

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5858849号
(P5858849)

(45) 発行日 平成28年2月10日(2016.2.10)

(24) 登録日 平成27年12月25日(2015.12.25)

(51) Int.Cl.	F 1
C 25 D 1/04	(2006.01) C 25 D 1/04 3 1 1
B 32 B 15/08	(2006.01) B 32 B 15/08 P
C 25 D 1/00	(2006.01) C 25 D 1/00 3 1 1
H 05 K 1/09	(2006.01) H 05 K 1/09 C

請求項の数 28 (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2012-83265 (P2012-83265)
 (22) 出願日 平成24年3月30日 (2012.3.30)
 (65) 公開番号 特開2013-213250 (P2013-213250A)
 (43) 公開日 平成25年10月17日 (2013.10.17)
 審査請求日 平成26年9月30日 (2014.9.30)

(73) 特許権者 502362758
 J X 日鉄日石金属株式会社
 東京都千代田区大手町一丁目1番2号
 (74) 代理人 110000523
 アクシス国際特許業務法人
 (72) 発明者 森山 晃正
 茨城県日立市白銀町3丁目3番地1号J X
 日鉄日石金属株式会社日立事業所銅箔製造
 部内

審査官 國方 康伸

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属箔

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも一方の面において、十点平均粗さ R_z が $2.0 \mu m$ 以上 $6.0 \mu m$ 以下であり、且つ、これと局部山頂の平均間隔 S との比 (R_z / S) が 2.0 以上 6.0 以下である金属箔。

【請求項 2】

前記十点平均粗さ R_z と局部山頂の平均間隔 S との比 (R_z / S) が 2.2 以上である請求項 1 に記載の金属箔。

【請求項 3】

前記十点平均粗さ R_z と局部山頂の平均間隔 S との比 (R_z / S) が 3.5 以上である請求項 1 に記載の金属箔。 10

【請求項 4】

前記十点平均粗さ R_z と局部山頂の平均間隔 S との比 (R_z / S) が 5.5 以下である請求項 1 ~ 3 の何れか一項に記載の金属箔。

【請求項 5】

金属箔が銅箔である請求項 1 ~ 4 の何れか一項に記載の金属箔。

【請求項 6】

局部山頂の平均間隔 S が $0.5 \mu m$ 以上 $3.0 \mu m$ 以下である請求項 1 ~ 5 の何れか一項に記載の金属箔。

【請求項 7】

凹凸の平均間隔 S m に対する十点平均粗さ R z の比 (R z / S m) が 0 . 5 以上 4 . 0 以下である請求項 1 ~ 6 の何れか一項に記載の金属箔。

【請求項 8】

凹凸の平均間隔 S m が 1 . 0 μm 以上 4 . 0 μm 以下である請求項 1 ~ 7 の何れか一項に記載の金属箔。

【請求項 9】

前記少なくとも一方の面において、 Cu - Zn 合金からなる被覆層、 Cu - Ni 合金からなる被覆層、 Co - Ni 合金からなる被覆層、 Ni - Zn 合金からなる被覆層、 Cr 酸化物からなる防錆被覆層のうち何れか一つ又は複数の表面被覆層が形成されている請求項 1 ~ 8 の何れか一項に記載の金属箔。 10

【請求項 10】

表面被覆層の上に、シランカップリング剤処理層が形成されている請求項 9 に記載の金属箔。

【請求項 11】

金属箔が電解銅箔である請求項 1 ~ 10 の何れか一項に記載の金属箔。

【請求項 12】

請求項 1 ~ 11 の何れか一項に記載の金属箔と樹脂とを接着剤を介して貼り合せた積層板。

【請求項 13】

樹脂がプラスティックフィルムである請求項 12 に記載の積層板。 20

【請求項 14】

請求項 12 又は 13 に記載の積層板の金属箔を材料とする回路が形成されている配線板。

【請求項 15】

請求項 12 又は 13 に記載の積層板を材料とする太陽電池裏面保護シート。

【請求項 16】

請求項 12 又は 13 に記載の積層板を加工することを含む太陽電池裏面保護シートの製造方法。

【請求項 17】

請求項 12 又は 13 に記載の積層板を材料とする太陽電池裏面配線シート。 30

【請求項 18】

請求項 12 又は 13 に記載の積層板を加工することを含む太陽電池裏面配線シートの製造方法。

【請求項 19】

請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の金属箔と樹脂との積層体。

【請求項 20】

請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の金属箔を材料とする回路を有するプリント配線板。

【請求項 21】

請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の金属箔を用いるプリント配線板の製造方法。 40

【請求項 22】

請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の金属箔を有する放熱材料。

【請求項 23】

請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の金属箔を用いる放熱材料の製造方法。

【請求項 24】

請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の金属箔製の放熱材料。

【請求項 25】

銅及び硫酸を含む電解液に塩化物イオン 20 ~ 100 mg / L と、ゼラチン 0 . 2 ~ 6 . 0 mg / L と、チオ尿素及び活性硫黄含有物質の少なくとも 1 種の合計 0 . 01 ~ 2 . 0 mg / L とを添加し、電流密度 10 ~ 90 A / dm² 、電解液の線流速 1 . 0 ~ 5 . 0 50

m / 秒の条件で銅を電着させる工程を含む銅箔の製造方法。

【請求項 2 6】

銅及び硫酸を含む電解液に塩化物イオン 20 ~ 100 mg / L と、ゼラチン 0.2 ~ 6.0 mg / L と、チオ尿素及び活性硫黄含有物質の少なくとも 1 種の合計 0.01 ~ 2.0 mg / L を添加し、電流密度 10 ~ 90 A / dm²、電解液の線流速 1.0 ~ 5.0 m / 秒の条件で銅を電着させて未処理銅箔を得る製箔工程と、前記未処理銅箔の少なくとも一方の面に Cu - Zn 合金からなる被覆層、Cu - Ni 合金からなる被覆層、Co - Ni 合金からなる被覆層、Ni - Zn 合金からなる被覆層、Cr 酸化物からなる防錆被覆層のうち何れか一つ又は複数の表面被覆層を形成した後、前記表面被覆層上にシランカップリング剤層を形成する表面処理工程を含む銅箔の製造方法。 10

