



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I663269 B

(45)公告日：中華民國 108 (2019) 年 06 月 21 日

(21)申請案號：107112886

(22)申請日：中華民國 107 (2018) 年 04 月 16 日

(51)Int. Cl. : C22C9/00 (2006.01)

C25D1/04 (2006.01)

H05K1/09 (2006.01)

(30)優先權：2017/04/18 美國

15/490,608

2017/06/19 美國

15/626,877

(71)申請人：長春石油化學股份有限公司 (中華民國) CHANG CHUN PETROCHEMICAL CO., LTD. (TW)

臺北市中山區松江路 301 號 7 樓

(72)發明人：賴耀生 LAI, YAO SHENG (TW)；鄭桂森 CHENG, KUEI SEN (TW)；黃建銘 HUANG, JIAN MING (TW)

(74)代理人：鄭人文；潘柏均

(56)參考文獻：

JP 2016-125120A

US 2008/0176144A1

US 2016/0285030A1

審查人員：林春佳

申請專利範圍項數：18 項 圖式數：9 共 36 頁

(54)名稱

具有低反彈力之電解銅箔、其製造方法及其應用

ELECTRODEPOSITED COPPER FOIL WITH LOW REPULSIVE FORCE AND MANUFACTURING METHOD AND APPLICATION THEREOF

(57)摘要

本揭露內容係有關展現令人驚訝的低反彈力特性的銅箔及有關製造此銅箔的方法。典型地，銅箔具有(a)以 L^*a^*b 色彩系統為基準計，未經粗化處理側之明度 L^* 值在 75 至 90，以及(b)在 40kgf/mm² 至 55kgf/mm² 的抗張強度。本揭露內容進一步有關使用上述銅箔在其中形成導線之軟性印刷電路板和電子裝置。

The present disclosure relates to a copper foil that exhibits surprising low repulsive force characteristics; and to methods for manufacturing such copper foils. Typically, the copper foil has (a) a lightness L^* value of the nodule untreated side, based on the L^*a^*b color system, in the range of 75 to 90 and (b) a normal tensile strength in the range of 40 kgf/mm² to 55 kgf/mm². The disclosure further relates to flexible printed circuit boards and electronic devices using the above-mentioned copper foils for forming conductive lines therein.

指定代表圖：

符號簡單說明：

300 . . . 裝置

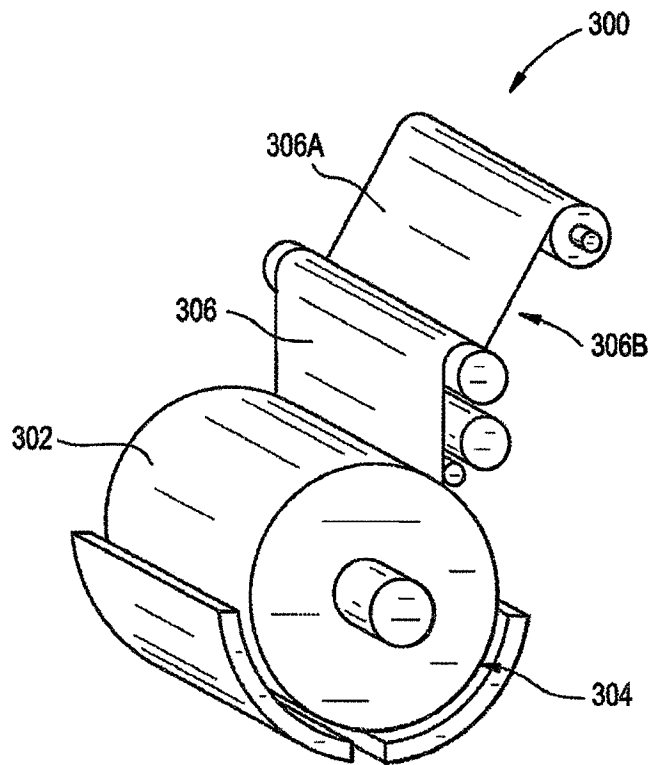
302 . . . 金屬陰極輥筒

304 . . . 尺寸穩定性的陽極

306 . . . 裸銅箔

306A . . . 輥筒側

306B . . . 沉積側



【第3圖】

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

具有低反彈力之電解銅箔、其製造方法及其應用

ELECTRODEPOSITED COPPER FOIL WITH LOW

REPULSIVE FORCE AND MANUFACTURING

METHOD AND APPLICATION THEREOF

【技術領域】

本揭露係有關展現低反彈力性質的改良銅箔；用於製造該銅箔的方法；以及在軟性印刷電路板中使用該銅箔及使用該軟性印刷電路板之電子裝置。

【先前技術】

一般來說，壓延銅箔已經在軟性印刷電路板(FPC)產業中廣泛使用。晶粒結構和光滑的表面非常適合動態、可撓曲性的電路應用。然而，壓延銅箔通常包括水平晶粒結構，這對蝕刻成狹窄導電線路間隔可能更具挑戰性。相比之下，電解銅箔(electrodeposited copper foil)具有垂直晶粒結構，可有利於蝕刻成狹窄的線路間距和界線分明的導體線路。一般電解銅箔通常具有比壓延銅箔更粗糙的表面，可以有益於增加銅箔和基板的結合強度。

用於製造電解銅箔的典型裝置包括金屬陰極輥筒和不溶性金屬陽極，該金屬陰極輥筒是可旋轉的且具有鏡面拋光之表面。不溶性金屬陽極大致安置在金屬陰極輥筒的下半部分，並且圍繞金屬陰極輥筒。銅箔的製造係藉由使

