

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2018-178261

(P2018-178261A)

(43) 公開日 平成30年11月15日(2018.11.15)

(51) Int.Cl.			F I				テーマコード (参考)
C25D	1/04	(2006.01)	C25D	1/04	311		4E351
C25D	1/00	(2006.01)	C25D	1/00	311		
H05K	1/03	(2006.01)	H05K	1/03	670		
H05K	1/09	(2006.01)	H05K	1/03	630H		
			H05K	1/09	A		
審査請求 未請求 請求項の数 23 O L (全 16 頁)							

(21) 出願番号 特願2018-79698 (P2018-79698)
 (22) 出願日 平成30年4月18日 (2018.4.18)
 (31) 優先権主張番号 15/490,608
 (32) 優先日 平成29年4月18日 (2017.4.18)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)
 (31) 優先権主張番号 15/626,877
 (32) 優先日 平成29年6月19日 (2017.6.19)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 591057290
 長春石油化学股▲分▼有限公司
 台湾台北市松江路301号7楼
 (74) 代理人 110001070
 特許業務法人SSINPAT
 (72) 発明者 賴 耀森
 台湾台北市松江路301号7楼
 (72) 発明者 鄭 桂森
 台湾台北市松江路301号7楼
 (72) 発明者 黄 建銘
 台湾台北市松江路301号7楼
 Fターム(参考) 4E351 AA04 AA16 BB30 BB33 DD04
 DD08 DD54 GG01

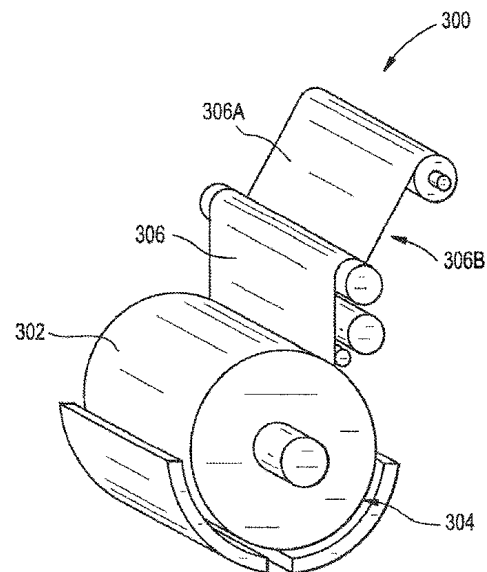
(54) 【発明の名称】 低反発力を有する電解銅箔、その製造方法およびその応用

(57) 【要約】

【課題】本発明は、驚くほど低反発力特性を示す銅箔およびその製造方法を提供する。

【解決手段】典型的には、本発明の銅箔は、(a) $L \times a \times b$ 表色系に基づいて、粗化処理されていない側の明度 $L \times$ 値が75~90であること、および(b) 引張強さが40kgf/mm²~55kgf/mm²であることを含む。さらに、本発明は、上記銅箔を使用して導線を形成したフレキシブルプリント回路板および電子デバイスに関する。

【選択図】図3



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

(a) L^*a^*b 表色系に基づいて、粗化处理されていない側の明度 L^* 値が、75～90 であること、および

(b) 引張強さが、 $40\text{ kgf/mm}^2 \sim 55\text{ kgf/mm}^2$ であること、を含む電解銅箔。

【請求項 2】

電子後方散乱回折 (EBSD) により測定される低角粒界 (LAGB) の百分率が、7.0%未満であることをさらに含む、請求項 1 に記載の電解銅箔。

【請求項 3】

粒度が、 $4.5\text{ }\mu\text{m} \sim 7.5\text{ }\mu\text{m}$ であることをさらに含む、請求項 1 に記載の電解銅箔。

【請求項 4】

積層カール試験により測定されるカール度が、 $0.45\text{ mm} \sim 1.5\text{ mm}$ であることをさらに含む、請求項 1 に記載の電解銅箔。

【請求項 5】

積層カール試験により測定されるカール度が、 $1.5\text{ mm} \sim 2.5\text{ mm}$ であることをさらに含む、請求項 1 に記載の電解銅箔。

【請求項 6】

積層カール試験により測定されるカール度が、 $2.5\text{ mm} \sim 3.0\text{ mm}$ であることをさらに含む、請求項 1 に記載の電解銅箔。

【請求項 7】

粒度が、 $7.0\text{ }\mu\text{m} \sim 7.5\text{ }\mu\text{m}$ であり、

積層カール試験により測定されるカール度が、 $0.45\text{ mm} \sim 1.5\text{ mm}$ であることをさらに含む、請求項 1 に記載の電解銅箔。

【請求項 8】

粒度が、 $5.0\text{ }\mu\text{m} \sim 5.5\text{ }\mu\text{m}$ であり、

積層カール試験により測定されるカール度が、 $1.5\text{ mm} \sim 2.5\text{ mm}$ であることをさらに含む、請求項 1 に記載の電解銅箔。