【請求項 2 7】

銅及び硫酸を含む電解液に塩化物イオン 20 ~ 100 mg / L と、ゼラチン 0.2 ~ 6.0 mg / L と、チオ尿素及び活性硫黄含有物質の少なくとも 1 種の合計 0.01 ~ 2.0 mg / L を添加し、電流密度 10 ~ 90 A / dm²、電解液の線流速 1.0 ~ 5.0 m / 秒の条件で銅を電着させて未処理銅箔を得る製箔工程と、前記未処理銅箔の少なくとも一方の面に粗化処理を行った後に Cu - Zn 合金からなる被覆層、Cu - Ni 合金からなる被覆層、Co - Ni 合金からなる被覆層、Ni - Zn 合金からなる被覆層、Cr 酸化物からなる防錆被覆層のうち何れか一つ又は複数の表面被覆層を形成し、次いで前記表面被覆層上にシランカップリング剤層を形成する表面処理工程を含む銅箔の製造方法。 20

【請求項 2 8】

請求項 2 5 ~ 2 7 の何れかに記載の製造方法によって製造された銅箔と樹脂とを接着剤を介して貼り合わせる工程を含む積層板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明はプリント配線板用の金属箔に関する。また、本発明は金属箔と樹脂との積層体、とりわけ太陽電池裏面保護シート及び太陽電池裏面配線シートとして好適な積層体に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

従来、金属箔と樹脂を張り合わせた積層体の工業的用途として代表的なものに、フレキシブルプリント配線板用の銅張積層板があり、樹脂としてはポリイミド系材料が、金属箔としては銅箔が主に使用されていた。こうした技術に加えて近年では、銅箔の良好な電気伝導性・熱伝導性を利用した新しい工業的用途として、銅箔とポリイミド以外の様々な樹脂とを接着剤を介して接着し、シート状の構造材料、回路材料又は放熱材料として使用する技術が研究・開発されている。 30

【0 0 0 3】

このような技術として、例えば特許文献 1（特開 2009-170771 号公報）に示されるように、太陽電池裏面保護シートの熱伝導性を向上させることを目的として、銅箔の両面にプラスティックフィルムを積層した構造の太陽電池裏面保護シートが提案されている。 40

【0 0 0 4】

また、例えば特許文献 2（特開 2011-061151 号公報）に示されるように、太陽電池裏面保護シート中の銅箔が回路状にパターン加工されており、該パターン部と太陽電池セル裏面に設けられた端子部とが接続されることによって配線材としても機能する太陽電池裏面配線シートが開発されている。

【0 0 0 5】

一方で、銅箔は従来、主としてプリント配線板の回路材料として使用してきた。銅箔と熱硬化性絶縁樹脂とを当該樹脂のガラス転移温度以上の高温で熱圧着させて銅張積層板とした後に、エッティングにより銅箔面に導体パターンを形成するという工程を経て製造さ 50

れるのが一般的である。銅箔と熱硬化性絶縁樹脂との密着性を向上させる技術として、粗化処理と呼ばれる銅箔表面に凹凸を形成する表面処理を施すことが一般に行われている。例えば電解銅箔の粗面（析出面）に硫酸銅酸性めっき浴を用いて、樹枝状又は小球状に銅粒子を多数電着せしめて微細な凹凸を形成し、投錨効果（アンカー効果とも言う）によって密着性を改善させる方法がある。粗化処理後には密着強度を更に向上させるためにクロメート処理によるCr酸化物被膜形成やシランカップリング剤による表面処理等が一般的に行われている。

【0006】

従来のプリント配線板用銅箔において、表面粗さに着目して銅箔と樹脂との接着性を向上することを狙った技術は多いが、銅箔の表面粗さを表す指標は従来、JIS B0601-1994で規定される十点平均粗さRzであり、熱硬化性樹脂との接着面のRzを制御することで当該樹脂との密着性を得る技術が多数提案されている。例えば、特許文献3（特開2005-48269号公報）などが該当する。

10

【0007】

しかし、投錨効果による接着の本質を考えた場合、銅箔の表面積を対象接着物に対して最適化することこそが最も重要である。このことから、銅箔と接着剤の密着性を議論するには銅箔の表面凹凸の高さを表すRzを制御するだけでは不十分であり、凹凸の間隔も合わせて考慮する必要がある。一般に、凹凸の高低差が大きい、つまりRzが大きいほど、また凹凸の間隔が小さいほど表面積は大きくなる。凹凸の間隔を表す指標として代表的なものとして、JIS B0601-1994で規定される凹凸の平均間隔Smと局部山頂の平均間隔Sがある。

20

【0008】

例えば、特許文献4（特開2011-216598号公報）には、Rzに加えSmを制御し、RzとSmの比（Rz/Sm）が1.5～3.5の範囲にある金属箔と熱可塑性液晶ポリマーフィルムを積層して得た高周波回路基板が提案されており、これにより金属箔（実施例においては市販の銅箔）と液晶ポリマーとの高い密着性を得ることができるとされている。特許文献5（特開2011-219790号公報）には、RzとSの範囲が規定された銅張積層板用銅箔が提案されており、波長408nmのバイオレットレーザーを使用して測定した銅箔粗化粒子のSが210nm以下であると記されている。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】特開2009-170771号公報

【特許文献2】特開2011-061151号公報

【特許文献3】特開2005-48269号公報

【特許文献4】特開2011-216598号公報

【特許文献5】特開2011-219790号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

このように、プリント配線板用の銅箔については、樹脂との接着性を高めるために表面粗さの最適化が模索されてきた。しかしながら、従来プリント配線板用に使用されてきた粗化処理銅箔を、接着剤を介して樹脂と積層する場合、銅箔と接着剤の間に十分な密着性が得られないばかりでなく、当該積層シートが高温・高湿条件下に長時間置かれるとその密着性が大きく低下するという問題があった。さらに、接着剤の厚みが不必要に厚くなつて不経済となる問題もある。

40

【0011】

こうした問題が起こる原因としては、微細な凹凸をもつ銅箔表面と接着剤とが十分な接触面積で密着していないことが考えられる。特許文献4（特開2005-48269号公報）ではRzに加えてSmを制御しているが、Rzに加えSmを制御することは銅箔と接