銅電解液持續在陰極輥筒和陽極之間流動並在它們之間施加直流電，使銅沉積在陰極輥筒上，並且當達到預定厚度時，將電解銅箔從陰極輥筒分離。

以這種方式製造的銅箔通常用作包括軟性印刷電路板(FPC)之印刷線路板的導電材料。軟性印刷電路板是指其中用於FPC的電子組件安裝或形成在可撓式基板上的印刷電路板。因此，FPC可以適用於所需的特定形狀，或在使用過程中彎曲。例如，FPC已通常用作折疊式(蛤殼型)手機之撓曲部分、數位相機、列印機頭等的可移動部分、以及與諸如硬碟驅動器(HDD)、數位多功能光碟(DVD)和光碟(CD)等的可移動部分。

因此，從可靠性和製造觀點來看，至少在涉及FPC處，銅箔的可撓性是重要的。若銅箔的可撓性不夠高，則撓曲或變形的銅箔將如同彈簧一般，對可撓式FPC基板施加回復力，這被稱為銅箔的反彈力。若反彈力太高，在製造或使用過程中，銅箔可能會從可撓式基板上剝離。再者，當FPC連接到另一個裝置時，由銅箔施加在可撓式基板上的高反彈力可能干擾FPC與另一個部件的正常接合。更糟的是，FPC可能會和其他組件脫離。因此，解決銅箔產業中FPC的製造問題，並提高產品的信賴性，銅箔的可撓性將特別重要。

【發明內容】

本揭露內容係有關展現低反彈力性質的改良銅箔。如上述，軟性印刷電路板中如具有較高反彈力的銅箔可能引

起製程問題。本揭露內容為較低反彈力的改良銅箔，改善了此等製造和信賴性的問題。

更具體地，展現以下性質的銅箔具有較低的反彈力：

(a) 以 $L^*a^*b^*$ 色彩系統為基準計，未經粗化(nodule)處理側之明度 L^* 值在 75 至 90；(b)在 40 kgf/mm^2 至 55 kgf/mm^2 的抗張強度。這些銅箔也可以具有經由電子背向散射繞射(EBSD)測量低角度晶界(LAGB)小於 7.0%、晶粒尺寸為 $4.5 \mu\text{m}$ 至 $7.5 \mu\text{m}$ 及/或以積層翹曲測試測量之翹曲程度小於 3mm。

此等銅箔可以用於軟性印刷電路板、使用此等軟性印刷電路板之電子組件等。

【圖式簡單說明】

第 1 和 2 圖為闡釋 $L^*a^*b^*$ 色彩系統之圖示。

第 3 圖顯示用於製造電解銅箔之典型裝置。

第 4A 和 4B 圖顯示用於處理裸銅箔之表面的程序。

第 5 圖為用於測量晶粒尺寸之方法。

第 6A、6B、6C 以及 6D 圖闡釋用於測量銅箔之反彈力之方法。

第 7 圖闡釋用於測量翹曲程度之方法。

第 8 圖為多種測試和測量之表。

第 9 圖為以不同氯離子濃度所製造之銅箔之一系列橫截面影像。

【實施方式】

本發明係參考圖式而描述，其中在整個圖式中使用相

同的圖式元件符號來表示相似或相等的元件。圖式不是按比例繪製的，且它們僅提供來闡釋本發明。以下參照用於闡釋的例示性應用來描述本發明的幾個態樣。應該理解的是，闡述了許多具體細節、關係和方法，以提供對本發明的全面理解。然而，發明所屬技術領域中具有通常知識者將輕易瞭解到本發明可以在沒有一個或多個具體細節或者利用其他方法的情況下來實施。在其他情況下，沒有詳細顯示眾所周知的結構或操作以避免模糊本發明。本發明不受所闡釋的行為或事件順序的限制，因為一些行為可能以不同的順序發生和/或與其他行為或事件同時發生。此外，並非所有闡釋的行為或事件都需要根據本發明的方法實施。

本揭露內容之銅箔通常具有：

(a) 以 L^*a^*b 色彩系統為基準計，未經粗化處理側之明度 L^* 值在 75 至 90；以及

(b) 在 40 kgf/mm^2 至 55 kgf/mm^2 的抗張強度。

在一些情況下，在銅箔進行退火程序後進行電子背向散射繞射 (EBSD) 測量，該銅箔具有低角度晶界 (LAGB) 為小於 7%、在 3.5% 至 7%，例如由 3.5、4.0、4.5、5.0、5.5、6.0 或 6.5% 和 7% 所組合的任何範圍；或在 3.5% 至 4.0%。

如上所述之銅箔具有特定的顏色。物體的顏色通常與三個因素有關：明度(顏色深淺度)、色相(色質)以及彩度(鮮豔度)。為了精確地測量和表達這些因素，使用色彩系統來客觀地以數值表示該等因子。第 1 圖和 2 圖係例示性說明

該 $L^*a^*b^*$ 色彩系統。該 $L^*a^*b^*$ 色彩系統係在 JIS Z 8729 中描述的色彩系統，並如第 1 圖所示地指出各個色彩於球型色彩空間之位置。在這些色彩空間中，該明度係以縱坐標(z 軸)方向上的位置表示，該色相係以圓周方向上的位置表示，以及該彩度係以與中心軸的距離表示。

縱坐標(z 軸)上的位置所示明度係由 L^* 指定，且該 L^* 值的變化從對應於黑色的 0 到對應於白色的 100。如第 2 圖所示，球形色彩空間沿水平方向取平面 $L^*=50$ 的剖面圖， x 軸的正方向對應於紅色方向， y 軸的正方向對應於黃色方向， x 軸的負方向對應於綠色方向， y 軸的負方向對應於藍色的方向，以及 x 軸上的位置係由 a^* 指定，其中該數值變化自 -60 至 +60，及 y 軸上的位置係由 b^* 指定，其中該數值變化自 -60 至 +60。該色相和彩度係由 a^* 值和 b^* 值分別表示。