【請求項 9】

粒度が、 $4.5\text{ }\mu\text{m} \sim 5.0\text{ }\mu\text{m}$ であり、

積層カール試験により測定されるカール度が、 $2.5\text{ mm} \sim 3.0\text{ mm}$ であることをさらに含む、請求項 1 に記載の電解銅箔。

【請求項 10】

クロメート、置換トリアゾールまたはそれらの組み合わせからなる群から選ばれる一つを含有する防錆層をさらに含む、請求項 1 に記載の電解銅箔。

【請求項 11】

前記の粗化处理されていない側に対して、粗化处理された側をさらに含む、請求項 1 に記載の電解銅箔。

【請求項 12】

前記の粗化处理されていない側および前記の粗化处理された側に形成されたパッシベーション層をさらに含む、請求項 1 に記載の電解銅箔。

【請求項 13】

ラミネート反発力試験により測定される反発力が $12 \sim 14\text{ g}$ であることをさらに含む、請求項 1 に記載の電解銅箔。

【請求項 14】

(a) 塩化物イオン濃度 20 ppm 以下の硫酸銅電解液を調製する工程、

(b) 約 80 A/dm^2 以下の電流密度で前記硫酸銅電解液を電気化学的に反応させて未処理銅箔を得る工程、および

(c) 前記未処理銅箔を加工して電解銅箔を得る工程、

10

20

30

40

50

を含む電解銅箔の製造方法であって、
前記電解銅箔は、

(i) $L^* a^* b$ 表色系に基づいて、粗化处理されていない側の明度 L^* 値が、75 ~ 90 であること、および

(j) 引張強さが、 $40 \text{ kgf/mm}^2 \sim 55 \text{ kgf/mm}^2$ であること
を含んでもよく、

前記加工は、表面処理工程を含む、
電解銅箔の製造方法。

【請求項 15】

前記塩化物イオン濃度が、約 20 ppm であり、
前記引張強さが、 $40 \text{ kgf/mm}^2 \sim 45 \text{ kgf/mm}^2$ であり、
積層カール試験により測定されるカール度が、 $0.45 \text{ mm} \sim 1.5 \text{ mm}$ である、
請求項 14 に記載の方法。

10

【請求項 16】

前記塩化物イオン濃度が、約 15 ppm であり、
前記引張強さが、 $45 \text{ kgf/mm}^2 \sim 50 \text{ kgf/mm}^2$ であり、
積層カール試験により測定されるカール度が、 $1.5 \text{ mm} \sim 2.5 \text{ mm}$ である、
請求項 14 に記載の方法。

【請求項 17】

前記塩化物イオン濃度が、約 10 ppm であり、
前記引張強さが、 $50 \text{ kgf/mm}^2 \sim 55 \text{ kgf/mm}^2$ であり、
積層カール試験により測定されるカール度が、 $2.5 \text{ mm} \sim 3.0 \text{ mm}$ である、
請求項 14 に記載の方法。

20

【請求項 18】

前記電流密度が、約 60 A/dm^2 であり、
測定される $LAGB$ 値が、 $3.5\% \sim 3.8\%$ であり、
前記の粗化处理されていない側の明度 L^* 値が、75 ~ 80 である、
請求項 14 に記載の方法。

【請求項 19】

前記電流密度が、約 70 A/dm^2 であり、
測定される $LAGB$ 値が、 $5.8\% \sim 6.0\%$ であり、
前記の粗化处理されていない側の明度 L^* 値が、83 ~ 87 である、
請求項 14 に記載の方法。

30

【請求項 20】

前記電流密度が、約 80 A/dm^2 であり、
測定される $LAGB$ 値が、 $6.4\% \sim 7.0\%$ であり、
前記の粗化处理されていない側の明度 L^* 値が、87 ~ 90 である、
請求項 14 に記載の方法。

【請求項 21】

請求項 1 に記載の電解銅箔を含む、フレキシブルプリント回路板。

40

【請求項 22】

請求項 21 に記載のフレキシブルプリント回路板を含む、電子部品。

【請求項 23】

請求項 22 に記載の電子部品を含む、電子デバイス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、低反発力特性を示す改良された銅箔、前記銅箔の製造方法、前記銅箔を用いたフレキシブルプリント回路板、および前記フレキシブルプリント回路板を用いた電子デバイスに関する。

50

【背景技術】

【0002】

一般に、圧延銅箔は、フレキシブルプリント回路板（FPC）の産業において広く使用されている。動的でフレキシブルな回路の応用において、粒子構造と滑らかな表面は適切である。しかし、圧延銅箔は、通常、水平な粒子構造を有するため、狭い導電性回路スペースになるようにエッチングすることがより困難になりえる。一方、電解銅箔（electrodeposited copper foil）は、垂直な粒子構造を有するため、狭い回路スペースと明確な導体回路になるようにエッチングすることに有利である。一般的な電解銅箔は、通常、圧延銅箔に比べて、より粗い表面を有するため、銅箔と基板との接着強度の増加に有益でありえる。

