



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 105873759 A

(43)申请公布日 2016.08.17

(21)申请号 201480071796.8

(22)申请日 2014.12.26

(30)优先权数据

10-2013-0166914 2013.12.30 KR

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.06.30

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/KR2014/012941 2014.12.26

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/102322 KO 2015.07.09

(71)申请人 日进材料股份有限公司

地址 韩国全罗北道益山市

(72)发明人 范元辰 崔恩实 宋基德

(74)专利代理机构 北京铭硕知识产权代理有限公司 11286

代理人 孙昌浩 李盛泉

(51)Int.Cl.

B32B 15/04(2006.01)

H05K 1/03(2006.01)

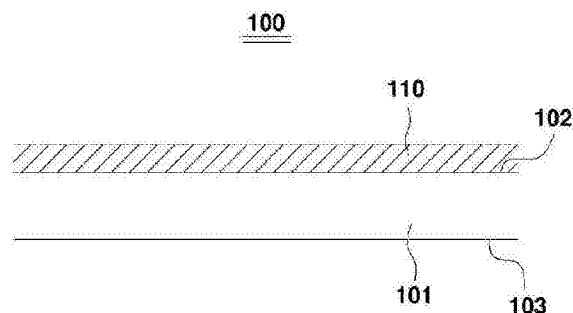
权利要求书2页 说明书10页 附图2页

(54)发明名称

铜箔、包含该铜箔的电气部件以及电池

(57)摘要

本发明公开一种铜箔，其表现出优良的蚀刻性，与此同时表现出高透光率。所公开的铜箔在至少一个表面包括：表面处理层，包含金属氧化物。



1. 一种铜箔, 在至少一个表面包括:
表面处理层, 包含金属氧化物。
2. 如权利要求1所述的铜箔, 其中, 所述金属氧化物包括如下金属元素中的至少一种金属:
Cu、Co、Ni、Fe、Sn、Zn、In以及W。
3. 如权利要求1所述的铜箔, 其中, 所述金属氧化物包括如下金属氧化物中的至少一种金属氧化物:
Co-O、Ni-O、Co-Ni-O以及Cu-Co-Ni-O。
4. 如权利要求1所述的铜箔, 其中, 所述表面处理层中的金属被覆膜量为500至20,000 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 。
5. 如权利要求1所述的铜箔, 其中, 所述表面处理层中的氧含量为1至40重量%。
6. 如权利要求1所述的铜箔, 其中, 所述表面处理层中氧含量在与铜箔接触的表面处最大, 且在暴露于外部的表面处最小。
7. 如权利要求1所述的铜箔, 其中, 在所述铜箔中与表面处理层接触的面被定义为表面处理面, 所述表面处理面的表面粗糙度Rz为0.1至1.5 μm 。
8. 如权利要求1所述的铜箔, 其中, 剥离强度为0.4至0.6kgf/cm。
9. 如权利要求1所述的铜箔, 其中, 透光率为65%以上。
10. 如权利要求1所述的铜箔, 其中, 在所述铜箔中与表面处理层接触的面被定义为表面处理面, 所述表面处理面形成有包含铜粒子的微细糙化粒子层。
11. 如权利要求10所述的铜箔, 其中, 所述铜粒子的粒径为0.01至2 μm 。
12. 如权利要求10所述的铜箔, 其中, 所述微细糙化粒子层的厚度为0.01至2 μm 。
13. 一种电气部件, 包括:
绝缘性基材; 以及
如权利要求1至12中的任意一项所述的铜箔, 贴附于所述绝缘性基材的一个表面。
14. 一种电池, 包括:
如权利要求1至12中的任意一项所述的铜箔。
15. 一种铜箔的表面处理方法, 包括如下步骤:
准备铜箔; 以及
在所述铜箔的至少一个表面形成包含金属氧化物的表面处理层。
16. 如权利要求15所述的铜箔的表面处理方法, 其中, 形成所述表面处理层的步骤为如下的步骤:
将所述铜箔浸泡在包含有金属、氨化合物以及络合剂的表面处理液并进行电解。
17. 如权利要求16所述的铜箔的表面处理方法, 其中, 所述金属为如下金属中的至少一种金属:
Cu、Co、Ni、Fe、Sn、Zn、In以及W。
18. 如权利要求16所述的铜箔的表面处理方法, 其中, 所述氨化合物为硫酸铵。
19. 如权利要求16所述的铜箔的表面处理方法, 其中, 所述络合剂为柠檬酸、甘氨酸以及焦磷酸中的至少一种。
20. 如权利要求16所述的铜箔的表面处理方法, 其中, 所述金属以1至50g/l的含量得到

包含。

21. 如权利要求16所述的铜箔的表面处理方法,其中,所述氨化合物以1至100g/l的含量得到包含。

22. 如权利要求16所述的铜箔的表面处理方法,其中,所述络合剂以1至100g/l的含量得到包含。

23. 如权利要求16所述的铜箔的表面处理方法,其中,在形成所述表面处理层的步骤之前,还包括如下步骤:

在形成所述表面处理层的表面,形成包含铜粒子的微细糙化粒子层。

铜箔、包含该铜箔的电气部件以及电池

技术领域

[0001] 本发明涉及一种铜箔、包含该铜箔的电气部件以及电池,尤其涉及一种耐热性及蚀刻性优良且表现出高透光率的铜箔。

背景技术

[0002] 电子工业中使用的印刷电路板(PCB;printed circuit board)用层叠板将酚树脂、环氧树脂等热固性树脂浸泡在玻璃织布(cloth)、牛皮纸、玻璃纤维无纺布等,并将所述树脂半固化而制备预浸料,并在所述预浸料的单面或双面层叠铜箔而制造。而且,多层印刷电路板将电路形成于所述覆铜层叠板(copper-clad laminate)的双面而形成内层材料,并将预浸料作为媒介而将铜箔层叠于内层材料的双面而制造。

[0003] 当在预浸料的单面或双面层叠铜箔时,由于材料之间的互异,使粘接率不足,从而可能在后续工序中使铜箔从预浸料分离而导致产品不良。因此,在铜箔上执行施加预浸料之类的旨在提高与树脂之间的粘接性的表面处理。

[0004] 使用于所述印刷电路板的制造的铜箔被执行粗糙化处理,该粗糙化处理通过在铜箔的一个表面贴附微细的铜粒子等而形成凹凸。当执行与预浸料等树脂之间的接合时,粗糙化处理的铜箔的凹凸形状被埋设于基材树脂内,从而提供锚固效应(anchoring effect),据此使铜箔与基材树脂之间的密合性提高。

[0005] 并且,近来受到内置印刷电路板的电子装置的轻薄短小化、高功能化的影响,对印刷电路板的布线密度的要求也与日俱增。因为产品的品质需要提高,而且通过蚀刻而形成的电路的形状也趋于高质化,所以需要一种可完全执行阻抗控制的水平的电路蚀刻因素。

[0006] 当如上所述的铜箔的表面处理得到执行时,铜箔与基材树脂之间的密合性提高,然而针对微电路的蚀刻性却可能降低。因此,为了解决这种电路的蚀刻因素问题,尝试了如下的途径:在未执行粗糙化处理的铜箔的表面上,为了确保与基材树脂之间的粘接性而应用包含环氧树脂的树脂层,于是省去粗糙化处理也能够使铜箔与基材树脂之间具备良好的粘接性等。

[0007] 然而,环氧树脂虽可提供优良的粘接性,但是热稳定性和耐化学性不足,因此在制造印刷电路板的过程中存在与铜箔之间的粘接性降低的问题。

[0008] 而且,随着铜箔的表面处理,在PCB工序等后续工序中视认性劣化,于是在光学对准(optical alignment)工艺等要求预定水平的光透明度的工艺中,存在产品不良率增大或工艺效率降低的问题。

[0009] 因此,需要提出一种既表现出与基材树脂之间的高粘接性又表现出优良的蚀刻性和透光性的铜箔。

发明内容

[0010] 技术问题

[0011] 本发明是为了解决如上所述的技术问题而提出的,其目的在于提供一种耐热性及

蚀刻性优良且表现出高透光率的铜箔。

[0012] 技术方案

[0013] 为了达到如上所述之目的,根据本发明的一个方面的一种铜箔,在至少一个表面包括:表面处理层,包含金属氧化物。

[0014] 金属氧化物可包括如下金属中的至少一种金属:Cu、Co、Ni、Fe、Sn、Zn、In以及W。金属氧化物可以是如下金属氧化物中的至少一种金属氧化物:Co-O、Ni-O、Co-Ni-O以及Cu-Co-Ni-O。

[0015] 表面处理层中的金属被覆膜量可以是500至20,000 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 。表面处理层中的氧含量可以是1至40wt%(重量百分比)。其中,所述表面处理层中氧含量可在与铜箔接触的表面处最大,并可在暴露于外部的表面处最小。

[0016] 如果在铜箔中与表面处理层接触的面被定义为表面处理面,则表面处理面的表面粗糙度Rz可以是0.1至1.5 μm 。

[0017] 在根据本发明的铜箔中,剥离强度可以是0.4至0.6kgf/cm,透光率可以是65%以上。

[0018] 如果在铜箔中与表面处理层接触的面被定义为表面处理面,则表面处理面可形成有包含铜粒子的微细糙化粒子层。此时,铜粒子的粒径可以是0.01至2 μm ,微细糙化粒子层的厚度可以是0.01至2 μm 。

