



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 116209787 A

(43) 申请公布日 2023.06.02

(21) 申请号 202180053398.3

(22) 申请日 2021.09.27

(30) 优先权数据

2020-176078 2020.10.20 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.02.28

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2021/035472 2021.09.27

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/085374 JA 2022.04.28

(71) 申请人 世联株式会社

地址 日本福井县

(72) 发明人 萨摩英希 野坂敬之 后藤昌利

(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所
有限公司 11038

专利代理师 张智慧

(51) Int.Cl.

G23C 28/00 (2006.01)

权利要求书1页 说明书6页

(54) 发明名称

焊锡润湿性优异的导电膜

(57) 摘要

本发明的目的在于,通过简易的工序以低成本制造抑制因长期保管等而引起的焊锡润湿性的降低的导电膜。在形成于膜基材上的铜层和/或铜合金层的表面具有包含与铜键合的有机化合物的阻隔层、在所述阻隔层上层叠镀锡层而成的导电膜。所述有机化合物优选为选自杂环化合物、硫脲类化合物、硫醇类化合物。

1. 导电膜,其在形成于膜基材上的铜层和/或铜合金层的表面具有包含与铜键合的有机化合物的阻隔层,在所述阻隔层上层叠有镀锡层。

2. 根据权利要求1所述的导电膜,其特征在于,所述有机化合物为选自杂环式化合物、硫脲类化合物、硫醇类化合物中的1种或多种的混合物。

3. 根据权利要求2所述的导电膜,其特征在于,所述杂环式化合物选自三唑类化合物、吡咯类化合物、吡唑类化合物、噻唑类化合物、咪唑类化合物。

4. 根据权利要求1所述的导电膜,其特征在于,所述镀锡层表面的算术平均粗糙度Ra为 $0.02\sim 0.3\mu\text{m}$ 。

焊锡润湿性优异的导电膜

技术领域

[0001] 本发明涉及一种导电膜。详细而言,涉及焊锡润湿性优异、经时的焊锡润湿性的降低少的导电膜。

背景技术

[0002] 对铜和/或铜合金材料的表面实施了镀锡的材料在用于实现电连接的端子或连接器等各种电子部件中使用。作为实施镀锡的目的,降低接触电阻值。另外,为了提高铜和/或铜合金材料表面的耐腐蚀性,也可以为了赋予良好的焊锡润湿性。

[0003] 以往,在镀锡实施后进行长期的保管的情况下,已知有焊锡润湿性降低的问题。在保管条件为高温的情况下,焊锡润湿性降低的问题更显著。认为其原因在于,铜原子、其他金属原子从铜和/或铜合金材料在镀锡层的内部进行晶界扩散、到达镀锡层的表面。

[0004] 为了解决该问题,提出了在铜母材(铜基焊料)与镀锡之间形成由镀镍构成的扩散阻挡层(专利文献1)、或设置包含镍和锡的金属间化合物的中间层(专利文献2)。利用镍向镀锡层的扩散系数远远低于铜。进而,提出了在由铜和/或铜合金构成的母材表面依次形成由镍层和铜-锡合金层构成的表面镀层、在该表面镀层上具有锡层的连接部件用导电材料(专利文献3)。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开平10-302864号公报

[0008] 专利文献2:日本特开平04-329891号公报

[0009] 专利文献3:日本特开2004-068026号公报

发明内容

[0010] 发明所要解决的课题

[0011] 如上述专利文献1-3中提出的那样,在铜和/或铜合金材料与镀锡层之间设置镍等金属层的方法在抑制长期保管中的焊锡润湿性降低的方面能够得到一定的效果。但是,由于需要依次形成多个金属层,因此工序变得繁杂,成本也变高。

[0012] 另外,近年来在日益小型化轻量化的电子设备中,在具有可挠性的膜上形成电路、安装有电子部件的柔性电路板逐渐成为主流。此外,在被称为所谓的可穿戴设备的佩戴在身体上而使用的电子器件中,柔性电路板以较高的频率弯曲。在柔性电路板的触点部等中,金属的多层结构不仅阻碍其柔软性,还存在因反复的弯曲而在金属层间容易发生剥离的问题。