50

着剤及び樹脂との接着の本質を完全に説明したとは言えない。なぜなら、 S_m とは凹凸の山谷周期の平均値を表すに過ぎず、その周期の中に多数存在する微細な凹凸の存在が考慮されていないからである。

【0012】

このことは図1により理解される。図1の(a)と(b)は同一の S_m を持つ表面粗さ曲線の模式図であるが、(b)では凹凸の山谷周期の中にさらに細かい凹凸が存在する。(b)の方が(a)よりも表面積が大きいため、より大きな投錨効果を得られることは容易に考えられる。細かい凹凸ひとつひとつの間隔を表す表面粗さの指標は前述の局部山頂の平均間隔 S である。 S とは、図1の(c)に模式的に表される表面粗さ曲線の個々の山の頂点の間隔の平均である。したがって、 R_z と S を適切に制御することがより重要である。

10

【0013】

この点、特許文献5(特開2011-219790号公報)には、 R_z と S の範囲が規定された銅張積層板用銅箔が提案されており、波長408nmのバイオレットレーザーを使用して測定した銅箔粗化粒子の S を210nm以下に制御している。そして、粗化粒子の間隔が密であるため、単位面積あたりの粗化粒子が多く、このため、樹脂基板との接着表面積が増え、効率的な投錨効果が得られることから、 S は小さいほど好ましいであると記されている。しかし、特許文献5では、接着剤を介した銅箔と樹脂の接着性を議論しているわけではなく、当該文献に記載される銅箔の R_z 及び S の範囲は、接着剤との接着を考える際には S が小さすぎて十分な密着性が得られないという問題を本発明者は見出した。

20

【0014】

本発明は上記事情に鑑みて創作されたものであり、接着剤との密着性に優れた金属箔を提供することを課題の一つとする。また、本発明は接着剤を介して接着された、密着性の高い前記金属箔と樹脂との積層体を提供することを別の課題の一つとする。更に、本発明は前記積層体を備えた太陽電池裏面保護シート又は太陽電池裏面配線シートを提供することを更に別の課題の一つとする。

【課題を解決するための手段】

【0015】

本発明者は、鋭意研究の結果、接着剤との接着面における十点平均粗さ R_z が2.0μm以上6.0μm以下の範囲内にあり、且つ、局部山頂の平均間隔 S との比(R_z/S)が2.0以上6.0以下の範囲内にある金属箔が接着剤との密着性に優れることを見出した。

30

【0016】

本発明は上記知見に基づいて完成されたものであり、一側面において、少なくとも一方の面において、十点平均粗さ R_z が2.0μm以上6.0μm以下であり、且つ、これと局部山頂の平均間隔 S との比(R_z/S)が2.0以上6.0以下の金属箔である。

【0017】

本発明に係る金属箔の一実施形態においては、金属箔が銅箔である。

【0018】

本発明に係る金属箔の別の実施形態においては、局部山頂の平均間隔 S が0.5μm以上3.0μm以下である。

40

【0019】

本発明に係る金属箔の更に別の一実施形態においては、凹凸の平均間隔 S_m に対する十点平均粗さ R_z の比(R_z/S_m)が0.5以上4.0以下である。

【0020】

本発明に係る金属箔の更に別の一実施形態においては、凹凸の平均間隔 S_m が1.0μm以上4.0μm以下である。

【0021】

本発明に係る金属箔の更に別の一実施形態においては、前記少なくとも一方の面におい

50

て、Cu-Zn合金からなる被覆層、Cu-Ni合金からなる被覆層、Co-Ni合金からなる被覆層、Ni-Zn合金からなる被覆層、Cr酸化物からなる防錆被覆層のうち何れか一つ又は複数の表面被覆層が形成されている。

【0022】

本発明に係る金属箔の更に別の一実施形態においては、表面被覆層の上に、シランカップリング剤処理層が形成されている。

【0023】

本発明に係る金属箔の更に別の一実施形態においては、金属箔が電解銅箔である。

【0024】

本発明は別の一側面において、本発明に係る金属箔と樹脂とを接着剤を介して貼り合せた積層板である。 10

【0025】

本発明に係る積層板の一実施形態においては、樹脂がプラスティックフィルムである。

【0026】

本発明は更に別の一側面において、本発明に係る積層板の金属箔が部分的にエッチングされて回路を形成している配線板である。

【0027】

本発明は更に別の一側面において、本発明に係る積層板を加工して得た太陽電池裏面保護シート又は太陽電池裏面配線シートである。

【0028】

本発明は更に別の一側面において、銅及び硫酸を含む電解液に塩化物イオン $20 \sim 100\text{ mg/L}$ と、ゼラチン $0.2 \sim 6.0\text{ mg/L}$ と、チオ尿素及び活性硫黄含有物質の少なくとも1種の合計 $0.01 \sim 2.0\text{ mg/L}$ とを添加し、電流密度 $10 \sim 90\text{ A/dm}^2$ の条件で銅を電着させる工程を含む銅箔の製造方法である。 20

【0029】

本発明は更に別の一側面において、銅及び硫酸を含む電解液に塩化物イオン $20 \sim 100\text{ mg/L}$ と、ゼラチン $0.2 \sim 6.0\text{ mg/L}$ と、チオ尿素及び活性硫黄含有物質の少なくとも1種の合計 $0.01 \sim 2.0\text{ mg/L}$ とを添加し、電流密度 $10 \sim 90\text{ A/dm}^2$ の条件で銅を電着させて未処理銅箔を得る製箔工程と、前記未処理銅箔の少なくとも一方の面上にCu-Zn合金からなる被覆層、Cu-Ni合金からなる被覆層、Co-Ni合金からなる被覆層、Ni-Zn合金からなる被覆層、Cr酸化物からなる防錆被覆層のうち何れか一つ又は複数の表面被覆層を形成した後、前記表面被覆層上にシランカップリング剤層を形成する表面処理工程を含む銅箔の製造方法である。 30