10

【0003】

電解銅箔を製造するための典型的な装置は、金属陰極ドラムと不溶性金属陽極とを含み、前記金属陰極ドラムは回転可能であり、鏡面研磨面を有する。不溶性金属陽極は、主に、金属陰極ドラムのおよそ下半分に配置され、金属陰極ドラムを取り囲む。銅箔の製造は、陰極ドラムと陽極との間に銅電解液を流し続けて、これらの間に直流電流を通電して、銅を陰極ドラムに電着させ、所定の厚さに達すると、電解銅箔を陰極ドラムから取り外すことにより、行われる。

【0004】

このように製造された銅箔は、フレキシブルプリント回路板（FPC）を含むプリント配線板の導電材料として多く用いられる。フレキシブルプリント回路板とは、FPC用の電子部品がフレキシブル基板に装着または形成されたプリント回路である。そのため、FPCは、所望の形状に適用するか、またはその使用中に曲がることができる。FPCは、通常、例えば、折り畳み型（クラムシェル型）携帯電話の屈曲部、デジタルカメラ、プリンタヘッドなどの可動部、およびHDD（ハード・ディスク・ドライブ）、DVD（デジタル・バーサタイル・ディスク）やCD（コンパクト・ディスク）などの可動部として用いられている。

20

【0005】

したがって、少なくともFPCが関与する場所では、信頼性の観点と製造の観点の両方から、銅箔の可撓性は重要である。銅箔の可撓性が十分に高くなければ、屈曲または変形した銅箔は、パネとして作用し、可撓性FPC基板に対して復元力を発揮する。これは、銅箔の反発力（repulsive force）と呼ばれる。反発力が高すぎると、銅箔は、可撓性基板から剥離する可能性がある。また、FPCが他の装置に接続されている場合、銅箔が可撓性基板に対して強い反発力を及ぶと、FPCと他の部品との適切な接合が妨げられる可能性がある。さらに悪いことに、FPCが前記の他の部品から剥離する可能性がある。ゆえに、銅箔産業においてFPCの製造上の問題を解決して製品の信頼性を向上させるには、銅箔の可撓性は特に重要である。

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、低反発力特性を示す改良された銅箔に関する。上記のように、フレキシブルプリント回路板において、高反発力を有する銅箔は製造上の問題を引き起こす可能性がある。本発明の低反発力特性を示す改良された銅箔は、そのような製造上および信頼性の問題を改善する。

40

【課題を解決するための手段】

【0007】

より具体的には、以下の特性を示す銅箔は、低反発力を有する。

（a） L^*a^*b 表色系に基づいて、粗化（nodule）処理されていない側の明度 L^* 値が、75～90であること、および

（b）引張強さが、 $40\text{ kgf/mm}^2 \sim 55\text{ kgf/mm}^2$ であること。

【0008】

50

前記銅箔は、以下の特性をさらに有してもよい：電子後方散乱回折（EBS D）により測定される低角粒界（LAG B）の百分率が7.0%未満であること、粒度が $4.5\mu\text{m}$ ～ $7.5\mu\text{m}$ であること、および／または、積層カール試験（lamination curl test）により測定されるカール度が3.0mm未満であること。

【0009】

このような銅箔は、フレキシブルプリント回路板、このフレキシブルプリント回路板を用いた電子部品などに用いられる。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】 L^*a^*b 表色系を示す説明図である。

10

【図2】 L^*a^*b 表色系を示す説明図である。

【図3】 電解銅箔を製造するための典型的な装置を示す。

【図4】 図4 A および図4 B は、未処理銅箔の表面を処理する工程を示す。

【図5】 粒度を測定する方法である。

【図6】 図6 A、図6 B、図6 C および図6 D は、銅箔の反発力を測定する工程を説明する。

【図7】 カール度を測定する方法を説明する。

【図8】 異なる塩化物イオン濃度で製造された銅箔の一連の横断面画像である。

【発明を実施するための形態】

【0011】

20

本発明は、添付図面を参照して説明し、類似または同等の要素を示すために図面を通じて同一の参照番号を使用する。図面は、縮尺通りで描かれておらず、単に本発明を例示するために提供する。本発明のいくつかの態様は、例示するための実施態様を参照して説明する。本発明についての十分な理解を提供するために、多くの具体的な詳細、関係および方法が記載されることは理解されたい。しかしながら、当業者であれば、1つもしくはそれ以上の具体的な詳細がなく、あるいは他の方法を用いても、本発明を実施できることを容易に認識するであろう。他の例では、本発明を不明瞭にすることを避けるために、周知の構造または操作は詳細に示されていない。本発明は、いくつかの動作が異なる順序で行われる、および／または他の動作もしくは事象と同時に行われる可能性があるので、動作または事象の順序によって限定されない。さらに、記載されている全ての動作または事象は、必ずしも本発明に係る方法により実行すべきではない。