[0019] 根据本发明的另一方面,提出一种电气部件,包括:绝缘性基材;如上所述的铜箔,贴附于绝缘性基材的一个表面。

[0020] 根据本发明的又一方面,提供一种包括如上所述的铜箔的电池。

[0021] 根据本发明的又一方面,提供一种铜箔的表面处理方法,包括如下步骤:准备铜箔;在铜箔的至少一个表面形成包含金属氧化物的表面处理层。

[0022] 形成表面处理层的步骤可以是如下的步骤:将铜箔浸泡在包含有金属、氨化合物以及络合剂的表面处理液并进行电解。

[0023] 其中,金属可以是如下金属中的至少一种金属:Cu、Co、Ni、Fe、Sn、Zn、In以及W。

[0024] 表面处理液中包含的氨化合物可以是硫酸铵,络合剂可以是柠檬酸、甘氨酸以及焦磷酸中的至少一种。

[0025] 可以使金属以1至50g/l的含量得到包含,并使氨化合物以1至100g/l的含量得到包含,而且使络合剂以1至100g/l的含量得到包含。

[0026] 本发明中在形成表面处理层的步骤之前,还可以包括如下步骤:在形成表面处理层的表面,形成包含铜粒子的微细糙化粒子层。

[0027] 有益效果

[0028] 根据本发明的铜箔具有如下技术效果:耐热性及蚀刻性优良且表现出高透光率,从而使视认性得到改善。因此,在后续工序(尤其是光学对准工序之类的后续工序)中降低不良率,而且工艺效率得到提高。

附图说明

[0029] 图1为根据本发明的一个实施例的铜箔的剖视图。

[0030] 图2为根据本发明的另一实施例的铜箔的剖视图。

- [0031] 图3为根据本发明的又一实施例的铜箔的剖视图。
- [0032] 图4为根据本发明的又一实施例的铜箔的剖视图。
- [0033] 图5为根据本发明的又一实施例的铜箔的剖视图。
- [0034] 图6为根据本发明的又一实施例的铜箔的剖视图。
- [0035] 最优实施形态
- [0036] 根据本发明的一个方面的铜箔在至少一个表面包括：表面处理层，包含有金属氧化物。

具体实施方式

[0037] 以下，对根据优选实施例的铜箔、包含所述铜箔的电气部件以及铜箔的表面处理方法进行更加详细的说明。

[0038] 根据本发明的铜箔在至少一个表面包括表面处理层，该表面处理层包含金属氧化物。在铜箔为电解铜箔的情况下，表面处理层可位于铜箔制造时被赋予电解鼓的表面特性的光泽面(Shiny side;S面)及作为另一面的析出面(Matte side;M面)中的至少一面。即，表面处理层可位于光泽面上，或者位于析出面上，或者位于光泽面和析出面这两者上。

[0039] 形成有包含金属氧化物的表面处理层的铜箔因金属氧化物的特性而被决定了耐热性及耐药品性优良，而且透光率较高，因此在蚀刻所述铜箔而形成电路的情况下也表现出优良的蚀刻性。

[0040] 作为用于将部件贴装于电路图案的方法，在形成有电路图案的面上照射光而确认相反面的膜的透射光，以确认电路图案的形状，然后将部件贴装于正确的位置。因此，对于透光率较低的铜箔而言，可能在贴装所述部件时难以寻找正确的位置。

[0041] 根据本发明的铜箔在表面处理层中包含金属氧化物，因此透光率高，从而使电路图案上的部件贴装效率提高。

[0042] 图1至图3为根据本发明的实施例的铜箔的剖视图。在图1中，铜箔100以如下方式形成：未执行表面处理的未处理铜箔101的析出面102上形成有表面处理层110，光泽面103上则并未形成表面处理层。在图2中，铜箔200以如下方式形成：未处理铜箔201的析出面202上没有形成表面处理层，光泽面203上形成有表面处理层210。不同于此，在图3中，铜箔300以如下方式形成：未处理铜箔301的析出面302形成有第一表面处理层310，光泽面303形成有第二表面处理层311。

[0043] 表面处理层因包含金属氧化物而表现出高透光率，因此可根据部件贴装位置而恰当地选择究竟在光泽面、析出面、或光泽面与析出面这双面中的哪个面形成表面处理层。

[0044] 表面处理层中包含的金属氧化物可包括Cu、Co、Ni、Fe、Sn、Zn、In以及W中的至少一种金属。例如，金属氧化物可以是Co-O、Ni-O、Co-Ni-O以及Cu-Co-Ni-O中的至少一种金属氧化物。

[0045] 表面处理层中金属被覆膜量可以是500至20,000 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ ，如果小于500 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ ，则透光率无法高达足以提高部件贴装效率的程度，如果超过20,000 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ ，则由于包含的金属的含量过高，因此可能导致制造成本过高地上升，并可能出现残渣分离的问题。

[0046] 并且，表面处理层中包含的氧含量因金属含量而异，氧含量例如可以是1至40wt%（重量百分比）。如果氧含量过低，则透光率可能下降，如果氧含量过高，则可能导致残渣分

离。

[0047] 表面处理层可具有关于氧的浓度梯度。即,在表面处理层内,氧含量可在外部表面处最低,且氧含量可在铜箔的表面处最高。即,在表面处理层内,随着与铜箔之间的距离增加,氧含量逐渐减少。由于铜箔具有氧浓度梯度,可以提高表面处理层的外部表面的透光率,且铜箔的整体透光率增加,并使与铜箔相邻处的氧含量较高,因此可以抑制残渣的分离。