[0013] 用于解决课题的手段

[0014] 为了解决上述课题,本发明人对用于抑制铜原子从形成于膜基材上的铜层和/或铜合金层向层叠于其表面的镀锡层扩散的新方法进行了研究。其结果发现,通过在铜层和/或铜合金层的表面形成铜与特定的有机化合物键合的阻挡层,在该阻挡层上层叠镀锡层,

能够抑制铜原子扩散到镀锡层中,从而完成了本发明。

[0015] 即,本发明是一种导电膜,其中,在形成于薄膜基材上的铜层和/或铜合金层的表面具有包含与铜键合的有机化合物的阻隔层,在所述阻隔层上层叠有锡镀层。由此,能够有效地抑制铜原子从铜层和/或铜合金层向镀锡层的扩散,因此可得到焊锡润湿性的经时变化小的导电膜。

[0016] 所述有机化合物优选为选自杂环式化合物、硫脲类化合物、硫醇类化合物中的1种或多种的混合物。所述杂环式化合物优选选自三唑类化合物、吡咯类化合物、吡唑类化合物、噻唑类化合物、咪唑类化合物。

[0017] 所述镀锡层表面的算术平均粗糙度Ra优选为 $0.02\sim 0.3\mu\text{m}$ 、更优选为 $0.08\sim 0.2\mu\text{m}$ 。由此,能够进一步抑制焊锡润湿性的经时降低。

[0018] 发明效果

[0019] 根据本发明,能够通过简易的工序以低成本制造抑制经时的焊锡润湿性的降低的导电膜。

具体实施方式

[0020] 本发明的导电膜由可挠性的膜和形成于所述膜上的铜层和/或铜合金层构成。作为可挠性的膜,优选使用包含合成树脂的膜。作为合成树脂,没有特别限定,可以列举出聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚乙烯、聚丙烯、聚酰亚胺等。其中,优选的是聚酰亚胺膜。所述膜的厚度优选为 $4\sim 100\mu\text{m}$ 、更优选为 $10\sim 50\mu\text{m}$ 。

[0021] 就在所述膜上形成铜层和/或铜合金层的方法而言,可没有限制地采用公知的方法。例如可以列举出使用粘接剂粘贴铜箔和/或铜合金箔的方法、真空蒸镀法、溅射法等干式成膜方法、化学镀法、电镀法等湿式成膜方法。另外,也可以将这些方法复合而形成铜层和/或铜合金层。优选的方法为干式成膜法。作为能够用于铜合金的其他金属,可以列举出镍、锌、锡等。

[0022] 对于铜层和/或铜合金层的厚度没有特别限定,优选为 $0.5\sim 5\mu\text{m}$ 。如果铜层和/或铜合金层的厚度在该范围内,则可以得到兼具优异的导通性和柔软性的导电膜。更优选的厚度为 $1\sim 3\mu\text{m}$ 的范围。铜层和/或铜合金层可以仅是一层,也可以层叠性质不同的两层以上的层。

[0023] 在本发明的导电膜中,在所述铜层和/或铜合金层的表面形成有包含与铜键合的有机化合物的阻隔层。作为所述有机化合物,优选为选自杂环式化合物、硫脲类化合物和硫醇类化合物中的有机化合物。就这些有机化合物而言,其分子结构中所含的氮原子或硫原子与铜原子化学键合,可以在铜层和/或铜合金层的表面形成分子水平的薄膜。

[0024] 作为杂环式化合物,可以列举出选自三唑类化合物、吡咯类化合物、吡唑类化合物、噻唑类化合物、咪唑类化合物、噻二唑类化合物、噁唑类化合物、噻唑啉类化合物中的化合物。

