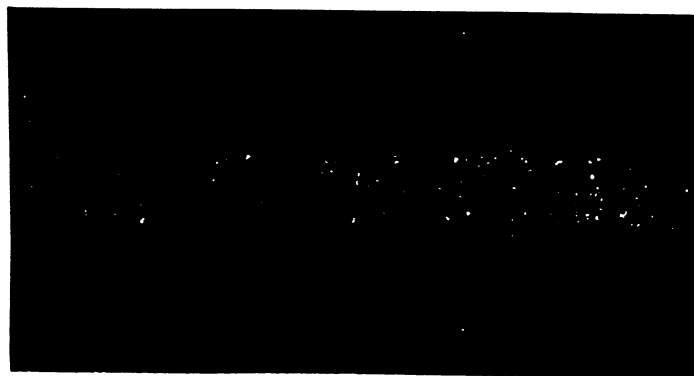


時效條件 170°C × 10 分

第 1 圖

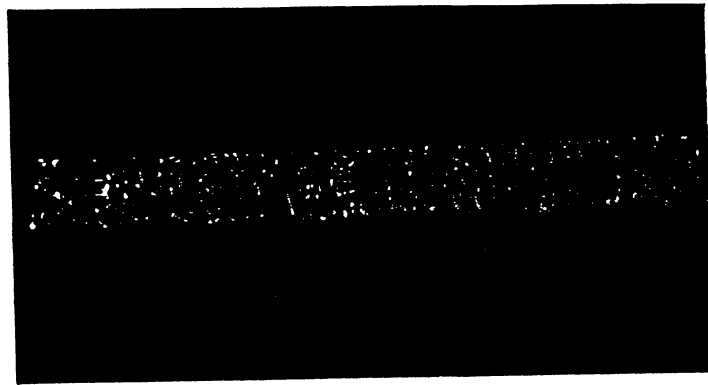


時效條件 170°C × 5 分