本揭露內容之銅箔通常 L^* 值在 75 至 90。 L^* 值是使用未退火銅箔測量，然而在某些情況下，銅箔具有明度 L^* 值 75 至 80，例如由數值 75.0、75.5、76.0、76.5、77.0、77.5、78.0、78.5、79.0、79.5、80 所組合的任何範圍；或在 80 至 85，例如由數值 80.0、80.5、81.0、81.5、82.0、82.5、83.0、83.5、84.0、84.5、85 所組合的任何範圍；或在範圍 85 至 90，諸如由數值約 85.0、85.5、86.0、86.5、87.0、87.5、88.0、88.5、89.0、89.5、90 所組合的任何範圍。

本揭露內容之銅箔通常抗張強度在 40 kgf/mm^2 到 55

kgf/mm² 之間。如本文所用，抗張強度是指作為在下述退火程序之前所測量的銅箔的抗張強度。然而，在一些情況下，銅箔的抗張強度可以在約 40、41、42、43、44、45、46、47 或 47.5 kgf/mm² 至約 48、49、50、51、52、53、54 或 55 kgf/mm²。

抗張強度係材料被拉伸至故障或斷裂之前能夠承受的最大應力。抗張強度與抗壓強度不同，且其數值係相當不同的。伸長率、抗張強度和粗糙度係藉由 IPC-TM-650 進行測量。

本揭露內容之銅箔的獨特之處在於它不像傳統的銅箔那樣翹曲，關於銅箔的翹曲性質，翹曲程度可以小於 3 毫米。

翹曲程度如積層翹曲測試所測量，可以是 2mm 或者更小，1.5mm 或者更小，或者 1mm 或者更小。例如，在某些情況下，翹曲程度可以在約 2.5mm 至 3.0mm，約 1.5mm 至 2.5mm 或約 0.5mm 至 1.5mm。以下提供關於積層翹曲測試更詳盡解釋。

經由壓合反彈力測試所測量，在用聚醯亞胺和熱處理進行壓合之後產生的銅箔也具有在約 12 至 14 公克之反彈力，例如在約 12.0、12.1、12.2、12.3、12.4、12.5、12.6、12.7、12.8 和 12.9 公克至約 13.0、13.1、13.2、13.3、13.4、13.5、13.6、13.7、13.8、13.9 和 14.0 公克，其中該反彈力係如下所述所測量。除了上述特性之外，在進行退火程序(在 200°C 加熱 1 小時)後，銅箔可以具有在 20 kgf/mm²

至 36 kgf/mm^2 的抗張強度，諸如在 21、22、23、24、25、26、27 或 28 kgf/mm^2 至約 29、30、31、32、33、34、35 或 36 kgf/mm^2 。200°C 加熱 1 小時是模擬壓合程序的溫度和時間。

此外，在進行退火程序（在 200°C 加熱 1 小時）之後，銅箔具有 4.5 至 7.5 微米的晶粒尺寸，例如約 4.5、4.6、4.7、4.8、4.9、5.0、5.1、5.2、5.3、5.4、5.5、5.6、5.7、5.8 和 5.9 微米至約 6.0、6.1、6.2、6.3、6.4、6.5、6.6、6.7、6.8、6.9、7.0、7.1、7.2、7.3、7.4 和 7.5 微米。

另外，在 200°C 加熱 1 小時的退火之後，銅箔可具有減少在約 35% 至 50% 的抗張強度，諸如在 34%、35%、36%、37%、38%、39%、40%、41% 至約 42%、43%、44%、45%、46%、47%、48%、49% 和 50%。

本揭露亦有關於用於製造電解銅箔之製程。用於製造電解銅箔之製程可參照第 3 圖。

該製程將銅線溶解於 50 重量 % 之硫酸水溶液中以製備含有 320 g/l 五水硫酸銅溶液 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 和 100 g/l 硫酸的電解液。對於每升硫酸銅電解液，加入氯離子以使氯離子濃度範圍為 10ppm 至 20ppm，例如 10ppm、15ppm 或 20ppm。氯離子的施加可以藉由加入鹽酸或水溶性含氯化合物，該水溶性含氯化合物可舉例如：氯化鈉、氯化鉀、氯化銨等。隨後在液溫 45°C 和電流密度 60 A/dm^2 環境下製備厚度為 12 微米的電解銅箔。

在一般傳統製程中，用於產生裸銅箔產品的鍍覆溶液

可含有一些添加劑，包括加速劑、抑制劑和整平劑。加速劑(或者稱為增白劑)是增加鍍覆速率的添加劑。加速劑在給定施加電壓下吸附在金屬表面上，並增加局部電流密度。加速劑可能含有側鏈硫原子，這些硫原子被理解為參與二價銅離子還原離子反應，因此強烈影響金屬膜的成核和表面生長。加速劑通常是巰基丙磺酸(MPS)、二巰基丙磺酸(DPS)或二(3-磺丙基)二硫化物(SPS)的衍生物，但也可以使用其它化合物。抑制劑(或者稱為載運劑)是傾向在它們吸附到金屬表面上後抑制電流的聚合物。抑制劑可以來自動物明膠、羥乙基纖維素(HEC)、聚乙二醇(PEG)、聚丙二醇(PPG)、聚環氧乙烷或其衍生物或共聚物。整平劑通常是陽離子表面活性劑和在其質量傳遞速率最快的位置抑制電流的染料。