[0025] 其中,特别优选苯并三唑、甲苯并三唑、巯基苯并噻唑、巯基噻二唑、苯并咪唑、苯并咪唑硫醇、苯并噁唑硫醇、甲基苯并噻唑、巯基噻唑啉等。

[0026] 作为硫脲类化合物,可以列举出硫脲、二乙基硫脲、二丁基硫脲、1,3-二乙基-2-硫脲、三甲基硫脲、1,3-二甲基硫脲、1-乙酰基硫脲、N-烯丙基硫脲、亚乙基硫脲和N-甲硫基脲

等。

[0027] 作为硫醇类化合物,可以列举出甲烷二硫醇、1,2-乙烷二硫醇、1,1-丙烷二硫醇、三噻硫醇等。

[0028] 作为所述有机化合物,优选为杂环式化合物,更优选为三唑类化合物,特别优选为苯并三唑或其衍生物。

[0029] 以层叠于所述阻隔层的方式形成镀锡层。镀锡层的厚度优选为 $0.5\sim 3.0\mu\text{m}$ 。如果镀锡层的厚度在该范围内,则能够长期维持优异的焊锡润湿性。镀锡层可以通过化学镀法、电镀法中的任一种方法形成,但出于膜厚的控制或连续加工容易的理由,优选通过电镀法形成。

[0030] 所述镀锡层表面的算术平均粗糙度 R_a 优选为 $0.02\sim 0.3\mu\text{m}$,更优选为 $0.08\sim 0.2\mu\text{m}$ 。在镀锡层表面的算术平均粗糙度 R_a 小的情况下,存在焊锡润湿性容易降低的倾向。如果镀锡层表面的算术平均粗糙度 R_a 在上述范围内,则能够得到进一步抑制焊锡润湿性的经时降低的导电膜。所述镀锡层表面的算术平均粗糙度 R_a 是指层叠后的导电膜最外层的表面粗糙度,可以在层叠后按照JIS B 0601:2001的方法进行测定。

[0031] 关于前述的镀锡层表面的算术平均粗糙度 R_a 与经时的焊锡润湿性的降低之间的关系,可以认为是由于所述镀锡层内所含有的有机物而引起的。特别是在后述的添加于电镀液的光亮剂中,存在由于其氧化而使焊锡润湿性显著降低的光亮剂。因此,优选不过度地使用这样的光亮剂而实施镀锡处理,其结果,优选使镀锡层表面的算术平均粗糙度 R_a 为 $0.02\sim 0.3\mu\text{m}$ 的范围。镀锡层表面的算术平均粗糙度 R_a 根据光亮剂的种类、电流密度、镀敷厚度等而变化。另外,也可受到基底的铜层和/或铜合金层的表面粗糙度的影响。

[0032] 本发明的导电膜的制造方法包括:第一工序,使溶解有有机化合物的处理液与形成在膜基材上的铜层和/或铜合金层接触,形成包含与铜键合的所述有机化合物的阻隔层;以及第二工序,在所述阻隔层上采用电镀法层叠镀锡层。

[0033] 作为在膜基材上形成铜层的方法,没有特别限制,可以采用公知的方法。具体而言,可以列举出铜蒸镀法、电镀铜法、化学镀铜法等。其中,优选使用铜蒸镀法。如果在铜层的形成中使用蒸镀法,则能够形成表面平滑性高的铜层。

[0034] 关于铜层形成,也可以先通过蒸镀法形成铜层,接着在其上使用电镀铜法进一步形成铜层。如此,能够更有效地形成厚的铜层厚度。在该情况下,在采用蒸镀法形成的铜层的表面层叠采用电镀铜法的第二铜层。

[0035] 在作为第一工序的形成阻隔层的工序中,使形成有所述铜层和/或铜合金层的所述膜基材与溶解有所述有机化合物的处理液接触。在此,作为可用于处理液的溶剂,可以列举出水、醇类等。也可以添加用于分散所述有机化合物的表面活性剂等。

[0036] 所述处理液中所述有机化合物的浓度优选为 $0.1\sim 10\text{g/L}$ 。另外,所述处理液的温度优选为 $20\sim 40^\circ\text{C}$ 、接触时间为 $5\sim 60$ 秒。由此,能够在所述铜层和/或铜合金层的表面以上述范围内的厚度形成所述阻隔层。