30

【0012】

本発明の銅箔は、通常、以下の特性を有する。

(a) L^*a^*b 表色系に基づいて、粗化处理されていない側の明度 L^* 値が、75～90であること、および

(b) 引張強さが、 $40\text{kgf/mm}^2 \sim 55\text{kgf/mm}^2$ であること。

【0013】

いくつかの場合において、前記銅箔は、アニール工程を行った後、電子後方散乱回折（EBS D）により測定される、7%未満、3.5%～7%の範囲である低角粒界（LAG B）を有し、例えば、3.5%、4.0%、4.5%、5.0%、5.5%、6.0%、6.5% および 7% で組み合わせた任意の範囲であるか、または 3.5%～4.0% である。

40

【0014】

上記のように、前記銅箔は特定の色を有する。物体の色は、一般に、明度（輝度）、色相（色合い）、彩度（鮮明度）という3つの要素に関する。これらの要素を正確に測定して表現するために、それらを数値で客観的に示す表色系を使用する。図1および図2は、 L^*a^*b 表色系を例示的に説明する図である。前記 L^*a^*b 表色系は、JIS Z 8729に記載されている表色系であり、図1に示されるように、各色を球形の色空間の位置に割り当てる。この色空間において、明度は縦軸（z軸）方向の位置で表され、色相は円周方向の位置で表され、彩度は中心軸からの距離で表される。

50

【 0 0 1 5 】

縦軸（ z 軸）上の位置で表される明度は、 L^* とし、当該 L^* の値は、黒に対応する 0 から、白に対応する 100 まで変化する。図 2 に示されるように、球形の色空間において水平方向に沿って $L^* = 50$ の平面をとった断面図では、 x 軸の正方向は赤色の方向に対応し、 y 軸の正方向は黄色の方向に対応し、 x 軸の負方向は緑色の方向に対応し、 y 軸の負方向は青色の方向に対応し、 x 軸上の位置は a^* で示され、その値は -60 から +60 まで変化し、 y 軸上の位置は b^* で示され、その値は -60 から +60 まで変化する。色相および彩度は、それぞれ、 a^* 値および b^* 値で表される。

【 0 0 1 6 】

本発明の銅箔は、通常、 L^* 値が 75 ~ 90 である。 L^* 値は、アニールされていない銅箔を使用して測定される。しかし、いくつかの場合において、銅箔の明度 L^* 値は、75 ~ 80 の範囲、例えば、数値の 75.0、75.5、76.0、76.5、77.0、77.5、78.0、78.5、79.0、79.5、80 で組み合わせた任意の範囲であるか、80 ~ 85 の範囲、例えば、数値の 80.0、80.5、81.0、81.5、82.0、82.5、83.0、83.5、84.0、84.5、85 で組み合わせた任意の範囲であるか、または、85 ~ 90 の範囲、例えば、数値の約 85.0、85.5、86.0、86.5、87.0、87.5、88.0、88.5、89.0、89.5、90 で組み合わせた任意の範囲である。

【 0 0 1 7 】

本発明の銅箔は、通常、引張強さが $40 \text{ kgf/mm}^2 \sim 55 \text{ kgf/mm}^2$ の範囲である。本発明で使用される場合、引張強さとは、後記のアニール工程の前に測定された銅箔の引張強さを指す。しかし、いくつかの場合において、銅箔の引張強さは、約 40、41、42、43、44、45、46、47 または $47.5 \text{ kgf/mm}^2 \sim$ 約 48、49、50、51、52、53、54 または 55 kgf/mm^2 の間である。

【 0 0 1 8 】

引張強さとは、材料が引っ張られて破損または破壊するまでに耐えられる最大応力を指す。引張強さは、圧縮強さと異なり、その値がかなり異なる。伸び、引張強さおよび粗さは、IPC-TM650 により測定される。

【 0 0 1 9 】

本発明の銅箔は、従来の銅箔のようにカールすることがない点を特徴とする。銅箔のカール特性について、カール度は、3 mm 未満であってもよい。

カール度は、積層カール試験により測定され、2 mm 以下、1.5 mm 以下または 1.0 mm 以下であってもよい。例えば、いくつかの場合において、カール度は、約 2.5 mm ~ 3.0 mm の間であるか、約 1.5 mm ~ 2.5 mm の間であるか、または、約 0.5 mm ~ 1.5 mm の間であってもよい。以下、積層カール試験をより詳細に説明する。

【 0 0 2 0 】

ラミネート反発力試験により測定されるようにポリイミドおよび加熱処理でラミネート処理を施すことにより得られた銅箔も、約 12 ~ 14 g の反発力を有し、例えば、約 12.0、12.1、12.2、12.3、12.4、12.5、12.6、12.7、12.8、12.9 g ~ 約 13.0、13.1、13.2、13.3、13.4、13.5、13.6、13.7、13.8、13.9 および 14.0 g である。反発力は、下記のように測定される。上記の特性に加えて、銅箔は、アニール工程（200 °C での 1 時間の加熱処理）を行った後、 $20 \text{ kgf/mm}^2 \sim 36 \text{ kgf/mm}^2$ の引張強度を有してもよい。例えば、20、21、22、23、24、25、26、27 または $28 \text{ kgf/mm}^2 \sim$ 約 29、30、31、32、33、34、35 または 36 kgf/mm^2 であってもよい。200 °C での 1 時間の加熱処理は、ラミネート処理の温度と時間を模擬する。