【0030】

本発明は更に別の一側面において、銅及び硫酸を含む電解液に塩化物イオン $20 \sim 100\text{ mg/L}$ と、ゼラチン $0.2 \sim 6.0\text{ mg/L}$ と、チオ尿素及び活性硫黄含有物質の少なくとも1種の合計 $0.01 \sim 2.0\text{ mg/L}$ とを添加し、電流密度 $10 \sim 90\text{ A/dm}^2$ の条件で銅を電着させて未処理銅箔を得る製箔工程と、前記未処理銅箔の少なくとも一方の面上粗化処理を行った後にCu-Zn合金からなる被覆層、Cu-Ni合金からなる被覆層、Co-Ni合金からなる被覆層、Ni-Zn合金からなる被覆層、Cr酸化物からなる防錆被覆層のうち何れか一つ又は複数の表面被覆層を形成し、次いで前記表面被覆層上にシランカップリング剤層を形成する表面処理工程を含む銅箔の製造方法である。 40

【0031】

本発明は更に別の一側面において、本発明に係る銅箔の製造方法によって製造された銅箔と樹脂とを接着剤を介して貼り合わせる工程を含む積層板の製造方法である。

【発明の効果】

【0032】

本発明に係る金属箔は接着剤との密着性が高いので、接着剤を介して樹脂と接着したときに優れた密着性を示す。そのため、本発明に係る金属箔と樹脂の積層体は例えば太陽電池裏面保護シート及び太陽電池裏面配線シートとして好適に使用可能である。 50

【図面の簡単な説明】

【0033】

【図1】凹凸の平均間隔 S_m と局部山頂の平均間隔 S の違いを説明するための模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0034】

本発明において用いられる金属箔としては、特に限定されないが、典型的には銅箔を用いることができる。ただし、 R_z 及び R_z と S の比 (R_z / S) が本発明で示される範囲内にあるならば、銅箔以外の金属箔を用いることができると言うまでもない。例えば、ニッケル箔、アルミ箔を使用できる。また、合金箔を用いることもできる。

10

【0035】

銅箔は、その製造方法の違いによって電解銅箔と圧延銅箔に大別される。どちらもプリント配線板の回路材料として使用されることが多い。一般的には、電解銅箔は製箔工程において硫酸銅めっき浴からチタンあるいはステンレス鋼製の回転ドラム上に銅を電解析出して製造される。この時、回転ドラム側の面をシャイニー面（又はドラム面）、その反対側の電解液に接していた面をマット面（又は析出面、粗面）と呼称するのが一般的である。その後、樹脂との密着強度を向上させるために、表面処理工程において一般的にはどちらか一方あるいは両方の面に粗化処理、防錆処理、シランカップリング剤処理が施される。

20

【0036】

圧延銅箔は圧延ロールによる塑性加工と熱処理を繰り返して製造される（圧延工程）。その後、一般的には電解銅箔と同様に表面処理工程で粗化処理、防錆処理、シランカップリング剤処理が施される。

【0037】

銅箔の組成としてはプリント配線板の導体パターンとして通常使用される電解銅、無電解銅、タフピッチ銅や無酸素銅といった高純度の銅の他、例えばSn入り銅、Ag入り銅、Cr、Zr又はMg等を添加した銅合金、Ni及びSi等を添加したコルソン系銅合金のような銅合金も使用可能である。なお、本明細書において用語「銅箔」を単独で用いたときには銅合金箔も含むものとする。

30

【0038】

本発明に用いることのできる銅箔の厚さについても特に制限はなく、実用に適した厚さに適宜調節すればよい。例えば、2~300 μm程度とすることができる。但し、本発明の銅箔を回路材料としても使用する場合には銅箔厚みは5~105 μm、好ましくは12~70 μmであり、典型的には18~35 μm程度である。

【0039】

本発明に係る金属箔は、少なくとも一方の面の R_z が 2.0 μm 以上 6.0 μm 以下であり、且つ、 R_z と S の比 (R_z / S) が 2.0 以上 6.0 以下であることを特徴の一つとする。本発明において、 R_z は JIS B0601-1994 で規定される十点平均粗さを指し、 S は JIS B0601-1994 で規定される局部山頂の平均間隔 S を指す。

40

【0040】

R_z が 6.0 μm よりも大きいと、銅箔表面凹凸の谷部に接着剤が入り込まず、密着強度が低下することがある。また、凹凸部により多くの接着剤を充填する必要があるために、使用する接着剤の塗布量が不必要に増して不経済となるという問題もある。そこで、 R_z は 6.0 μm 以下と規定した。 R_z は好ましくは 5.5 μm 以下である。

【0041】

R_z が 2.0 μm よりも小さい場合も、必要十分な接着剤との密着強度が得られない。これは、金属箔と接着剤の接触面積が少ないため、投錨効果（アンカー効果）による密着が十分に得られないからである。そこで、 R_z は 2.0 μm 以上と規定した。 R_z は好ましくは 2.5 μm 以上であり、より好ましくは 3.0 μm 以上である。

【0042】

50

金属箔と接着剤との密着強度をさらに高めるためには、R_zの範囲のみならず、R_zとSの比（R_z/S）も合わせて考慮する必要がある。従来プリント配線板用途に使用されてきた銅箔はR_z/Sが6.0よりも高い傾向にある。これは、表面の水平方向の凹凸間隔が、凹凸の高さに対して小さすぎることを意味する。この場合も、接着剤が凹凸部に入り込みず、密着強度が十分に得られない。したがって、本発明においては、凹凸の水平方向の間隔を表す指標である局部山頂平均間隔Sとの比（R_z/S）を6.0以下に規定した。R_z/Sは好ましくは5.5以下である。

【0043】

また、回路幅が特別に狭いプリント配線板用途に用いられる低プロファイル銅箔又はリチウムイオン電池負極集電体用の両面平滑箔では、R_z/Sが2.0よりも小さい傾向にあり、この場合も接着剤との密着強度は低い。これは、凹凸の高さが凹凸の間隔に比して小さすぎるため、投錨効果（アンカー効果）による密着が十分に得られないからである。したがって、本発明においては、凹凸の水平方向の間隔を表す指標である局部山頂平均間隔Sとの比（R_z/S）を2.0以上に規定した。R_z/Sは好ましくは2.2以上であり、より好ましくは3.5以上である。