[0048] 为了将微电路图案形成于铜箔,蚀刻性须较高,然而在铜箔的表面粗糙度较高的情况下蚀刻性降低。相反,如果铜箔的表面粗糙度较低,则蚀刻性提高。但是,如果铜箔的表面粗糙度降低,则与树脂之间的密合性降低,从而使粘接力下降。因此,铜箔的表面粗糙度应当兼顾蚀刻性以及树脂之间的粘接性而调节。

[0049] 如果将铜箔中与表面处理层接触的面称为表面处理面,则表面处理面的表面粗糙度 R_z 可以是 0.1 至 $1.5\mu\text{m}$ 。如果表面处理面的表面粗糙度 R_z 小于 $0.1\mu\text{m}$,则蚀刻性变得优良,然而与树脂之间的粘接性却过于低劣,如果表面处理面的表面粗糙度 R_z 大于 $1.5\mu\text{m}$,则虽然与树脂之间的粘接性变得优良,但蚀刻性却降低,因此难以形成微电路图案。

[0050] 作为用于调节表面处理面的表面粗糙度的方法,可在表面处理面形成包含铜粒子的微细糙化粒子层。铜粒子可形成为粒径处于 0.01 至 $2\mu\text{m}$ 范围的微细粒子。而且,微细糙化粒子层的厚度可以是 0.01 至 $2\mu\text{m}$ 。

[0051] 图4至图6为根据本发明的实施例的铜箔的剖视图。在图4中,铜箔400以如下方式形成:首先在未处理铜箔401的析出面402形成微细糙化粒子层420,然后在微细糙化粒子层420的上部形成表面处理层410。图4的铜箔400的光泽面403上未形成表面处理层。在图5中,铜箔500在未处理铜箔501的析出面502上并未形成微细糙化粒子层或表面处理层,却在光泽面503形成有微细糙化粒子层520,且其上部形成有表面处理层510。不同于此,在图6中,铜箔600在未处理铜箔601的析出面602上形成有第一微细糙化粒子层620和第一表面处理层610,且在光泽面603上形成有第二微细糙化粒子层621,并在其上部形成有第二表面处理层611。

[0052] 通过考虑部件贴装位置、树脂类型以及蚀刻性等,可以恰当地选择究竟在光泽面、析出面、或光泽面与析出面这双面中的哪个面形成微细糙化粒子层和表面处理层。

[0053] 根据本发明的铜箔的剥离强度可以是 0.4 至 0.6kgf/cm ,而且所述铜箔的透光率可以是 65% 以上。铜箔的透光率优选为 65% 以上,虽然透光率越高越好,但如果试图将其提高到 95% 以上,则包含金属氧化物的表面处理层变得太厚,因此与树脂之间的密合性可能降低。

[0054] 根据本发明的另一方面,提供一种电气部件,包括:绝缘性基材;贴附于绝缘性基材的一个表面的铜箔。电气部件中包含的铜箔包括电路,该电路是通过对铜箔进行时刻而形成的电路。

[0055] 作为这样的电子部件,例如包括TAB带、印刷电路板(PCB)、柔性印刷电路板(FPC; Flexible PCB)等,然而并不局限于此,只要是本技术领域可用于将所述铜箔贴附在绝缘性基材上而使用的电气部件就都适用。

[0056] 根据本发明的又一方面,提供一种包含前述铜箔的电池。铜箔可被使用为电池的阴极集电体,然而并不局限于此,而也可以用作电池中使用的其他构成要素。电池并不特别

受限而一应包含一次电池、二次电池,只要是本技术领域中所使用的如下电池即可:将铜箔使用为集电体电池,如锂离子电池、锂聚合物电池、锂空气电池等。

[0057] 根据本发明的又一方面,提供一种铜箔的表面处理方法,包括如下步骤:准备铜箔;将包含金属氧化物的表面处理层形成于铜箔的至少一个表面。即,本实施例中,在表面未被处理的未处理铜箔的至少一个表面形成包含金属氧化物的表面处理层,从而制造出表面得到处理的铜箔。在形成表面处理层的步骤中,可将铜箔浸泡在包含有金属、氮化合物以及络合剂的表面处理液中,并通过实施电解而进行所述形成表面处理层的步骤。

[0058] 在根据本发明的铜箔的表面处理方法中,将铜箔浸泡在包含有金属、氮化合物以及络合剂的表面处理液并进行电解,从而形成包含金属氧化物的表面处理层。形成金属氧化物的金属可采用Cu、Co、Ni、Fe、Sn、Zn、In以及W中的至少一种。