[0037] 第二工序是通过一般的电镀锡法形成镀锡层的工序。用于电镀锡法的镀液可以使用例如硫酸亚锡等的水溶液作为锡供给源,也可以利用市售的电镀锡液。在第二工序中形成的所述镀锡层中的有机物的含量受到镀液的组成的影响。因此,为了将镀锡层的有机物含量控制在规定的范围内,需要适当地管理镀液中的有机物的配合量。

[0038] 作为添加到镀液中的有机物的例子,可以列举出各种表面活性剂、光亮剂、抗氧化剂等。重要的是,适当地设计镀液中的这些有机物的配合量,适当地控制在第二工序中形成的所述镀锡层中的有机物的含量。

[0039] 在所述有机物中,特别是来自以醛类化合物、胺类化合物为代表的光亮剂的共析有机物容易在镀锡层的表面形成氧化物的皮膜,使焊锡润湿性显著降低,因此优选限制其添加。但是,仅限于以丙烯酸、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯为首的羧酸及羧酸酯类,以调整外观品质为目的,可以在0.01~1g/L的范围内添加。

[0040] 对于所述第二工序中的电镀锡法的各条件没有特别限定,只要在能够形成期望厚度的镀锡层的范围内设定即可。若列举出一般的条件,则镀液的温度可以设为20~40℃,电流密度可以设为0.5~5.0A/dm²,处理时间可以设为20~200秒。

[0041] 所述第一工序和所述第二工序可以连续实施。另外,也可以在所述第一工序之前,设置在所述膜基材上形成所述铜层和/或铜合金层的工序,连续实施这些工序。作为在所述膜基材上形成所述铜层和/或铜合金层的工序的一个例子,可以列举出如下工序:对于预先通过真空蒸镀法形成了薄的铜皮膜的所述膜基材,通过化学镀铜法或电镀铜法形成铜层至所期望的厚度。另外,在这些各工序之间,可以适当实施水洗工序、干燥工序。

[0042] 实施例

[0043] 以下,通过实施例对本发明进行说明,但本发明并不受这些实施例的任何限制。另外,实施例中的评价根据以下的方法进行。

[0044] [焊锡润湿性评价]

[0045] 将焊锡膏(千住金属工业株式会社制造,商品名“ECO SOLDER PASTE L20-BLT5-T7F”)以半径6mm、厚度70μm的方式印刷涂布于试样表面,使用恒温干燥机(ADVANTEC东洋株式会社制造,商品名“DRA630DA”)在250℃下热处理3分钟后,测量润湿扩展的“焊锡”的长径(N=3),算出平均值。

[0046] [经时的焊锡润湿性变化的评价]

[0047] 对于在155℃气氛下进行5小时的处理(假设在80℃下保管1个月)前后的试样,实施所述焊锡润湿性评价,算出处理后的焊锡长径相对于处理前的焊锡长径的比率R(%)并进行评价。100%是指没有经时的焊锡润湿性的降低,数值(%)越高表示经时的焊锡润湿性的降低越少。

[0048] [算术平均粗糙度Ra的测定]

[0049] 算术平均粗糙度Ra通过按照“JIS B 0601:2001”的方法进行测定。

[0050] <实施例1>

[0051] 将东丽KP薄膜股份有限公司制的铜蒸镀聚酰亚胺膜(聚酰亚胺膜的厚度25μm、以及铜层的厚度1.5μm)在常温(25℃)下浸渍于1,2,3-苯并三唑的1g/L水溶液中60秒,形成阻隔层(第一工序)。然后,使用以下的电镀锡液A实施电镀锡,在阻隔层上形成镀锡层(第二工序)。电镀锡溶液的温度为40℃,以电流密度1.5A/dm²进行140秒处理。然后,进行水洗,使用公知的防变色剂进行防变色处理。

[0052] [电镀锡溶液A]