【 0 0 2 1 】

また、銅箔は、アニール工程（200 °C での 1 時間の加熱処理）を行った後、 $4.5 \mu\text{m} \sim 7.5 \mu\text{m}$ の粒度を有し、例えば、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 および 5.9

10

20

30

40

50

μm ~ 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 および 7.5 μm である。

【0022】

また、銅箔は、アニール工程（200 での1時間の加熱処理）を行った後、35% ~ 50%の引張強度の低減を有してもよく、例えば、約34%、35%、36%、37%、38%、39%、40%、41% ~ 約42%、43%、44%、45%、46%、47%、48%、49% および 50% であってもよい。

【0023】

また、本発明は、電解銅箔の製造プロセスにも関する。以下、電解銅箔を製造するためのプロセスは、図3を参照することができる。

前記製造プロセスは、50重量%の硫酸水溶液に銅線を溶解して、硫酸銅五水和物溶液（ $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ）320 g / l および硫酸100 g / l を含有する電解液を調製する。硫酸銅電解液の1 Lあたり、塩化物イオン濃度が10 ppm ~ 20 ppm、例えば、10 ppm、15 ppm または 20 ppm となるように塩化物イオンを添加する。塩化物イオンの添加は、塩酸または水溶性塩素含有化合物を添加することにより行われ、当該水溶性塩素含有化合物としては、例えば、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化アンモニウムなどが挙げられる。続いて、液温45 および電流密度60 A / dm^2 の環境で、厚さ12 μm の電解銅箔を作製する。

【0024】

従来の製造プロセスでは、未処理銅箔製品を製造するためのめっき溶液は、促進剤、抑制剤およびレベリング剤を含む多くの添加剤を含有してもよい。促進剤（光沢剤とも呼ばれる）は、めっき速度を増加させる添加剤である。促進剤は、所定の印加電圧で金属表面に吸着し、局所電流密度を増加させる。促進剤は、第二銅イオン還元反応に関与すると知られるペンダント硫黄原子を含んでもよく、これにより、金属膜の核形成および表面成長に強く影響することができる。促進剤は、通常、メルカプトプロパンスルホン酸（MPS）、ジメルカプトプロパンスルホン酸（DPS）、またはビス（3-スルホプロピル）ジスルフィド（SPS）の誘導体であるが、他の化合物を使用することもできる。抑制剤（キャリアとも呼ばれる）は、金属表面上に吸着した後に電流を抑制する傾向があるポリマーである。抑制剤は、動物ゼラチン、ヒドロキシエチルセルロース（HEC）、ポリエチレングリコール（PEG）、ポリプロピレングリコール（PPG）、ポリエチレンオキシド、あるいはそれらの誘導体またはコポリマーに由来してもよい。レベリング剤は、通常、カチオン性界面活性剤や、その物質移動速度が最も早い場所で電流を抑制する染料である。

【0025】

有機添加剤は、結晶の成長を抑制する効果を有すると思われるので、粒界に取り込まれることは有意義である。この場合は、結晶粒界に取り込まれる有機添加剤の量が多いほど、粒度が小さくなる。添加剤の干渉を避けるために、塩化物イオン以外、硫酸銅電解液には意図的に有機化合物または金属化合物を添加しない。

【0026】

図3は、電解銅箔を製造するための典型的な装置300を示し、装置300は、金属陰極ドラム302および寸法安定な陽極（DSA）304を含む。金属陰極ドラム302は回転可能であり、鏡面研磨面を有する。図3に示されるように、寸法安定な陽極（DSA）304は、金属陰極ドラム302に対して、金属陰極ドラム302のおよそ下半分を取り囲むように配置される。陰極ドラム302と寸法安定な陽極（DSA）304との間に銅電解液を流し、その二つの部品の間に電流を流すことで、装置300を利用して銅箔を連続製造し、銅電解溶液からの銅イオンを金属陰極ドラム302に電着させる。所定の厚さが得られると、未処理銅箔（初期の電解銅箔）306は金属陰極ドラム302から取り外される。