有機添加劑被認為是具有抑制晶粒生長的作用，因此併入到晶粒中是有意義的。在這種情況下，併入晶粒的有機添加劑的量越大，晶粒尺寸越小。為了避免添加劑的干擾，除了氯離子之外，不會在硫酸銅電解液中刻意添加有機或金屬化合物。

第 3 圖為描繪用於製造電解銅箔的裝置 300，裝置 300 包括金屬陰極輥筒 302 和尺寸穩定性的陽極(DSA)304。金屬陰極輥筒 302 可旋轉並具有鏡面拋光表面。如第 3 圖所示，尺寸穩定性的陽極(DSA)304 相對於金屬陰極輥筒 302 安置，以大致圍繞金屬陰極輥筒 302 的下半部分。藉由使銅電解溶液在金屬陰極輥筒 302 和尺寸穩定性的陽極

(DSA)304 之間流動，並在這兩個部件之間施加電流，從而利用裝置 300 連續製造銅箔，這允許來自銅電解溶液之銅離子電沉積在金屬陰極輥筒 302 上。當獲得預定的厚度時，裸銅箔(初始電解銅箔) 306 接著從金屬陰極輥筒 302 分離。

裸銅箔 306 具有輥筒側 306A(金屬陰極輥筒 302 上形成的銅箔表面)和在銅箔表面上與銅電解溶液接觸的沉積側 306B(金屬陰極輥筒 302 和尺寸穩定性的陽極(DSA)304 之間)。

在產生裸銅箔之後，可以對裸銅箔進行電沉積後表面處理程序，此後表面處理可以使用一系列處理容器(帶電極和不帶電極)及/或烤箱。以下參考第 4A 及 4B 圖描述例示性電沉積後表面處理製程 400，其中，第 4A 圖係描述電沉積後表面處理製程中各處理單元的組成，以酸洗/清潔程序 402 為例，該處理單元包括容器 401a、填充於該容器 401a 中的溶液 401b、設於該容器 401a 中的電極 401c、以及輸送該裸銅箔 306 之複數輥 401d。

在電沉積後表面處理製程 400 開始時，可以經由一系列輥(導輪)將該裸銅箔 306 置入酸洗/清潔程序 402 中。在酸洗程序中，酸洗容器的內側可以填充銅電解液，例如 130 g/L 之硫酸銅和 50 g/L 之硫酸，且電解液的溫度保持在 27°C。將裸銅箔 306 浸泡在銅電解溶液中 30 秒，以除去表面上的油、脂肪和氧化物，然後將裸銅箔 306 用水洗滌。

然後可以使裸銅箔藉由粗糙化程序 404 以形成銅粗化

粒子層。該銅粗化粒子層可以藉由將裸銅箔導入電鍍槽中，並且將額外的銅電鍍到裸銅箔的輥筒側或沉積側之表面上來形成。至於銅粗化粒子層的形式，可以使用硫酸銅和硫酸溶液進行電鍍。在一個例示性配置中，溶液中硫酸銅和硫酸的濃度分別為 70 g/L 和 100 g/L，且溶液溫度保持在 25°C。至於電沉積本身，在 10 A/dm² 之電流密度進行電解 10 秒鐘。

在粗糙化之後，可以進行覆蓋層鍍覆程序 406 以防止銅粗化粒子層剝離。覆蓋層鍍覆製程可涉及使用硫酸銅和硫酸溶液進行電鍍。在一個例示性配置中，硫酸銅和硫酸的濃度分別為 320 g/L 和 100 g/L，並且電解液的溫度保持在 40°C，並以 15 A/dm² 電流密度進行電鍍。

然後可以在覆蓋層鍍覆製程之後進行合金化程序 408，以形成用於粗糙化銅箔的鈍化層。鈍化層形成在粗糙化銅箔的兩側。在一個例示性配置中，可以使用鋅作為鈍化元素，並且可以同時使用合金鍍覆於粗糙化銅箔的兩側。添加鋅可以使用硫酸鋅溶液作為電解液。這種硫酸鋅溶液可為 100 g/L 且 pH 值為 3.4，溶液溫度可以設定在 50°C。然後可以使用 4 A/dm² 的電流密度進行合金化處理。然後可以以水進行清洗程序(在第 4B 圖中沒有顯示)。

在合金化過程之後，可以執行防銹程序 410 以提供防銹。在以鋅為主之鈍化下，隨後進行鉻酸鹽鈍化。也就是說，可以在鋅鈍化層上電解形成鉻酸鹽層。在一個例示性配置中，這可以使用濃度為 5 g/L、pH 為 11.5 並且 35°C

C 的溫度的鉻酸溶液來進行。然後使用 10 A/dm^2 的電流密度進行電解。如同鋅鈍化，電解鉻酸鹽鈍化也可適用於銅箔的兩側。

儘管鉻有防銹功效，但有機溶液也適用於防銹。有機防銹層可以包含至少一個以上的選自三唑、噻唑和咪唑或其衍生物所組成之群組之成員，該等成員係因其與銅鍵合的能力來選擇。三唑基包括鄰三唑 (1,2,3-三唑) 及其異構體或其衍生物。鄰三唑衍生物包括苯並三唑，甲苯基三唑、羧基苯並三唑、經氯取代之苯並三唑、胺基三唑及其異構體或衍生物如鹼金屬鹽或胺鹽等。至於胺基三唑的異構體，可以使用 3-胺基-1,2,4-三唑、2-胺基-1,3,4-三唑、4-胺基-1,2,4-三唑以及 1-胺基-1,3,4-三唑。胺基三唑衍生物的實例包括鈉鹽或胺鹽，其包括例如單乙醇胺鹽、環己胺鹽、二異丙胺鹽、嗎啉鹽等。