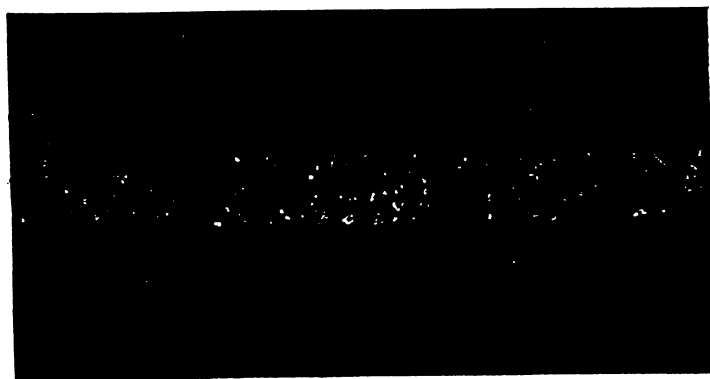


時效條件 170°C × 10 分

第 2 圖

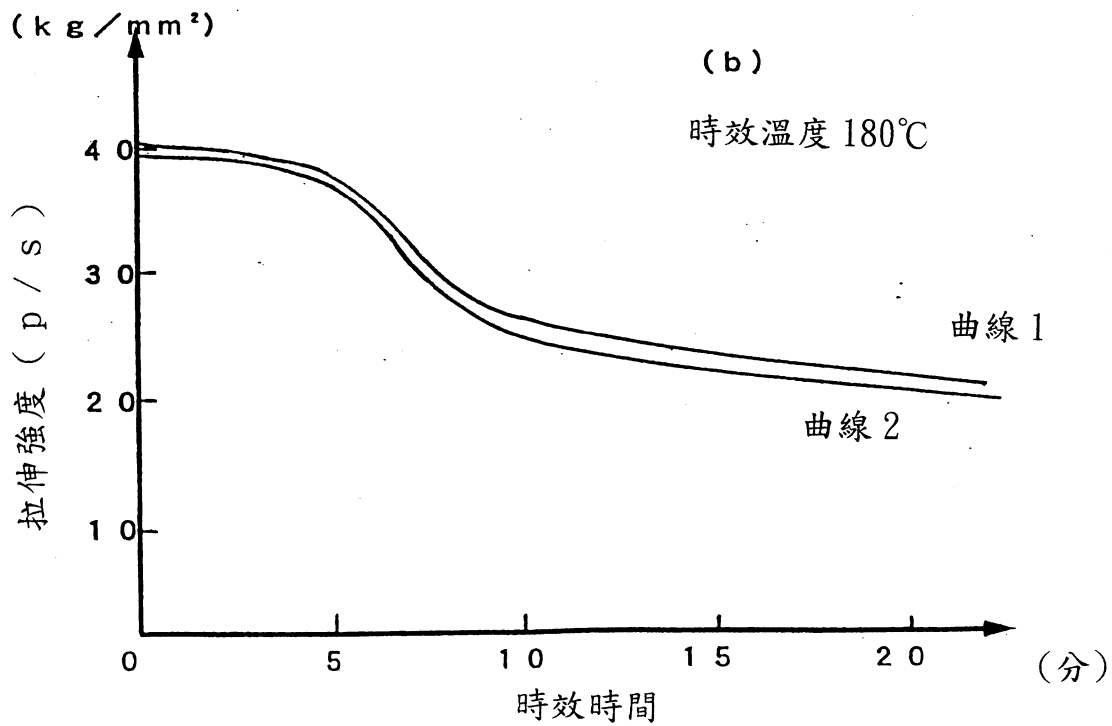
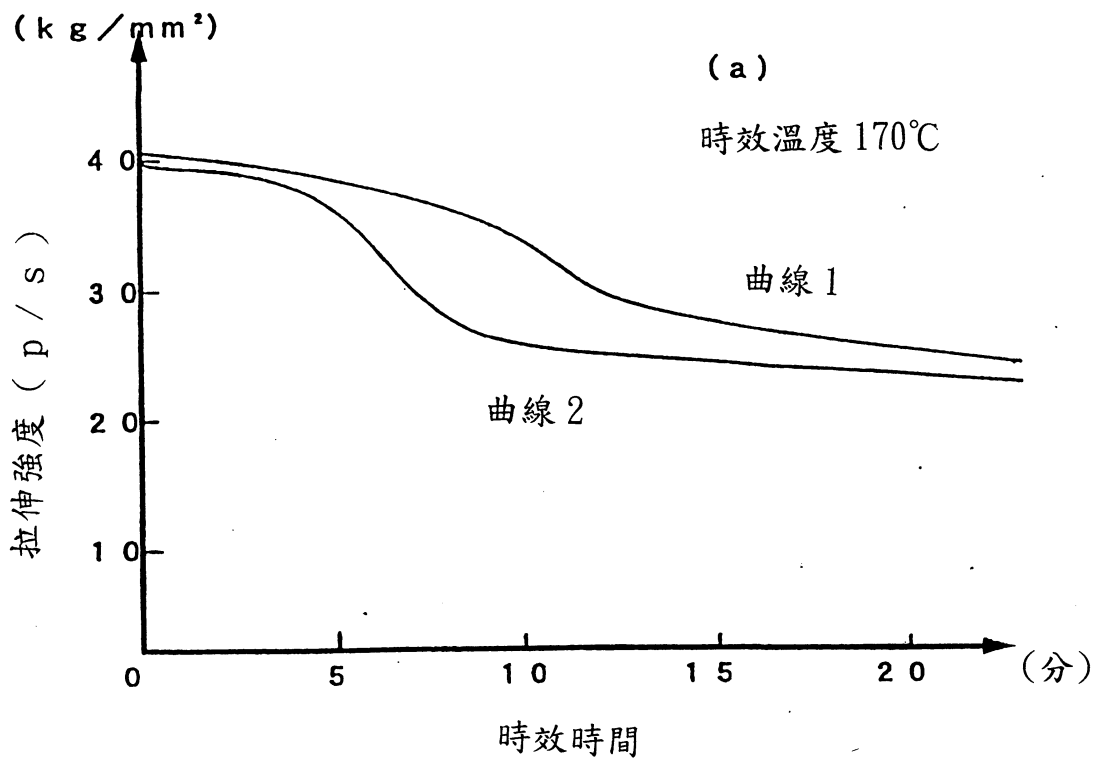