【0027】

未処理銅箔306は、ドラム側306A（金属陰極ドラム302に形成された銅箔の表

10

20

30

40

50

面)と、析出側306B(金属陰極ドラム302と寸法安定な陽極(DSA)304との間にあり、銅電解液と接触する銅箔の表面)とを有する。

【0028】

未処理銅箔を製造した後、未処理銅箔に対して、電着後の表面処理工程を施すことができる。この後表面処理は、一連の処理容器(電極あり/なし)および/またはオープンを用いることができる。以下、図4Aおよび図4Bに示されている例示的な電着後の表面処理工程400を参照する。そのうち、図4Aは、電着後の表面処理工程における各処理ユニットの組成を示し、酸洗浄・清浄工程402を例とする場合、前記処理ユニットは、容器401a、当該容器401aに充填された溶液401b、当該容器401aに設けられた電極401c、および前記未処理銅箔306を輸送する複数のローラー401dを含む。

10

【0029】

電着後の表面処理工程400の初めに、一連のローラーにより前記未処理銅箔306を酸洗浄・清浄工程402に導くことができる。酸洗浄工程では、銅電解液(例えば、硫酸銅130g/Lおよび硫酸50g/L)を酸洗浄容器の内側に充填し、電解液の温度を27に維持してもよい。未処理銅箔306を銅電解液に30秒間浸漬し、表面の油、脂肪および酸化物を除去した後、未処理銅箔306を水で洗浄する。

【0030】

次いで、未処理銅箔を粗化工程404により銅粗化粒子層を形成することができる。前記銅粗化粒子層は、未処理銅箔を電気めっき浴に導き、未処理銅箔のドラム側または析出側の表面に追加の銅を電気めっきすることにより、形成することができる。銅粗化粒子層の態様としては、硫酸銅および硫酸溶液を電気めっきに使用することができる。1つの例示的な構成では、溶液中の硫酸銅および硫酸の濃度は、それぞれ70g/Lおよび100g/Lであり、溶液の温度は、25に維持する。電着自体は、10A/dm²の電流密度で電解を10秒間行う。

20

【0031】

粗化工程の後、銅粗化粒子層の剥離を防止するために、カバー層めっき工程406を行うことができる。カバー層めっき工程は、硫酸銅および硫酸溶液を使用して電気めっきすることを含んでもよい。1つの例示的な構成では、硫酸銅および硫酸の濃度は、それぞれ320g/Lおよび100g/Lであり、電解液の温度は、40に維持し、15A/dm²の電流密度で電気めっきを行う。

30

【0032】

次に、カバー層めっき工程の後、粗化銅箔に用いられるパッシベーション層を形成するために、合金化工程408を行うことができる。パッシベーション層は、粗化銅箔の両側に形成される。1つの例示的な構成では、パッシベーション要素として亜鉛を使用でき、粗化銅箔の両側に同時に合金めっきを使用できる。亜鉛の添加については、電解液として硫酸亜鉛溶液を使用できる。このような硫酸亜鉛溶液は、硫酸亜鉛の濃度が100g/Lであってもよく、pHが3.4であってもよく、溶液の温度を50に設定してもよい。また、4A/dm²の電流密度で合金化処理を行うことができる。その後、水で洗浄工程を行うことができる(図4Bでは図示されていない)。

40

【0033】

合金化工程の後、防錆を施すために防錆工程410を行うことができる。亜鉛系パッシベーションの場合では、その後のクロメートパッシベーションを行う。すなわち、亜鉛パッシベーション層の上にクロメート層を電解形成することができる。1つの例示的な構成では、濃度5g/L、pH11.5、かつ温度35のクロム酸溶液を用いて行うことができる。その後、電流密度10A/dm²で電解を行う。亜鉛パッシベーションと同様に、電解クロメートパッシベーションも銅箔の両側に適用できる。

【0034】

クロムは防錆効果を有するが、有機溶液も防錆に適する。有機防錆層は、トリアゾール、チアゾールおよびイミダゾールまたはそれらの誘導体からなる群から選択される少なく

50

とも1つの成分を含むことができ、これらの成分は銅との結合能力によって選択される。トリアゾールは、オルソトリアゾール（すなわち、1, 2, 3 - トリアゾール）およびその異性体、またはそれらの誘導体を含む。オルソトリアゾール誘導体は、ベンゾトリアゾール、トリルトリアゾール、カルボキシベンゾトリアゾール、塩素置換ベンゾトリアゾール、アミノトリアゾールおよびその異性体、またはアルカリ金属塩もしくはアミン塩などの誘導体を含む。アミノトリアゾールの異性体としては、3 - アミノ - 1, 2, 4 - トリアゾール、2 - アミノ - 1, 3, 4 - トリアゾール、4 - アミノ - 1, 2, 4 - トリアゾール、1 - アミノ - 1, 3, 4 - トリアゾールを使用することができる。アミノトリアゾールの誘導体の例は、ナトリウム塩、またはアミン塩、例えば、モノエタノールアミン塩、シクロヘキシルアミン塩、ジイソプロピルアミン塩、モルホリン塩などを含む。