[0059] 表面处理液中包含氮化合物和络合剂,氮化合物可以是硫酸铵,络合剂可以是柠檬酸、甘氨酸、焦磷酸以及硼酸构成的组中选择的至少一种,然而并不局限于此,只要是本技术领域中所使用为络合剂的物质就都可以采用。柠檬酸可以是金属盐形态。例如,柠檬酸的金属盐可以是柠檬酸钾、柠檬酸钠、柠檬酸铁、柠檬酸钙、柠檬酸三钠、柠檬酸铁铵或者其混合物。柠檬酸的金属盐如果被添加到镀浴则成为柠檬酸盐(citrate)离子。柠檬酸盐离子有助于镀浴中包含的金属以金属氧化物形态得到镀覆,而且还起到降低镀浴电压的作用。

[0060] 表面处理液中包含的金属以1至50g/l的含量得到包含。如果表面处理液中包含的金属含量过低,则金属氧化物无法充分形成,从而无法获得高透光率,而如果金属含量过高,则表面处理层形成得太厚,从而可能降低与树脂之间的密合性。

[0061] 氮化合物可以以1至100g/l的含量得到包含,络合剂可以以1至100g/l的含量得到包含。氮化合物可以是氨水、硫酸铵、氯化铵以及醋酸铵中的至少一种,然而并不局限于此,只要是本技术领域中所使用的氮化合物就都可以采用。

[0062] 在形成包含金属氧化物的表面处理层的步骤之前,可在形成表面处理层的面上形成包含铜粒子的微细糙化粒子层,从而调节形成表面处理层的面的表面粗糙度。微细糙化粒子层可通过如下方式形成:在未得到表面处理的铜箔的一个表面或两个表面上利用包含铜的电解液进行电解镀覆。

[0063] 根据本发明的铜箔可额外得到表面处理。对于电解铜箔而言,析出面、光泽面、或者析出面与光泽面两者(与树脂粘接的面)可被实施表面处理,以使金属箔与绝缘树脂之间的密合性达到实用水平或者其以上水平。

[0064] 作为额外的处理,例如可以列举耐热性及耐化学性处理、铬酸盐处理、硅烷偶联处理中的至少一种处理或者这些处理的组合等,且可以根据后续工序而恰当地选择究竟实施哪种表面处理。

[0065] 耐热性及耐化学性处理例如可通过将镍、锡、锌、铬、钼、钴等金属中的至少一种或者其合金应用溅射、电镀或无电解镀覆而以薄膜形态形成于金属箔上。在成本方面优选电镀方式。为了使金属离子的析出变得容易,可将柠檬酸盐、酒石酸盐、氨基磺酸盐等络合剂添加必要量。

[0066] 在铬酸盐处理中,利用包含6价至3价铬离子的水溶液。铬酸盐处理固然可以采用单纯的浸泡方式,然而优选以阴极处理方式执行。优选在0.1至70g/L的重铬酸钠、1至13的

pH、15至60℃的浴温度、0.1至5A/dm²的电流密度、0.1至100秒的电解时间条件下执行。也可以用铬酸或重铬酸钾取代重铬酸钠而执行所述处理。而且，铬酸盐处理优选在防锈处理之上实施，据此可进一步提高耐湿性及耐热性。

[0067] 作为用于硅烷偶联处理的硅烷偶联剂，例如可以使用如下物质：环氧官能硅烷，例如3-环氧丙基三甲氧基硅烷、2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷等；氨基官能硅烷，例如3-氨丙基三甲氧基硅烷、N-2-(氨乙基)-3-氨丙基三甲氧基硅烷、N-2-(氨乙基)-3-氨丙基二甲氧基硅烷等；烯炔官能硅烷，例如乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基苯基三甲氧基硅烷、乙烯基三(2-甲氧基乙氧基)硅烷等；丙烯酸官能硅烷，例如3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷等；甲基丙烯酸酯官能硅烷，例如3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷等；巯官能硅烷，例如3-巯丙基三甲氧基硅烷等。这些官能硅烷既可以单独应用，也可以将多个官能硅烷混合应用。

[0068] 这种偶联剂可在水等溶剂中以0.1至15g/L的浓度溶解并在室温至70℃的温度下涂布在金属箔，或者进行电吸附。所述硅烷偶联剂通过与金属箔表面的防锈处理金属的氢氧基缩合结合而形成被覆膜。在硅烷偶联处理过后，通过加热、紫外线照射等而形成稳定的结合。加热则在100至200℃的温度下干燥处理2至60秒。紫外线照射则在200至400nm、200至2500mJ/cm²的范围内执行。而且，硅烷偶联处理优选对铜箔的最外层执行，据此可进一步改善耐湿性以及绝缘树脂组成物与金属箔之间的密合性。

[0069] 以下，列举优选实施例而更加详细地说明本发明，然而本发明并不局限于此。

[0070] <实施例1>

[0071] 1、制备铜箔

[0072] *将析出面(M面)的表面粗糙度(Rz)为1.5μm以下、厚度为12μm的电解铜箔在100g/L的硫酸中浸泡处理5秒时间，并在酸洗处理过后利用纯净水清洗。