10

【0044】

また、局部山頂平均間隔S自体については、R_z及びR_z/Sを規定することにより間接的に規定されるが、Sが小さすぎると接着剤が凹凸部に入り込めないことから、Sは0.5μm以上であることが好ましく、1.0μm以上であることがより好ましい。Sの上限についても同様にR_z及びR_z/Sを規定することにより間接的に規定されるが、3.0μm以下であることが好ましく、2.5μm以下であることがより好ましい。Sがこの範囲よりも大きいと接着剤との密着強度が低下する。

20

【0045】

金属箔と接着剤との密着強度を高める上では、凹凸の平均間隔S_mに対する十点平均粗さR_zの比（R_z/S_m）が0.5以上4.0以下であることが好ましく、1.0以上2.0以下であることがより好ましい。また、凹凸の平均間隔S_mが1.0μm以上4.0μm以下であることが好ましく、2.0μm以上3.5μm以下であることがより好ましい。但し、先述したようにこれらを規定するだけでは十分な密着強度は得られず、R_z及びR_z/Sの両方を適切な範囲に調節する必要がある。S_mはJIS B0601-1994で規定される凹凸の平均間隔を指す。

30

【0046】

本発明のR_z及びR_z/Sの最適範囲を持つ金属箔を製造する方法としては、電解又は圧延により得られたCu、Ni、Fe、Al等からなる金属箔の表面に、種々の粗化処理を施すことが考えられる。粗化処理としては具体的に、微細粒子の電着による粗化処理、薬剤による化学的なエッティング、陽極酸化法を用いることができる。

【0047】

特に、本発明のR_z及びR_z/Sの最適範囲を持つ銅箔を製造するためには、製箔工程の製造条件を最適化するのがよい。具体的には、硫酸銅の電解液に種々の添加剤を加え、所定の電解条件で製箔を行うことが望まれる。添加剤としては、膠を代表例とするゼラチンを0.2～6.0mg/L、好ましくは2.0～5.5mg/L、及び塩化物イオンを20～100mg/L、好ましくは20～60mg/Lの濃度範囲で使用する。これに加えて、チオ尿素及び活性硫黄含有物質の少なくとも1種の合計濃度を0.01～2.0mg/L、好ましくは0.1～1.5mg/Lとして添加することによって十点平均粗さR_z及び局部山頂平均間隔Sを最適な範囲に調整することができる。電解条件としては、液温を40～70℃、好ましくは50～65℃、電流密度10～90A/dm²、好ましくは50～90A/dm²、電解液の線流速を1.0～5.0m/s、好ましくは3.0～5.0m/sの範囲で実施するのが好適である。

40

電解液中の硫酸濃度としては、限定的ではないが、電解液の導電率を上げて電解電圧を下げ、消費電力を削減するためには50～150g/Lとすることが好ましく、80～120g/Lとすることがより好ましい。

50

電解液中の銅濃度としては、限定的ではないが、商業生産時の生産性を向上するために 50 ~ 150 g / L とすることが好ましく、80 ~ 120 g / L とすることがより好ましい。

【0048】

本発明に係る金属箔の表面には、更に、金属箔の酸化変色防止、接着剤との密着強度向上等の目的で各種の耐熱・防錆表面処理又はシランカップリング剤処理を施してもよい。例えば、本発明に係る金属箔の一実施形態においては、少なくとも上述した表面粗さの規定を満たす面に Cu - Zn 合金、Cu - Ni 合金、Ni - Co 合金、Ni - Zn 合金、Cr 酸化物からなる被覆処理層の何れか一つあるいは複数を組み合わせて積層することができる。例えば、Cu - Zn 合金からなる被覆処理層を形成し、その上に Ni - Zn 合金からなる被覆処理層を積層する場合、Cu - Zn 合金の被覆処理層を形成し、その上に Cr 酸化物からなる被覆処理層を積層する場合、Cu - Zn 合金からなる被覆処理層を形成し、その上に Ni - Zn 合金からなる被覆処理層及び Cr 酸化物からなる被覆処理層を順に積層する場合、Ni - Zn 合金からなる被覆処理層を形成し、その上に Cr 酸化物からなる被覆処理層を形成する場合が挙げられる。10

【0049】

被覆処理層全体の厚みは、製箔工程で得られた Rz 及び Rz / S に変化を与えない範囲が好ましく、被覆処理層全体の被覆量としては 0.01 ~ 10 mg / dm²、より好ましくは 0.1 ~ 6.0 mg / dm²、さらに好ましくは 1.0 ~ 5.0 mg / dm² の範囲とするのが好適である。20

【0050】

また、本発明に係る銅箔のさらに別の実施形態においては、前記被覆処理層の上にシランカップリング剤による表面被覆を施してもよい。シランカップリング剤による表面被覆層は、金属（銅箔）表面と有機材料（接着剤）表面を架橋して互いの密着力を向上させるので効果的である。

【0051】

シランカップリング剤層は通常、数～数十原子分の厚みを持ち、非常に薄いため銅箔の Rz 及び Rz / S の値を大きく変化させることはない。

【0052】

本発明に係る金属箔は、上述した特定の表面粗さを有していることにより、接着剤と優れた密着性を示す。金属箔と樹脂の積層に使用される接着剤には、限定的ではないが、例えばエポキシ系樹脂接着剤、ウレタン系樹脂接着剤及びポリエステル系樹脂接着剤等に対してその効果が高い。ポリイミド系接着剤にも使用可能であるが、ポリイミド系接着剤は接着強度が従来の銅箔においても高い接着強度が得られるため、本発明の優れた接着強度が有意に発揮されるのは、ポリイミド系接着剤以外の接着剤との接合時である。30

【0053】

本発明に係る金属箔は、接着剤を介して樹脂と貼り合せることにより積層板を形成することができる。金属箔として銅箔を用いて樹脂、特に絶縁性熱硬化性樹脂と熱圧着させて銅張積層板とすることもできる。樹脂の素材としては、限定的ではないが、例えばポリフッ化ビニル (PVF)、ポリフッ化ビニリデン (PVDF)、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 等のフッ素含有樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリブチレンテレフタレート (PBT)、ポリエチレンナフタレート (PEN) 等のポリエステル樹脂、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリフェニレンサルファイド (PPS) 等のポリオレフィン樹脂等を適宜選択して使用することができる。絶縁性熱硬化性樹脂としては、限定的ではないが、エポキシ樹脂、ビスマレイミド・トリアジン樹脂等が挙げられる。当然ながら、ポリイミドと貼り合わせることもできる。