10

【0035】

防錆処理が完了すると、パッシベーションされた銅箔を水で洗浄した直後（図4Bでは図示されていない）、パッシベーションされた銅箔表面を乾燥させないまま、直ちにシラン処理412を提供することができる。特に、パッシベーションされた銅箔は、シランカップリング剤処理容器において銅粗化粒子層のZn/Crパッシベーション層のみに、シランカップリング剤の吸着が行われるように、処理される。1つの例示的な構成では、シラン処理は、濃度0.25%の3 - アミノプロピルトリエトキシシラン溶液を用いて、その溶液を銅箔表面の銅粗化粒子側に噴霧することにより、行われる。

【0036】

また、シランカップリング剤層は、エポキシシラン、アミノシラン、メタクリルオキシシラン、ビニルシラン、メルカプト系シランのようなシランカップリング剤を用いて形成することができる。なお、このようなシランカップリング剤は、2種類以上の混合物として用いてもよい。中でも、アミノ系シランカップリング剤またはエポキシ系シランカップリング剤を用いて形成することが好ましい。

20

【0037】

アミノ系シランカップリング剤とは、N - (2 - アミノエチル) - 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、3 - (N - スチリルメチル - 2 - アミノエチルアミノ) プロピルトリメトキシシラン、3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、ビス(2 - ヒドロキシエチル) - 3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、アミノプロピルトリメトキシシラン、N - メチル - アミノプロピルトリメトキシシラン、N - フェニル - アミノプロピルトリメトキシシラン、N - (3 - アクリルオキシ - 2 - ヒドロキシプロピル) - 3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、4 - アミノブチルトリエトキシシラン、(アミノエチルアミノメチル) フェネチルトリメトキシシラン、N - (2 - アミノエチル - 3 - アミノプロピル) トリメトキシシラン、N - (2 - アミノエチル - 3 - アミノプロピル) トリス(2 - エチルヘキソキシ)シラン、6 - (アミノヘキシルアミノプロピル) トリメトキシシラン、アミノフェニルトリメトキシシラン、3 - (1 - アミノプロボキシ) - 3, 3 - ジメチル - 1 - プロペニルトリメトキシシラン、3 - アミノプロピルトリス(メトキシエトキシ)シラン、3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、 ω - アミノウンデシルトリメトキシシラン、3 - (2 - N - ベンジルアミノエチルアミノプロピル) トリメトキシシラン、ビス(2 - ヒドロキシエチル) - 3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、(N, N - ジエチル - 3 - アミノプロピル) トリメトキシシラン、(N, N - ジメチル - 3 - アミノプロピル) トリメトキシシラン、N - メチル - アミノプロピルトリメトキシシラン、N - フェニル - アミノプロピルトリメトキシシラン、3 - (N - スチリルメチル - 2 - アミノエチルアミノ) プロピルトリメトキシシランからなる群から選択されるものである。

30

40

【0038】

最後、銅箔を乾燥させ、必要に応じてオープンの中でアニール414することができる。次いで、包装および輸送の必要に応じて、表面処理された銅箔416を切断して巻き取ることができる。

【0039】

50

ただし、注意すべきのは、本発明において、上記の特定の工程および条件は、単に解説および説明を容易にするためのものである。さらに、上記の値はすべて概算値である。すなわち、本発明において、上記の特定の値はいずれも記載された値から変化し得る。例えば、前記特定の値は、記載された値から $\pm 5\%$ 、 $\pm 10\%$ 、 $\pm 15\%$ または $\pm 20\%$ 変化し得る。

【実施例】

本発明に示されている実施例は、様々な具体例に限定されるものではない。それらは単に説明のために提示されている。

【0040】

表1に示されるように、実施例1～9は、本発明の銅箔であり、比較例1～6は、従来の銅箔の製造工程により製造された銅箔である

従来の銅箔の製造工程において、初期の銅めっき工程は、 $0 \sim 5 \text{ ppm}$ の塩化物イオン濃度を有するめっき溶液および 70 A/dm^2 の電流密度を用いたか、または、 $0 \sim 20 \text{ ppm}$ の塩化物イオン濃度を有するめっき溶液および 85 A/dm^2 の電流密度を用いた。本発明の銅箔について、初期の銅めっき工程は、 10 ppm 、 15 ppm または 20 ppm の塩化物イオン濃度を有するめっき溶液および 60 A/dm^2 、 70 A/dm^2 または 80 A/dm^2 の電流密度を用いた。

【0041】

【表1】

銅めっき工程の条件

試料	[Cl ⁻] (ppm)	電流密度 (A/dm ²)
実施例1	10	60
実施例2	10	70
実施例3	10	80
実施例4	15	60
実施例5	15	70
実施例6	15	80
実施例7	20	60
実施例8	20	70
実施例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

【0042】

次に、製造された各銅箔について以下の測定を行った。

<引張強さ>

引張強さは、IPC-TM-650に従って測定した。表面処理された銅箔（ただし、アニールまたは圧延を行わず）を切断して、 $100 \text{ mm} \times 12.7 \text{ mm}$ の銅箔試料を得た

。試料は、島津製作所（株）製の型番が A G - I である試験機を用いて、チャック間距離 5 0 m m およびクロスヘッド速度 5 0 m m / m i n の条件で、室温約 2 5 で測定した。