[0073] 2、形成微细糙化粒子层

[0074] 在制备的铜箔的表面，在下述条件的镀浴中，通过Cu镀覆而形成了微细糙化粒子层。

[0075] Cu浓度：20g/L

[0076] 硫酸浓度：100g/L

[0077] 镀浴温度：30℃

[0078] 电流密度：15A/dm²

[0079] 通电时间：3秒

[0080] 形成的铜微细糙化粒子层的厚度为0.5μm。

[0081] 3、形成作为表面处理层的金属氧化物层

[0082] 在如下条件的镀浴中通过镀覆Ni而形成了Ni-O金属氧化物层。

[0083] Ni浓度：2g/L

[0084] 柠檬酸钠：35g/L

[0085] 硫酸铵浓度：20g/L

[0086] pH：5.1

[0087] 镀浴温度：30℃

[0088] 电流密度：25A/dm²

[0089] 通电时间:5秒

[0090] 形成的金属氧化物层的金属贴附量为 $2,000\mu\text{g}/\text{dm}^2$,金属氧化物层的全体组成中,包含60wt%的Ni,包含40wt%的氧。

[0091] <实施例2>

[0092] 1、制备铜箔

[0093] 将析出面(M面)的表面粗糙度(R_z)为 $1.5\mu\text{m}$ 以下、厚度为 $12\mu\text{m}$ 的电解铜箔在100g/L的硫酸中浸泡处理5秒时间,并在酸洗处理过后利用纯净水清洗。

[0094] 2、形成微细糙化粒子层

[0095] 在制备的铜箔的表面上,在与实施例1条件相同的镀浴中,通过镀覆Cu而形成了微细糙化粒子层。

[0096] 3、形成金属氧化物层

[0097] 在下述条件的镀浴中,通过镀覆Co而形成了Co-O金属氧化物层。

[0098] Co浓度:8g/L

[0099] 柠檬酸钠:35g/L

[0100] 硫酸铵浓度:20g/L

[0101] pH:5.0

[0102] 镀浴温度:30℃

[0103] 电流密度: $25\text{A}/\text{dm}^2$

[0104] 通电时间:5秒

[0105] 形成的金属氧化物层的金属贴附量为 $4,000\mu\text{g}/\text{dm}^2$,金属氧化物层的全体组成中,包含70wt%的Co,包含30wt%的氧。

[0106] <实施例3>

[0107] 1、制备铜箔

[0108] 将析出面(M面)的表面粗糙度(R_z)为 $1.5\mu\text{m}$ 以下、厚度为 $12\mu\text{m}$ 的电解铜箔在100g/L的硫酸中浸泡处理5秒时间,并在酸洗处理过后利用纯净水清洗。

[0109] 2、形成微细糙化粒子层

[0110] 在制备的铜箔的表面上,在与实施例1条件相同的镀浴中,通过镀覆Cu而形成了微细糙化粒子层。

[0111] 3、形成金属氧化物层

[0112] 在下述条件的镀浴中,通过镀覆Co-Ni而形成了Co-Ni-O金属氧化物层。

[0113] *Co浓度:8g/L;Ni浓度:2g/L

[0114] 柠檬酸钠:35g/L

[0115] 硫酸铵浓度:20g/L

[0116] pH:4.7

[0117] 镀浴温度:30℃

[0118] 电流密度: $25\text{A}/\text{dm}^2$

[0119] 通电时间:7秒

[0120] 形成的金属氧化物层的金属贴附量为 $8,000\mu\text{g}/\text{dm}^2$,金属氧化物层的全体组成中,包含55wt%的Co,包含35wt%的Ni,包含10wt%的氧。

[0121] <比较例1>

[0122] 1、制备铜箔

[0123] 将析出面(M面)的表面粗糙度(Rz)为 $1.5\mu\text{m}$ 以下、厚度为 $12\mu\text{m}$ 的电解铜箔在 100g/L 的硫酸中浸泡处理5秒时间,并在酸洗处理过后利用纯净水清洗。

[0124] 2、形成微细糙化粒子层

[0125] 在制备的铜箔的表面上,在与实施例1条件相同的镀浴中,通过镀覆Cu而形成了微细糙化粒子层。

[0126] <比较例2>

[0127] 1、制备铜箔

[0128] 将光泽面(S面)的表面粗糙度(Rz)为 $1.5\mu\text{m}$ 以下、厚度为 $18\mu\text{m}$ 的电解铜箔在 100g/L 的硫酸中浸泡处理5秒时间,并在酸洗处理过后利用纯净水清洗。