在完成防銹處理後，可以在剛用水洗滌鈍化之銅箔後 (未在第 4B 圖中示出)，即可以在不乾燥鈍化之銅箔表面的情況下，提供矽烷處理 412。特別地，鈍化之銅箔經處理成使得矽烷偶合劑的吸附僅在矽烷偶合劑處理容器中的銅粗化粒子層的 Zn/Cr 鈍化層上進行。在一個例示性配置中，使用濃度為 0.25% 的 3-胺基丙基三乙氧基矽烷的溶液，並將溶液噴灑在銅箔表面的銅粗化粒子側上來進行矽烷處理。

此外，矽烷偶合劑層可以使用如環氧矽烷、胺基矽烷、甲基丙烯醯氧基矽烷、乙烯基矽烷、巰基型矽烷之矽

烷偶合劑來形成。需要說明的是，這樣的矽烷偶合劑也可以作為兩者或更多者的混合物使用。其中，較佳為使用胺基矽烷偶合劑或環氧型矽烷偶合劑。

本文所述的胺基矽烷偶合劑包括選自由以下各者所組成的群組：N-(2-胺基乙基)-3-胺基丙基三甲氧基矽烷、3-(N-苯乙烯基甲基-2-胺基乙基胺基)丙基三甲氧基矽烷、3-胺基丙基三乙氧基矽烷、雙(2-羥乙基)-3-胺基丙基三乙氧基矽烷、胺基丙基三甲氧基矽烷、N-甲基-胺基丙基三甲氧基矽烷、N-苯基-胺基丙基三甲氧基矽烷、N-(3-丙烯醯氧基-2-羥基丙基)-3-胺基丙基三乙氧基矽烷、4-胺基丁基三乙氧基矽烷、(胺基乙基胺基甲基)苯乙基三甲氧基矽烷、N-(2-胺基乙基-3-胺基丙基)三甲氧基矽烷、N-(2-胺基乙基-3-胺基丙基)參(2-乙基己氧基)矽烷、6-(胺基己基胺基丙基)三甲氧基矽烷、胺基苯基三甲氧基矽烷、3-(1-胺基丙氧基)-3,3-二甲基-1-丙烯基三甲氧基矽烷、3-胺基丙基參(甲氧基乙氧基)矽烷、3-胺基丙基三乙氧基矽烷、3-胺基丙基三甲氧基矽烷、 ω -胺基-十一烷基三甲氧基矽烷、3-(2-N-苄基-胺基乙基胺基丙基)三甲氧基矽烷、雙(2-羥基乙基)-3-胺基丙基三乙氧基矽烷、(N,N-二乙基-3-胺基丙基)三甲氧基矽烷、(N,N-二甲基-3-胺基丙基)三甲氧基矽烷、N-甲基-胺基丙基三甲氧基矽烷、N-苯基-胺基丙基三甲氧基矽烷、3-(N-苯乙烯基甲基-2-胺基乙基胺基)丙基三甲氧基矽烷。

最後，可以將銅箔乾燥，並且將其視需要地在烘箱中

退火 414。然後，根據包裝和運輸的需求，可以切割和卷繞經表面處理之銅箔 416。

應該注意的是，本揭露內容考慮到以上述明的程序和條件僅僅是為了便於闡釋和說明。此外，上述任何值都是近似值。也就是說，本揭露內容考慮到以上述指明任何值可以從狀態值改變。例如，特定值可以與所述值相差 $\pm 5\%$ 、 $\pm 10\%$ 、 $\pm 15\%$ 或甚至 $\pm 20\%$ 。

實施例

本文顯示的實施例並非僅限制於各種具體例。它們的目的僅用於闡釋本揭露內容。

如表一所述，實施例 1 至 9 為本發明揭露的銅箔，比較例 1 至 6 為傳統的銅箔製程之銅箔。對於傳統的銅箔製程，使用氯離子濃度為 0 ppm 至 5 ppm 的鍍覆溶液和 70 A/dm^2 的電流密度或使用氯離子濃度為 0 ppm 至 20 ppm 的鍍覆溶液和 85 A/dm^2 的電流密度進行初始鍍銅製程。對於根據本揭露的銅箔，使用氯離子濃度為 10 ppm、15 ppm 或 20 ppm 的鍍覆溶液和為 60 A/dm^2 、 70 A/dm^2 或 80 A/dm^2 的電流密度進行初始鍍銅製程。

表 1：銅鍍覆製程條件

樣品	氯離子	電流密度
	ppm	A/dm ²
實施例 1	10	60
實施例 2	10	70
實施例 3	10	80
實施例 4	15	60
實施例 5	15	70
實施例 6	15	80
實施例 7	20	60
實施例 8	20	70
實施例 9	20	80
比較例 1	0	70
比較例 2	5	70
比較例 3	10	85
比較例 4	20	85
比較例 5	0	85
比較例 6	5	85

接著對所製造的各銅箔進行以下測量。

抗張強度：抗張強度係藉由 IPC-TM-650 進行測量，切割表面處理之後(但不進行任何退火或壓延)之銅箔而得 100 毫米×12.7 毫米的銅箔樣品。樣品使用島津股份有限公

司(Shimadzu Corporation)型號為 AG-I 之試驗機，以上下夾頭距離 50 毫米及 50 毫米/分鐘的拉伸速度在室溫約 25 度下測定。

退火後之抗張強度：切割表面處理之後(但不進行任何退火或壓延)之銅箔以獲得 100 毫米×12.7 毫米(長×寬)尺寸的測試樣品。然後將測試樣品放入烘箱中，不進行清洗。退火條件設定在 200°C，1 小時。退火之後，測試樣品在室溫(約 25°C)下測試，在 50 毫米的夾頭距離及 50 毫米/分鐘的拉伸速度的條件下使用 AG-I 試驗機測定。另外，亦計算退火前後抗張強度的降低程度。