時效條件 180°C × 5 分

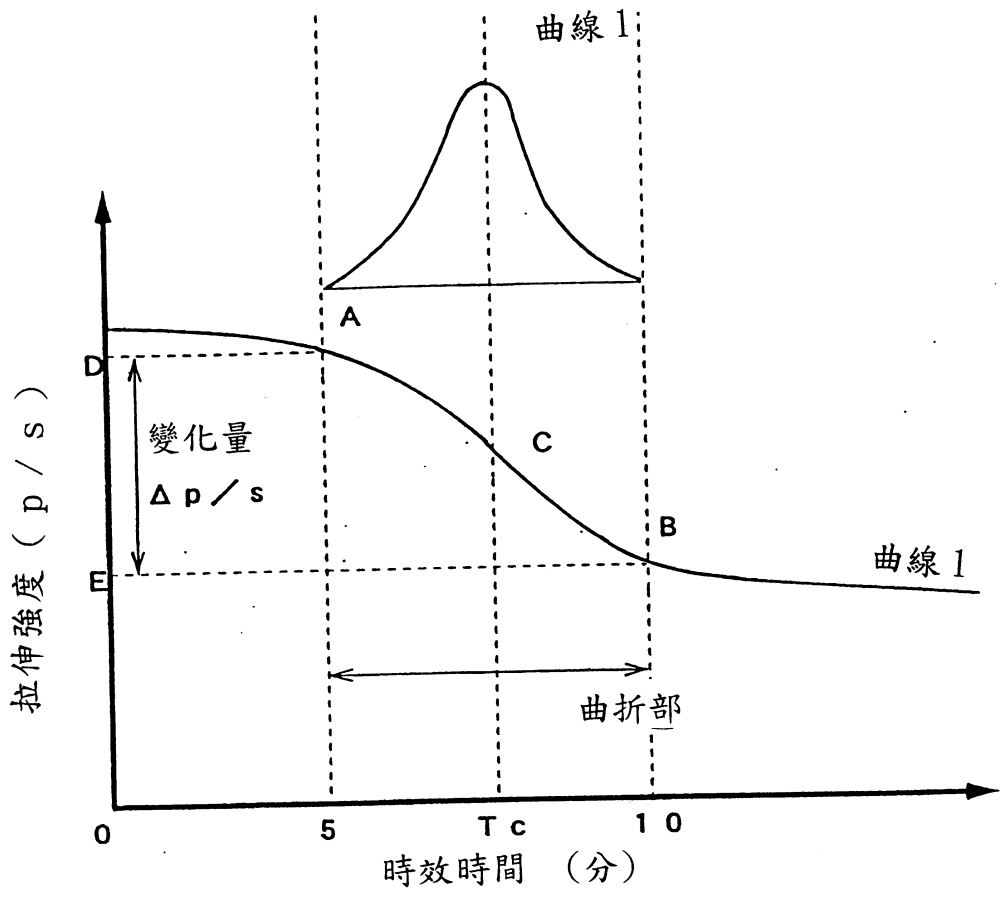


時效條件 180°C × 10 分

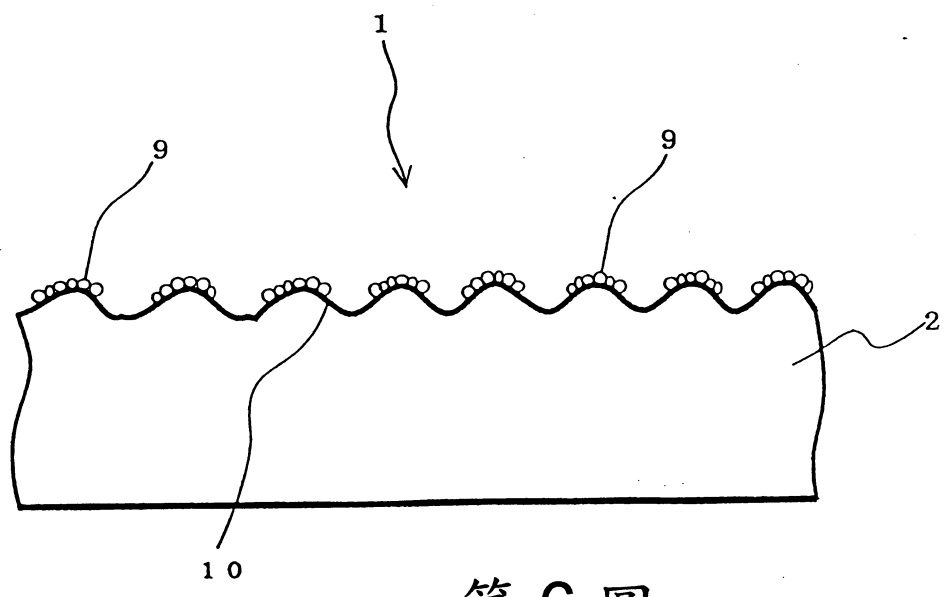