[0053] • 含有烷基磺酸锡的溶液(商品名“UTB PF-SN15”,石原化学株式会社制):400g/L

[0054] • 烷基磺酸系pH调节剂(商品名“UTB PF-A”,石原化学株式会社制):80g/L

[0055] • 烷基磺酸系镀覆用添加剂(商品名“UTB PF-095SA”,石原化学株式会社制,不含光亮剂):25mL/L

[0056] 然后,使用恒温干燥机(ADVANTEC东洋株式会社制,商品名“DRA630DA”)在150℃下进行1小时的退火处理,得到导电膜。得到的导电膜中的镀锡层的厚度为1.7μm,其表面的算术平均粗糙度Ra为0.14μm。评价经时的焊锡润湿性变化,结果处理前的焊锡润湿性为11.0mm,处理后的焊锡润湿性为10.7mm,比率R为97.3%,为良好。

[0057] <实施例2>

[0058] 代替铜蒸镀聚酰亚胺膜(聚酰亚胺膜的厚度25μm、以及铜层的厚度1.5μm),使用铜蒸镀聚酰亚胺膜(聚酰亚胺膜的厚度25μm、以及铜层的厚度0.3μm),在其上实施使用以下的电镀铜液的电镀铜,进一步层叠1.2μm的铜层的聚酰亚胺膜,除此以外,与实施例1同样地得到导电膜。电镀铜液的温度为40℃,以电流密度3.0A/dm²进行109秒的电镀铜处理。

[0059] [电镀铜液]

[0060] 硫酸铜五水合物:200g/L

[0061] 硫酸:55mL/L

[0062] 氯化钠:85mg/L

[0063] 无光亮镀铜用添加剂(商品名“CU-SOFT”,株式会社JCU制):20mL/L

[0064] 得到的导电膜中的镀锡层的厚度为1.8μm,其表面的算术平均粗糙度Ra为0.16μm。评价经时的焊锡润湿性变化,结果处理前的焊锡润湿性为11.5mm,处理后的焊锡润湿性为11.3mm,比率R为98.3%,为良好。

[0065] <实施例3>

[0066] 在液温21℃下使用以下的电镀锡电镀液B来代替电镀锡电镀液A,除此以外,与实施例1同样地得到导电膜。

[0067] [电镀锡液B]

[0068] 硫酸亚锡:50g/L

[0069] 硫酸:110mL/L

[0070] 丙烯酸甲酯:0.6g/L

[0071] 其他添加剂:适量(包含抗氧化剂、表面活性剂)

[0072] 得到的导电膜中的镀锡层的厚度为2.0μm,其表面的算术平均粗糙度Ra为0.03μm。评价经时的焊锡润湿性变化,结果处理前的焊锡润湿性为10.3mm,处理后的焊锡润湿性为8.3mm,比率R为80.6%,为良好。

[0073] <比较例1>

[0074] 除了不实施第一工序(阻隔层形成)以外,与实施例1同样地得到导电膜。得到的导电膜中的镀锡层的厚度为1.7μm,其表面的算术平均粗糙度Ra为0.10μm。评价经时的焊锡润湿性变化,结果处理前的焊锡润湿性为11.6mm,处理后的焊锡润湿性降低至7.7mm。比率R为66.4%,为不良。

[0075] <比较例2>

[0076] 除了不实施第一工序(阻隔层形成)以外,与实施例2同样地得到导电膜。得到的导电膜中的镀锡层的厚度为1.7μm,其表面的算术平均粗糙度Ra为0.16μm。评价经时的焊锡润湿性变化,结果处理前的焊锡润湿性为12.0mm,处理后的焊锡润湿性降低至9.0mm。比率R为

75.0%，为不良。

[0077] 产业上的利用可能性

[0078] 本发明的导电膜是抑制经时的焊锡润湿性的降低的导电膜，与以往的技术相比，能够以简易的工序制造。因此，可用于可穿戴设备、各种电子设备的需要电连接的部分。另外，也可以构成为用于卷绕于弹性材料等而进行电子设备壳体的接地的衬垫材料。