退火後之晶粒尺寸：使用具有發射器 501 和偵測器 502 之電子背向散射繞射(EBSD)方法測量銅箔(於 200°C 退火 1 小時)之退火樣品 504 的晶粒尺寸。具體來說，使用 EBSD 分析退火銅箔樣品 504 的橫截面，以獲得銅箔樣品 504 中晶粒的表面積，即晶界。此後，可以使用此訊息計算銅箔樣品 504 的最大晶粒尺寸值。使用牛津儀器(Oxford Instruments)之 NordlyNano 掃描式電子顯微鏡進行 EBSD，該顯微鏡係以操作電壓 15kV 的發射槍來描繪出晶粒邊界和晶粒尺寸。EBSD 樣品 504 相對於電子束 503 的垂直入射角傾斜約 70°(相對於入射平面傾斜 70°)。該配置在第 5 圖中示意性地顯示。

低角度晶界(LAGB)：EBSD 數據也用於確定銅箔退火樣品的 LAGB 值。EBSD 數據在 2 度至 15 度為低角度晶界。此後，所獲得的 LAGB 值表示退火樣品中的低角度晶界百

分比。

明度 L^* ：銅箔的未退火樣品的色彩 $L^* a^* b^*$ 測量係基於 JIS Z 8722(2000)之方法並使用分光光度計(柯尼卡美能達、CM2500c 機台有關「色彩測量方法 - 反射和透射物件」)進行測量。顏色測量是基於未經粗化處理側，因為粗化處理側有很多粗化粒子，可能會影響反射。

反彈力：反彈力的測量根據積層反彈力測試來測量反彈力。如本文所使用的術語“積層反彈力測試”是指以下所述的製備積層樣品的程序和後續測量。

製備積層樣品涉及未退火之銅箔 601 之第一和第二部分，各經測量皆大於 10 毫米×70 毫米(例如 20 公分×20 公分)以及聚醯亞胺 602(KANEKA FRS- 142 # SW)之厚度約為 25 微米，也需符合大於 10 毫米×70 毫米之面積。銅箔 601 之部分基本上是具有相同的厚度，即小於 10% 的厚度差。銅箔部分的厚度可以為約 9 微米至 30 微米，例如約 12 微米至 25 微米，或約 12 微米至 18 微米。然後將這些部分安置成形成如第 6A 圖所示之銅箔 601/聚醯亞胺 602/銅箔 601 之堆疊物 603。接著壓合該堆疊物 603。壓合製程係由使材料經受 600psi 的壓力，同時以 3°C/min 之速率將溫度從 150°C 將調整至 330°C。應該注意的是，壓合製程對銅箔之影響基本上與其他測量的退火過程具有實質上相同的效果。

此後，如第 6B 圖所示，使用含有 FeCl_3 和 HCl 的水溶液將其中一側的銅箔 601 完全蝕刻，從而僅剩下一層銅

箔 601 和聚醯亞胺 602 的堆疊物 603'。蝕刻溶液係由重量比為 1 : 1 : 1 之 FeCl_3 : HCl : H_2O 所組成。對於蝕刻製程本身，將溶液噴灑到堆疊物 603' 的一側 4 分鐘，同時將溫度保持在 25°C 。之後將得到的材料堆疊物 603' 切割成 10 毫米×70 毫米。此時樣品已準備好進行測量。

如第 6C 圖所示，測量程序首先將樣品 604 安置成環形或圓形，而兩個邊緣藉由雙面膠帶黏合。然後將環放置在天平或秤 605 之板 605a 上，並將重量歸零。然後將蓋子 606 放置在秤 605 上以對環形樣品 604 施加力，將蓋子 606 向下直推到底。此時，如第 6D 圖所示，蓋子 606 頂部與板 605a 頂部之間的距離為 10 毫米。為了測量的目的，秤 605 和蓋子 606 應經配置成蓋子 606 的底部位於測量板 605a 以外的區域。藉由這種方式，蓋子 606 的重量不包含在測量中。由秤 605 或天平顯示的值因此僅包括由被推的環所證實的反彈力。之後，記錄秤 605 所報告的值，並將其用作反彈力值。

翹曲程度：根據積層翹曲測試來測量確定翹曲的程度。如本文所用，術語“積層翹曲測試”是指製備下文所述的積層樣品製備程序和隨後的測量。

用於積層翹曲測試的積層樣品製備涉及與反彈力測量實質上相同的方式製備樣品。積層翹曲測試在壓合之前，將銅箔和聚醯亞胺的部分切割成大於 100 毫米×100 毫米，在壓合之後，將所得到的堆疊物切割成 100 毫米×100 毫米並進行蝕刻銅箔。然後，將堆疊物的銅箔朝上並放置

在塑料板上。繪製一張 10 公分×10 公分之十字記號的紙片，放置在銅箔的上面。然後使用刀片沿著繪製的 10 公分×10 公分之十字記號紙片來切割該紙片及下層的堆疊物。在切割過程中使用尺規來協助穩定刀，並確保切線筆直。然後將該紙張從堆疊物移起，該銅箔從切線所得的切角向上自由翹曲。用尺規來測量翹曲的最大高度。然後用四個翹曲的高度中的最大值或最高值作為樣品翹曲程度的度量。

第 7 圖顯示尺規 707 放置於銅箔 758 之十字狹縫 703 所形成的開口中，尺規 707 係用來測量在切角 705 翹曲的最大高度。如果翹曲值小於 3 毫米，則認為銅箔是顯著抵抗翹曲，這代表低反彈力。如果翹曲值在 3 毫米以上，則認為銅箔容易翹曲，即是高反彈力。