[0129] 2、形成微细糙化粒子层

[0130] 在制备的铜箔的表面上,在下述条件的镀浴中通过镀覆Cu而形成了微细糙化粒子层。

[0131] Cu浓度: 20g/L

[0132] 硫酸浓度: 100g/L

[0133] 镀浴温度: 30°C

[0134] 电流密度: 15A/dm^2

[0135] 通电时间:3秒

[0136] 形成的铜微细糙化粒子层的厚度为 $0.5\mu\text{m}$ 。

[0137] 3、形成金属层

[0138] 在下述条件的镀浴中,通过镀覆Ni而形成了Ni金属层。

[0139] Ni浓度: 3g/L

[0140] 次磷酸钠: 15g/L

[0141] 硼酸: 25g/L

[0142] pH:4.5

[0143] 镀浴温度: 45°C

[0144] 电流密度: 0.5A/dm^2

[0145] 通电时间:3秒

[0146] 形成的金属氧化物层的金属贴附量为 $500\mu\text{g/dm}^2$,金属层包含100重量%的Ni。

[0147] 评估例1:表面组成分析

[0148] 针对实施例1至3、比较例1至2中制造出的铜箔,实施了俄歇深度(Auger depth)分析。俄歇深度分析是一种如下的技术手段:将数百 $\text{\AA}$ 大小的电子束(Electron beam)入射到材料的表面,并测量释放出的俄歇电子(Auger electron)的能量,从而分析出构成材料表面的元素的种类及量。

[0149] 分析结果,在实施例1中Ni-O层分析结果金属氧化物层的表面中氧的测定含量为40wt%,实施例2中对Co-O层进行分析的结果氧含量测定结果为30wt%,实施例3中对Co-Ni-O层进行分析的结果金属氧化物层的表面处的氧含量测定结果为10wt%。而且,比较例2的表面氧含量测定结果为0wt%。

[0150] 并且,在实施例1和3中,随着从金属氧化物层的表面向内部深入,氧含量随之减少。

[0151] 评估例2:残渣分离与否评估

[0152] 针对实施例1至3、比较例1至2中制造出的铜箔,用肉眼观察表面而观察出残渣的分离与否。

[0153] 残渣存在与否根据如下标准而得到评估。评估结果示于下述表1。

[0154] 优良:在铜箔表面完全不存在残渣分离。

[0155] 较佳:在铜箔表面出现极少一部分残渣分离。

[0156] 不良:在铜箔表面出现众多残渣分离。

[0157] 评估例3:耐热性评估

[0158] 针对在实施例1至3、比较例1至2中制造出的铜箔,以如下方式实施了耐热性评估。

[0159] 使用JEIO TECH公司的OF-12烤炉而在210℃的温度下对铜箔进行30分钟的热处理,并以氧化变色与否评估耐热性,其评估结果示于下述表1。

[0160] 优良:铜箔表面未变色。

[0161] 不良:铜箔表面变色。

[0162] 评估例4:树脂透明性评估

[0163] 针对在实施例1至3、比较例1至2中制造出的铜箔,以如下方式实施了树脂透明性评估。

[0164] 使铜箔在聚酰亚胺膜(50μm)的两面聚合之后进行整体热粘接而使膜热固化,然后利用氯化二铁水溶液而对铜箔部分进行蚀刻,从而制作出样品。

[0165] 在制作出的样品的单面贴附印刷有字迹的纸张,并肉眼观察相反侧而观察出树脂透明性。

[0166] 根据如下标准而评估出树脂透明性。基于这种评估标准的针对实施例1至3、比较例1和2的铜箔的树脂透明性评估结果示于下述表1。

[0167] 优良:印刷部位鲜明地呈现。

[0168] 较佳:印刷部位呈现为非透明。

[0169] 不良:印刷部位几乎看不见。

[0170] 评估例5:透光率评估

[0171] 针对在实施例1至3、比较例1至2中制造出的铜箔,以如下方式实施了透光率评估。

[0172] 使铜箔在聚酰亚胺膜(50μm)的两面聚合之后进行整体热粘接而使膜热固化,然后利用氯化二铁水溶液而对铜箔部分进行蚀刻,从而制作出样品。

[0173] 利用分光光度计而在10mm狭缝、620nm波长的条件下测量出所制造的样品的透光率,并将其测量结果示于下述表1。

[0174] [表1]

[0175]

	表面处理	残渣	耐热性	树脂透明性	透光率
实施例1	镍氧化物	优良	优良	优良	优良
实施例2	钴氧化物	较佳	不良	优良	优良
实施例3	钴镍氧化物	优良	优良	优良	优良

比较例1	未处理	不良	不良	不良	不良
比较例2	镍镀覆	优良	优良	不良	不良

[0176] 如表1所示,对于表面处理层中包含金属氧化物的实施例1至3而言,透光率均表现出优良水平。尤其,对于用钴镍复合氧化物进行表面处理的实施例3的铜箔而言,在有无残渣、耐热性、树脂透明性以及透光率等所有方面表现出优良结果。

[0177] 然而,对于只形成微细糙化粒子层而并未执行额外的表面处理的比较例1而言,在有无残渣、耐热性以及透光率方面表现出低水平。对于并非施加金属氧化物而是执行金属镀覆处理的比较例2而言,在有无残渣及耐热性方面表现出优于比较例1的优良结果,然而在树脂透明性及透光率方面却表现出不良结果。