【0054】

樹脂の厚みには特に制限はなく、用途に応じて適宜変更すればよいが、プラスティックフィルム程度の柔軟性のある厚み、例えば 10 ~ 1000 μm の厚みとすることができます。40

【0055】

積層板は、金属箔を部分的にエッチングすることにより回路を形成した配線板に加工することができ、プリント配線板や太陽電池裏面配線シートとして用いることができる。積層板を加工して太陽電池裏面保護シートとすることもできる。

【実施例】**【0056】**

以下に、本発明の実施例を示す。これらは本発明をより良く理解するために提供するものであり、本発明が後述の実施例に限定されることを意図するものではない。

【0057】**(製箔工程)**

下記に示すような電解液及び電解条件でステンレス鋼製の円柱型カソード上に電析させ、所定厚みの銅箔を得た。すべての実施例及び比較例において、厚さ 35 μm の電解銅箔(但し、実施例 11 はアルミニウム箔)とした。

【0058】**(製箔工程の電解液組成)**

Cu (Cu²⁺として) : 100 g / L

H₂SO₄ : 100 g / L

添加剤として、Cl (塩化物イオンとして)、膠、及びチオ尿素を表 1 に記載の各添加量で加えた。

【0059】**(製箔工程の電解条件)**

液温 : 57

電流密度 : 40 ~ 80 A / dm²

電解液流速 : 4.0 m / 秒

【0060】

実施例 11 においては、銅箔以外の金属箔として圧延によって得られた厚さ 20 μm のアルミニウム箔を用いた。接着剤との貼り合わせる面の Rz は小坂研究所製サーフコーダー - SE - 3C により測定して、表面処理前において 1.0 μm であった。

【0061】**(粗化処理)**

実施例 6 ~ 8 及び 11 においては、製箔工程で得られた銅箔のマット面及びアルミニウム箔の表面に、以下に示す 2 段階の粗化処理を施した。

【0062】**(1段階目の粗化処理)**

1 段階目の粗化処理の目的は、金属箔最表面への銅イオン拡散の限界電流密度を超える電流密度で Cu 微粒子を電着することによって金属箔表面に粗化粒子の核を生成させることである。

(電解液組成)

Cu (Cu²⁺として) : 10 ~ 30 g / L

H₂SO₄ : 50 ~ 150 g / L

As : 1 ~ 2000 mg / L

W : 1 ~ 100 mg / L

(粗化処理条件)

液温 : 20 ~ 50

電流密度 : 20 ~ 100 A / dm²

通電時間 : 1 ~ 10 秒

【0063】**(2段階目の粗化処理)**

2 段階目の粗化処理の目的は、1 段階目の粗化処理で生成した粗化粒子の核の上に平滑なめっきを施すことによって粗化粒子核を成長させ、所定の大きさの粗化粒子とすること

10

20

30

40

50

である。

(電解液組成)

Cu (Cu²⁺として) : 20 ~ 60 g / L
H₂SO₄ : 50 ~ 150 g / L (粗化処理条件)
液温 : 30 ~ 60
电流密度 : 1 ~ 50 A / dm²
通电时间 : 1 ~ 10 秒

【0064】

(表面処理工程)

実施例1~8及び10~11においては、製箔工程で得られた銅箔のマット面(粗面、析出面)又はアルミニウム箔(実施例11)の片面上に、以下に示す表面被覆処理(a)、(b)、(c)、(d)、(e)のうち何れか1つ又は複数を選択し処理した。各実施例で適用した表面処理の組み合わせを表1に示す。各表面被覆処理層の被覆量は表面被覆層を希硝酸により溶解した後、溶解液中の被覆処理層成分元素の濃度をICP-AES法によって測定して算出した。

10

(a) Cu-Zn合金めっき処理

(電解液組成、pH)

NaCN : 10 ~ 30 g / L
NaOH : 40 ~ 100 g / L
Cu(CN)₂ : 60 ~ 120 g / L
Zn(CN)₂ : 1 ~ 10 g / L
pH : 10 ~ 13

20

(電解条件)

液温 : 50 ~ 80
电流密度 : 10 A / dm²
めっき时间 : 4秒
被覆量 : 5.0 mg / dm²

(b) Ni-Zn合金めっき処理

(電解液組成、pH)

Zn(Zn²⁺として) : 12 ~ 25 g / L
Ni(Ni²⁺として) : 1 ~ 8 g / L
pH : 2.0 ~ 4.0

30

(電解条件)

液温 : 25 ~ 50
电流密度 : 10 A / dm²
めっき时间 : 2秒
被覆量 : 1.5 mg / dm²

(c) Cu-Ni合金めっき処理

(電解液組成、pH)

Cu(Cu²⁺として) : 0.01 ~ 5.0 g / L
Ni(Ni²⁺として) : 5 ~ 25 g / L
pH : 2.0 ~ 4.0

40

(電解条件)

液温 : 25 ~ 50
电流密度 : 5 A / dm²
めっき时间 : 2秒
被覆量 : 1.0 mg / dm²

(d) Co-Ni合金めっき処理

(電解液組成、pH)

Co(Co²⁺として) : 0.1 ~ 6.0 g / L

50

Ni (Ni²⁺として) : 5 ~ 20 g / L

pH : 2.0 ~ 4.0

(電解条件)

液温 : 25 ~ 50

電流密度 : 5 A / dm²

めっき時間 : 3秒

被覆量 : 3.0 mg / dm²

(e) 電解クロメート処理

(電解液組成、pH)

K₂Cr₂O₇ : 2.0 ~ 6.0 g / L

10

Zn (Zn²⁺として) : 0 ~ 0.5 g / L

Na₂SO₄ : 5 ~ 15 g / L

pH : 3.5 ~ 5.0

(電解条件)