第 8 圖中提供之表 2 給出了各種測量和測試的結果。表 2 中的數據顯示，根據本揭露內容製造的銅箔與傳統製造的銅箔相比，展現無法預期的低反彈力。

關於晶粒尺寸，表 1 和表 2 的數據也顯示，隨著氯離子濃度的增加，退火後抗張強度降低且晶粒尺寸增大。第 9 圖中也闡釋退火之後之晶粒尺寸的趨勢。第 9 圖顯示了在上述 200°C 且 1 小時之退火程序後，氯離子濃度為 0 ppm、2 ppm、5 ppm、10 ppm、15 ppm 以及 25 ppm 之一系列銅箔樣品的橫截面掃描電子顯微鏡(SEM)影像。從第 9 圖可以觀察到，隨著氯離子濃度的增加，退火時晶粒尺寸也增大。因此，晶粒尺寸的增加也意味著更低的反彈力。

例如，在 0 ppm 時，發現銅箔樣品具有約 18 公克的反彈力。然而，在 20 ppm 時，反彈力降低到約 12 公克。

根據表 1 和表 2，增加電流密度導致更高的 LAGB 和更高的 L^* 。如果電流密度太高，反彈力可能會太大，因此會誘發高翹曲程度。

此外，根據本揭露製造的銅箔通常將顯示：

(a) 基於 L^*a^*b 色彩系統，未經粗化處理側明度 L^* 值在 75 至 90；

(b) 在 40 kgf/mm^2 至 55 kgf/mm^2 範圍內的抗張強度。

(c) 經由電子背向散射繞射 (EBSD) 測量之低角度晶界 (LAGB) 百分比為小於 7.0 %。

(d) 晶粒尺寸，其係在 $4.5 \mu\text{m}$ 至 $7.5 \mu\text{m}$ 之範圍；

(e) 翹曲程度，其係小於 3mm。

儘管以上已經描述了本發明的各種具體例，但是應當理解的是，它們僅以實施例的方式呈現，而不是限定條件。在不悖離本發明的精神或範疇的情況下，可以根據本文的揭示內容對所揭露的具體例進行各種改變。因此，本發明的廣度和範疇不應被任何上述具體例所限制。相反地，本發明的範疇應根據以下申請專利範圍及其等效物來限定。

雖然已經以一個或多個實施方式說明和描述了本發明，但是發明所屬技術領域中的技術人員在閱讀和理解本說明書和圖示時，將會想到相等的改變和修改。此外，雖然本發明的特定特徵可能僅以數個實施方式中之一者揭露，此特徵可以與其他實施方式的一個或多個其他特徵合

併，因為對於任何給定或特定的應用是期望的或有利的。

本文使用的術語僅用於描述特定具體例的目的，而不意圖限制本發明。如本文所使用的，除非上下文另外明確指出，否則單數形式“一(a)”、“一(an)”和“該”也旨在包括複數形式。此外，就詳細描述實施方式及/或申請專利範圍中所使用之術語“包含”、“包含(includes)”、“具有(having)”、“具有(has)”、“具有(with)”或其變體而言，這樣的術語旨在以與類似於“包括(comprising)”的方式一樣具有包容性。

除非另外定義，否則這裡使用的所有術語(包括技術和科學術語)具有與發明所屬領域中具有通常知識者通常理解的相同的含義。應將進一步理解，除非於本文中明確定義，否則諸如彼等常用的字典中定義的那些術語應該解釋為具有與其在相關領域的上下文中的含義一致的含義，並且不會被理解為理想化或過度正式的意義。

【符號說明】

300	裝置	302	金屬陰極輥筒
304	尺寸穩定性的陽極	306	裸銅箔
306A	輥筒側	306B	沉積側
400	電沉積後表面處理製程	401a	容器
401b	溶液	401c	電極
401d	輥	402	酸洗/清潔程序
404	裸銅箔粗糙化程序	406	覆蓋層鍍覆程序
408	合金化程序	410	防銹程序

412	矽烷處理	414	退火
416、758	銅箔	501	發射器
502	偵測器	503	電子束
504	樣品	601	銅箔
602	聚醯亞胺	603	堆疊物
603'	堆疊物	604	樣品
605	秤	605a	板
606	蓋子	703	十字狹縫
705	切角	707	尺規

公告本

發明摘要**【發明名稱】(中文/英文)**

具有低反彈力之電解銅箔、其製造方法及其應用
ELECTRODEPOSITED COPPER FOIL WITH LOW
REPULSIVE FORCE AND MANUFACTURING
METHOD AND APPLICATION THEREOF

【中文】

本揭露內容係有關展現令人驚訝的低反彈力特性的銅箔及有關製造此銅箔的方法。典型地，銅箔具有 (a) 以 L^*a^*b 色彩系統為基準計，未經粗化處理側之明度 L^* 值在 75 至 90，以及 (b) 在 40 kgf/mm^2 至 55 kgf/mm^2 的抗張強度。本揭露內容進一步有關使用上述銅箔在其中形成導線之軟性印刷電路板和電子裝置。

【英文】

The present disclosure relates to a copper foil that exhibits surprising low repulsive force characteristics; and to methods for manufacturing such copper foils. Typically, the copper foil has (a) a lightness L^* value of the nodule untreated side, based on the L^*a^*b color system, in the range of 75 to 90 and (b) a normal tensile strength in the range of 40 kgf/mm^2 to 55 kgf/mm^2 . The disclosure further relates to flexible printed circuit boards and electronic devices using the above-mentioned copper foils for forming conductive lines therein.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 3 ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