[0178] 因此,对于利用金属氧化物进行表面处理的实施例1至实施例3而言,可在PCB工艺的光学对准工序之类的要求高视认性的工序中降低不良率,并能够提高工艺效率。

[0179] 本发明并不局限于上述实施形态及其附图,而是应当根据权利要求书进行解释。并且,能够在不脱离权利要求书中记载的本发明的技术思想的范围内对本发明实施多样的形态的置换、变形及变更,这对于本发明所属的技术领域中具有基本知识的人员而言是显而易见的。

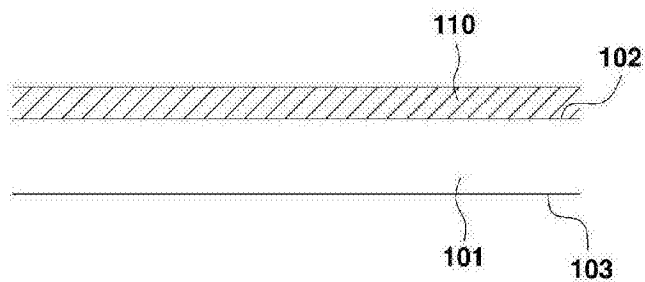
100

图1

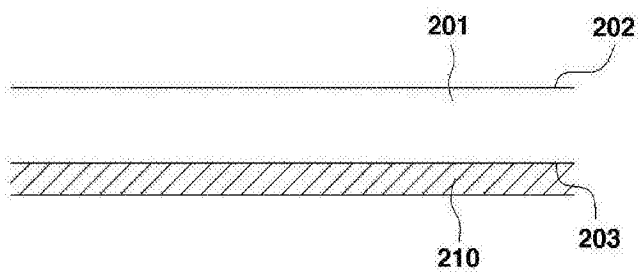
200

图2

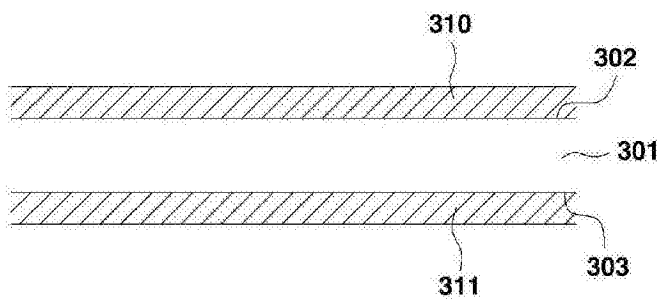
300

图3

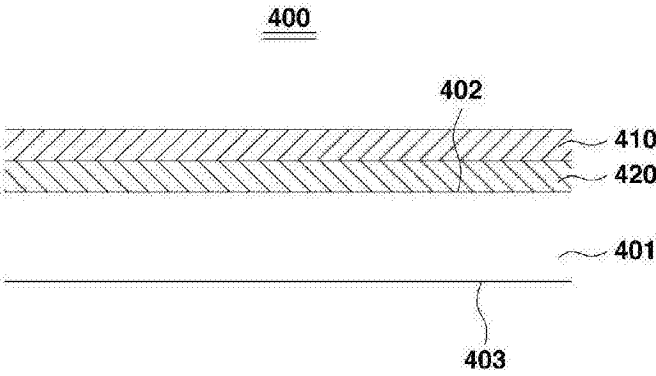


图4

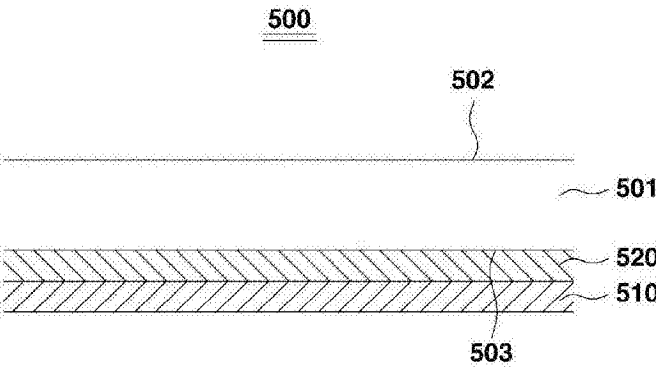


图5

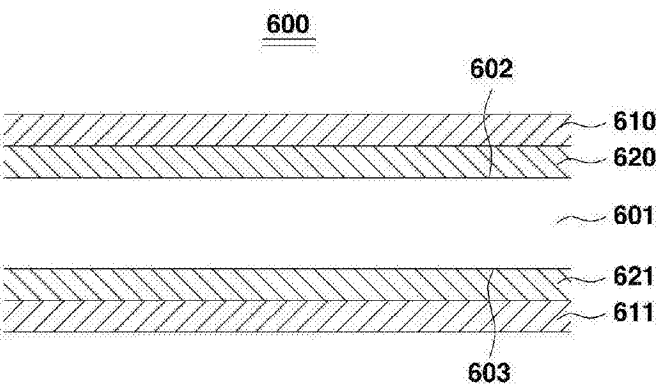


图6