液温 : 20 ~ 60

電流密度 : 2.0 A / dm²

めっき時間 : 2秒

被覆量 : 0.15 mg / dm²

【0065】

最後に、前記被覆処理層の上に以下に示すシランカップリング剤処理を行った。

20

シランカップリング剤処理

3-グリシドキシプロピルトリエトキシシランの0.2 v/o % 溶液をスプレー塗布後、気温100 以上の空气中で1~10秒間乾燥させた。

【0066】

(表面粗さ測定)

このようにして作製した金属箔のマット面の十点平均粗さRz、局部山頂平均間隔S及び凹凸の平均間隔Smを測定した。十点平均粗さRzは小坂研究所製サーフコーダーSE-3Cにより測定した。局部山頂平均間隔S及び凹凸の平均間隔Smは(株)キーエンス製VK-8510を用いて測定した。測定方法は線粗さ-JIS 94モードを使用した。測定結果を表1に示す。

30

【0067】

(積層シートの製作)

さらに、作製した金属箔と接着剤との密着強度を測定するため、以下の手順で金属箔とプラスティックフィルムの積層シートを作製した。

(プラスティックフィルム)

実施例1~9及び11、比較例1~4においては、ポリエチレンテレフタレート(PET)製フィルムとして、東レ(株)製ルミラー(厚み200 μm)を使用した。

(接着剤)

接着剤は、東洋モートン(株)製：2液混合型接着剤(主剤：ポリエステル系ポリオールAD-76P1)/(硬化剤TCS-4277)と酢酸エチルを混合して使用した。混合比(体積基準)は、AD-76P1:TCS-4277:酢酸エチル=7.5:1.0:6.5とした。

40

(接着剤塗布)

PETフィルム上に、前記接着剤を厚みが15 μmになるように均一に塗布した。接着剤が塗布されたPETフィルムを90 の乾燥空気雰囲気中で3分間加熱して溶剤を揮発させた。

(ラミネート法)

金属箔の表面被覆処理面とPETフィルムの接着剤塗布面を、ゴム製のローラーを用いて圧着し、金属箔とPETフィルムの積層シートを形成した。

(熱硬化法)

50

上記積層シートを 100 の乾燥空気雰囲気中で 10 時間加熱し、接着剤を硬化させた。

【0068】

実施例 10 及び比較例 5 においては、積層体を構成する樹脂及び接着剤としてポリイミド樹脂を用い、熱プレス機にて積層温度を 240 、圧力 2.5 MPa の条件で熱圧着して積層シートを作製した。

【0069】

(配線シート製作)

作製した積層シート上の金属箔を塩化鉄 - 塩酸系エッティング液を用いてエッティングし、回路配線シートとした。回路幅は次に述べる密着強度測定用として 10 mm とした。

10

【0070】

(密着強度測定)

金属箔と接着剤の密着強度の測定を JIS-C 6481 に規定される 90 度はく離強度方法を用いて行った。測定には(株)島津製作所製オートグラフ AGS-J を使用した。測定結果を表 1 に示す。

【0071】

(実施例 1 ~ 11)

実施例 1 ~ 11 において、十点平均粗さは 2.6 ~ 5.6 μm 、局部山頂平均間隔 S は 1.0 ~ 1.3 μm 、 Rz / S 比は 2.2 ~ 5.5 の範囲となった。銅箔及びアルミニウム箔と接着剤の密着強度は 0.45 ~ 0.72 kN / m となり、十分な密着強度を有する。

20

【0072】

(比較例 1)

比較例 1 は、製箔工程の電解液中にチオ尿素を添加せずに製箔した後、銅箔のマット面に、粗化処理、 Cu-Zn 合金めっき処理、クロメート処理及びシランカップリング剤処理を順に施したものである。実施例 1 との違いは製箔工程でチオ尿素を添加していないことと粗化処理が施されていることである。製箔工程の電解液にチオ尿素が添加されていないため、表面粗さ Rz が 6.0 μm より大きく、また Rz / S も 6.0 より大きい。銅箔と接着剤の密着強度は 0.40 kN / m であった。また、銅箔と接着剤の界面には気泡が多く存在した。

30

【0073】

(比較例 2)

比較例 2 は、製箔工程の電解液中に膠を添加せずに製箔した後、銅箔のマット面に Ni-Zn 合金めっき処理、クロメート処理及びシランカップリング剤処理を順に施したものである。実施例 5 との違いは製箔工程で膠を添加していないことである。製箔工程の電解液に膠を添加しない場合、 Rz が 2.0 μm よりも小さく、かつ Rz / S が 2.0 よりも小さくなった。銅箔と接着剤の密着強度は 0.20 kN / m であった。

【0074】

(比較例 3)

比較例 3 は、製箔工程の電解液中に塩化物イオンを添加せずに製箔した後、銅箔のマット面に Cu-Zn 合金めっき処理、クロメート処理及びシランカップリング剤処理を順に施したものである。実施例 1 との違いは製箔工程で塩化物イオンを添加していないことである。製箔工程の電解液に塩化物イオンを添加しない場合、 Rz が 2.0 μm 以上 6.0 μm 以下の範囲になるが、 Rz / S が 2.0 よりも小さくなり、十分な密着強度が得られない。銅箔と接着剤の密着強度は 0.35 kN / m であった。

40

【0075】

(比較例 4)

比較例 4 は、製箔工程における電流密度を 110 A / dm² とした。これ以外の製造条件は実施例 6 と同一である。製箔工程における電流密度を 90 A / dm² よりも高くすると、マット面表面凹凸形状が変化し、電流密度 40 ~ 80 A / dm² を使用した実施例よ

50

りも R_z が大きくなり、 S が小さくなる。この結果、 R_z は $2.0 \sim 6.0 \mu\text{m}$ の範囲になるが、 R_z / S は 6.0 よりも大きくなつた。この場合も比較例 1 と同様、銅箔と接着剤の界面には気泡が見られた。銅箔と接着剤の密着強度は 0.41 kN/m であった。

【0076】

(比較例 5)

比較例 5 は、銅箔と接着剤を介して接着する樹脂をポリイミド樹脂としたもので、それ以外の銅箔の製造方法は比較例 2 と同一である。 R_z が $2.0 \mu\text{m}$ よりも小さく、かつ R_z / S が 2.0 よりも小さくなる。銅箔と接着剤の密着強度は PET フィルムを用いたときよりも高くなり、 0.40 kN/m であった。