300	裝置
302	金屬陰極輥筒
304	尺寸穩定性的陽極
306	裸銅箔
306A	輥筒側
306B	沉積側

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無。

申請專利範圍

1. 一種電解銅箔，包括：

(a) 以 L^*a^*b 色彩系統為基準計，未經粗化處理側之明度 L^* 值在 75 至 90；以及

(b) 在 20 kgf/mm^2 至 29 kgf/mm^2 的抗張強度，且具有經由電子背向散射繞射 (EBSD) 測量之小於 7.0 % 的低角度晶界 (LAGB) 百分比。

2. 一種電解銅箔，包括：

(a) 以 L^*a^*b 色彩系統為基準計，未經粗化處理側之明度 L^* 值在 75 至 90；以及

(b) 在 20 kgf/mm^2 至 29 kgf/mm^2 的抗張強度，且具有 4.5 微米至 7.5 微米之晶粒尺寸。

3. 一種電解銅箔，包括：

(a) 以 L^*a^*b 色彩系統為基準計，未經粗化處理側之明度 L^* 值在 75 至 90；以及

(b) 在 20 kgf/mm^2 至 29 kgf/mm^2 的抗張強度，且具有積層翹曲測試所測之在 0.45 毫米至 3 毫米之翹曲程度。

4. 如請求項 2 所述之電解銅箔，其中，該晶粒尺寸值係在 7.0 微米至 7.5 微米，而且由積層翹曲測試所測之翹曲程度係在 0.45 毫米至 1.5 毫米。

5. 如請求項 2 所述之電解銅箔，其中，該晶粒尺寸值係在 5.0 微米至 5.5 微米，而且由積層翹曲測試所測之翹曲程度係在 1.5 毫米至 2.5 毫米。

6. 如請求項 2 所述之電解銅箔，其中，該晶粒尺寸值係在 4.5 微米至 5.0 微米，而且由積層翹曲測試所測之翹曲程度係在 2.5 毫米至 3.0 毫米。
7. 如請求項 1 所述之電解銅箔，復包括防銹層，該防銹層含有選自由以下各者所組成群組中之一者：鉻酸鹽、經取代之三唑或其組合。
8. 如請求項 1 所述之電解銅箔，復包括經粗化處理側，係相對於該未經粗化處理側。
9. 如請求項 8 所述之電解銅箔，復包括形成在未經粗化處理側和經粗化處理側上之鈍化層。
10. 如請求項 1 所述之電解銅箔，復包括反彈力，該反彈力經由壓合反彈力測試測得為 12 至 14 公克。
11. 一種用於製造電解銅箔之方法，包括：
 - (a) 製備具有氯離子濃度為 20 ppm 或更低之硫酸銅電解液；
 - (b) 使用約 80 A/dm^2 或更低之電流密度在該硫酸銅電解液上進行電化學反應，以產生裸銅箔；以及
 - (c) 加工該裸銅箔以產生該電解銅箔，致使該電解銅箔具有：
 - (i) 以 L^*a^*b 色彩系統為基準計，未經粗化處理側之明度 L^* 值在 75 至 90；
 - (j) 在 40 kgf/mm^2 至 55 kgf/mm^2 的通常抗張強度；以及
 - (k) 經由積層翹曲測試所測之在 0.45 毫米至 3

毫米之翹曲程度；

其中，該加工包括表面處理程序。

12. 如請求項 11 所述之方法，其中，該氯離子濃度為約 20 ppm，及其中，該通常抗張強度係在 40 kgf/mm^2 至 45 kgf/mm^2 ，而且由該積層翹曲測試所測之翹曲程度係在 0.45 毫米至 1.5 毫米。
13. 如請求項 11 所述之方法，其中，該氯離子濃度為約 15 ppm，及其中，該通常抗張強度係在 45 kgf/mm^2 至 50 kgf/mm^2 ，而且由該積層翹曲測試所測之翹曲程度係在 1.5 毫米至 2.5 毫米。
14. 如請求項 11 所述之方法，其中，該氯離子濃度為約 10 ppm，及其中，該通常抗張強度係在 50 kgf/mm^2 至 55 kgf/mm^2 ，而且由該積層翹曲測試所測之翹曲程度係在 2.5 毫米至 3.0 毫米。
15. 一種用於製造電解銅箔之方法，包括：
 - (a) 製備具有氯離子濃度為 20 ppm 或更低之硫酸銅電解液；
 - (b) 使用約 80 A/dm^2 或更低之電流密度在該硫酸銅電解液上進行電化學反應，以產生裸銅箔；以及
 - (c) 加工該裸銅箔以產生該電解銅箔，致使該電解銅箔具有：
 - (i) 以 L^*a^*b 色彩系統為基準計，未經粗化處理側之明度 L^* 值在 75 至 90；
 - (j) 在 40 kgf/mm^2 至 55 kgf/mm^2 的通常抗張強

度；以及

(1) 在退火程序後經測量之 3.5%至 7.0 %的低角度晶界(LAGB)百分比，

其中，該加工包括表面處理程序。

16. 如請求項 15 所述之方法，其中，該電流密度為約 60 A/dm²，且該電解銅箔復包括在退火程序後所測之低角度晶界(LAGB)值係在 3.5%至 3.8%，而且該未經粗化處理側之明度 L*值係在 75 至 80。
17. 如請求項 15 所述之方法，其中，該電流密度為約 70 A/dm²，且該電解銅箔復包括在退火程序後所測之 LAGB 值係在 5.8%至 6.0%，而且該未經粗化處理側之明度 L*值係在 83 至 87。
18. 如請求項 15 所述之方法，其中，該電流密度為約 80 A/dm²，且該電解銅箔復包括在退火程序後所測之 LAGB 值係在 6.4%至 7.0%，而且該未經粗化處理側之明度 L*值係在 87 至 90。