第 3 圖



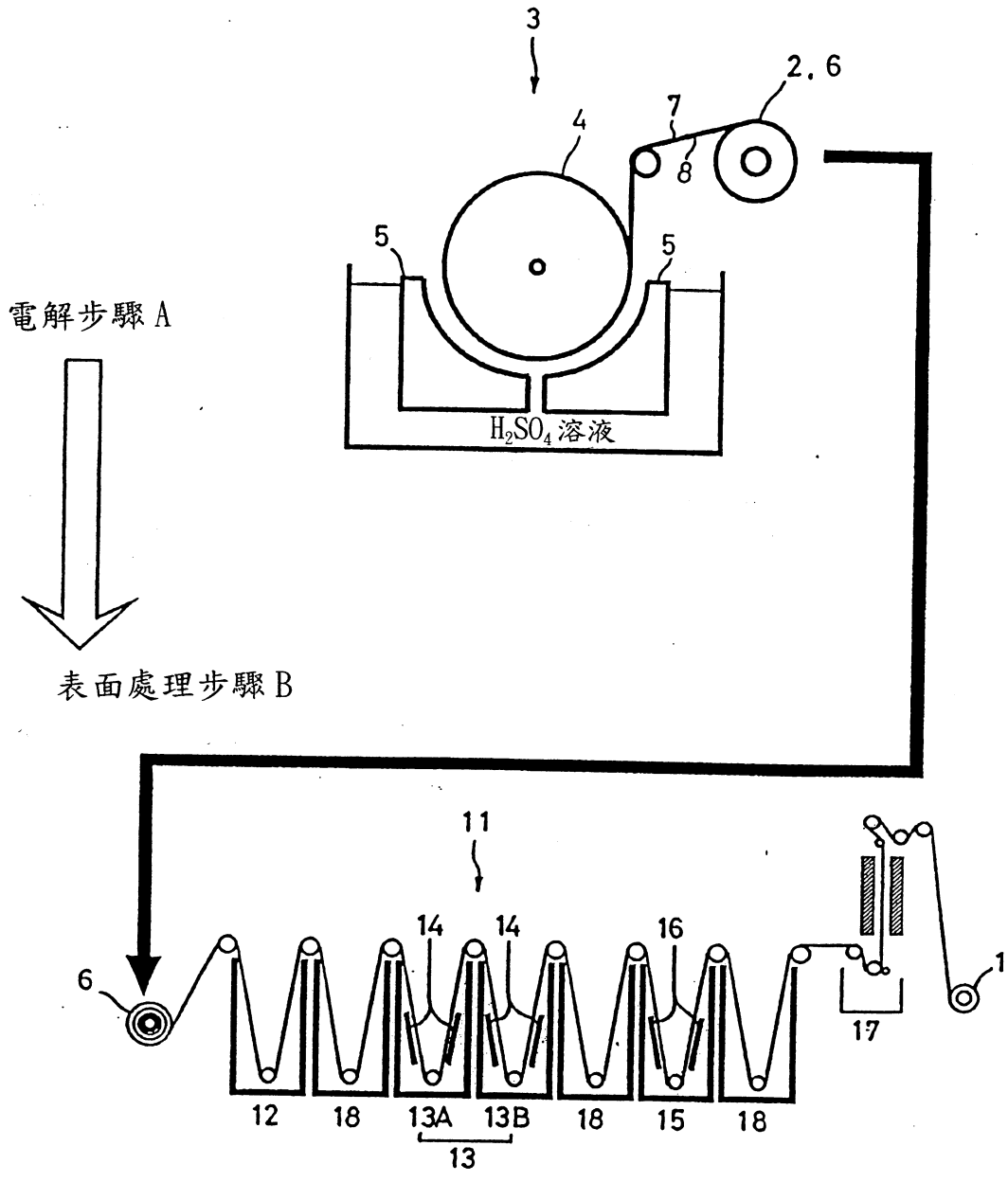
第 4 圖



第 5 圖



第 6 圖



第 7 圖