【0077】

10

以上に示すように、実施例 1 ~ 11 は接着剤密着強度が $0.45 \sim 0.72 \text{ kN/m}$ であるのに対し、比較例 1 ~ 5 は $0.20 \sim 0.41 \text{ kN/m}$ であり、本発明は接着剤の密着性向上に効果がある事が確認された。

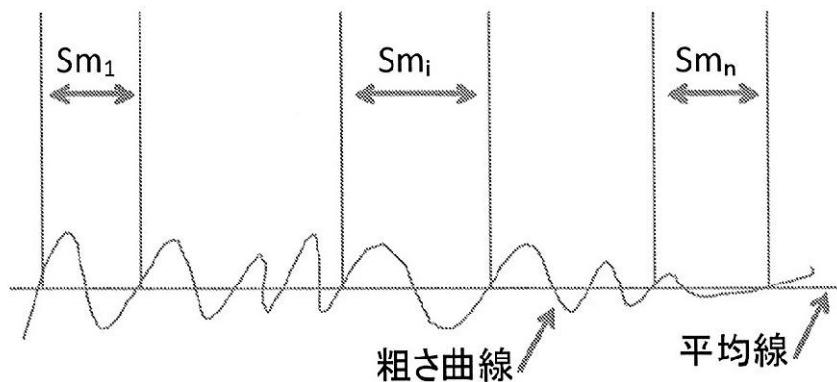
【0078】

【表 1】

表面処理工程										
製錆工程添加剤	Cl (mg/L)	膠 (mg/L)	チオ尿素 (mg/L)	粗化処理	Cu-Zn 合金処理	Cu-Ni 合金処理	Co-Ni 合金処理	Ni-Zn クロメート処理	カップリング剤	シラン
実施例1	60	2.5	0.5	なし	あり	なし	なし	あり	あり	あり
実施例2	40	0.3	0.5	なし	あり	なし	なし	あり	あり	なし
実施例3	50	3.1	0.2	なし	なし	あり	なし	あり	なし	なし
実施例4	60	2.6	1.1	なし	あり	なし	なし	あり	なし	なし
実施例5	80	2.7	1.6	なし	なし	なし	なし	あり	あり	あり
実施例6	60	5.5	0.5	あり	あり	なし	なし	あり	あり	あり
実施例7	20	3.4	1.5	あり	あり	なし	なし	なし	なし	なし
実施例8	40	2.0	1.5	あり	なし	あり	なし	あり	あり	あり
実施例9	60	2.5	0.5	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
実施例10	60	2.5	0.5	なし	あり	なし	なし	あり	あり	あり
実施例11	-	-	-	あり	あり	なし	なし	あり	あり	あり
比較例1	60	2.5	0	あり	あり	なし	なし	なし	あり	あり
比較例2	80	0	1.6	なし	なし	なし	なし	あり	あり	あり
比較例3	0	2.5	0.5	あり	なし	なし	なし	あり	あり	あり
比較例4	60	3.7	0.5	あり	あり	なし	なし	あり	あり	あり
比較例5	80	0	1.6	なし	なし	なし	なし	あり	あり	あり

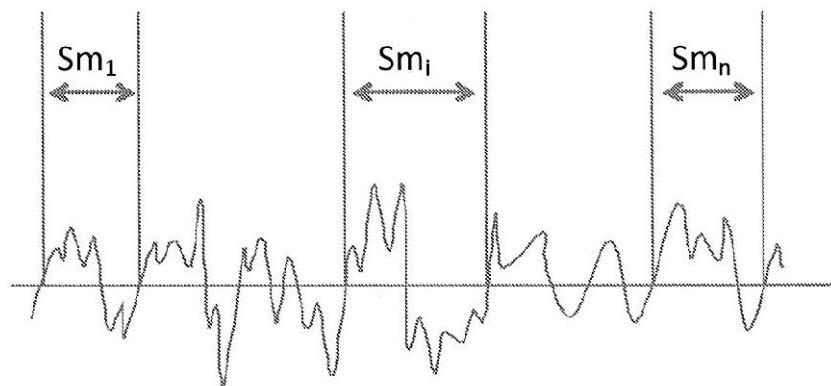
【図1】

$$Sm = \sum Sm_i / n$$



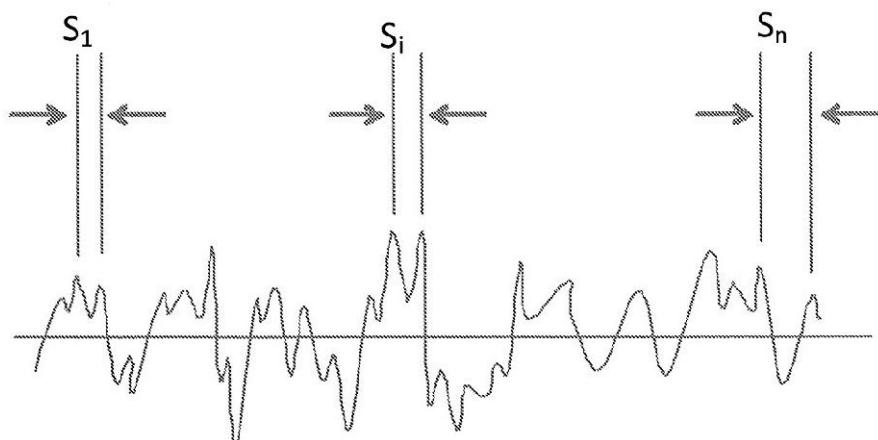
(a)

$$Sm = \sum Sm_i / n$$



(b)

$$S = \sum S_i / n$$



(c)

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平09-143785(JP,A)
特開平10-036992(JP,A)
特開2011-127226(JP,A)
特開2001-123290(JP,A)
特開2011-216598(JP,A)
特開2001-123289(JP,A)
国際公開第2010/061736(WO,A1)
国際公開第2011/078077(WO,A1)
特表平04-501887(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 25 D	1 / 0 4
C 25 D	7 / 0 6
B 32 B	1 5 / 0 8
C 25 D	1 / 0 0
H 05 K	1 / 0 9