【 0 0 4 3 】

< アニール後の引張強さ >

表面処理された銅箔（ただし、アニールまたは圧延を行わず）を切断して、1 0 0 m m × 1 2 . 7 m m （長さ×幅）のサイズの試験試料を得た。次に、パージを行わずに、試験試料をオープンに入れた。アニールの条件は 2 0 0 で 1 時間とした。アニール後、試験試料は、A G - I 試験機を用いて、チャック間距離 5 0 m m およびクロスヘッド速度 5 0 m m / m i n の条件で、室温（約 2 5 ）で測定した。さらに、アニール前後の引張強度の低減程度を計算した。

10

【 0 0 4 4 】

< アニール後の粒度 >

アニール（2 0 0 でのアニール、1 時間）された銅箔試料 5 0 4 の粒度を、発射器 5 0 1 と検出器 5 0 2 とを有する電子後方散乱回折（E B S D）法を用いて測定した。具体的に言うと、アニールされた銅箔試料 5 0 4 の横断面を E B S D を用いて分析して、銅箔試料 5 0 4 における結晶粒子の表面積（すなわち、結晶粒界）を得た。その後、この情報を使用して、銅箔試料 5 0 4 の最大粒度を計算することができる。O x f o r d I n s t r u m e n t s の N o r d l y N a n o 走査型電子顕微鏡を用いて E B S D を行って、前記顕微鏡は動作電圧 1 5 k V の発射ガンで結晶粒界および粒度を描いた。E B S D 試料 5 0 4 は、電子ビーム 5 0 3 の垂直入射に対して約 7 0 ° 傾けられていた（入射平面に対して 7 0 ° 傾けられていた）。この配置は、図 5 に概略的に示される。

20

【 0 0 4 5 】

< 低角粒界（L A G B） >

E B S D データは、アニールされた銅箔試料の L A G B 値の同定にも用いられた。E B S D データは、2 度～1 5 度の角度では低角粒界であった。その後、得られた L A G B 値は、アニールされた試料における低角粒界の百分率を表す。

【 0 0 4 6 】

< 明度 L * 値 >

アニールされていない銅箔試料の明度 L * a * b * の測定は、J I S Z 8 7 2 2 （2 0 0 0）の方法に準じて、分光光度計（コニカミノルタ、C M 2 5 0 0 c、「色測定方法 - 対象物の反射・透過）について）を用いて測定を行った。粗化处理された側には粗化粒子が多くあり、反射に影響を与える可能性があるため、色の測定は、粗化处理されていない側に基づいてる。

30

【 0 0 4 7 】

< 反発力 >

反発力の測定は、積層反発力試験により反発力を測定した。本発明に使用される「積層反発力試験」という用語は、下記の積層試料の作製工程およびその後の測定を指す。

【 0 0 4 8 】

積層試料の作製は、それぞれ 1 0 m m × 7 0 m m より大きい（例えば、2 0 c m × 2 0 c m）と測定されたアニールされていない銅箔 6 0 1 の第 1 部分および第 2 部分、ならびに 1 0 m m × 7 0 m m より大きい面積を有する厚さ約 2 5 μ m のポリイミド 6 0 2 （K A N E K A F R S - 1 4 2 # S W）に関する。銅箔 6 0 1 の部分は、基本的に同じ厚さを有し、すなわち、厚さの差が 1 0 % 未満であった。銅箔部分の厚さは、約 9 μ m ～ 3 0 μ m、例えば、約 1 2 μ m ～ 2 5 μ m、または約 1 2 μ m ～ 1 8 μ m とすることができる。次に、これらの部分は、図 6 A に示されるように、銅箔 6 0 1 / ポリイミド 6 0 2 / 銅箔 6 0 1 のようなスタック 6 0 3 を形成するように配置された。次に、前記スタック 6 0 3 をラミネートした。ラミネート工程は、材料に 6 0 0 p s i の圧力をかけるとともに、3 / 分の速度で温度を 1 5 0 から 3 3 0 に調節した。ただし、注意すべきのは、ラミネート工程の銅箔に対する影響は、基本的に他の測定のためのアニール工程と実質的に同様の効果を有する。

40

50

【0049】

その後、図6Bに示されるように、 FeCl_3 および HCl を含有する水溶液を用いて、そのうちの一つの側の銅箔601を完全にエッチングし、1層の銅箔601とポリイミド602とのスタック603'のみを残した。エッチング溶液は、 FeCl_3 ： HCl ： H_2O を1：1：1の重量割合で含んだ。エッチング工程自体において、スタック603'の片側に溶液を4分間噴霧するとともに、温度を25℃に維持した。その後、得られた材料のスタック603'を10mm×70mmに切断した。この時点で、試料は、測定のために準備ができた。

【0050】

図6Cに示されるように、測定工程において、まず、試料604をループ状または円状に配置し、その両端を両面テープで貼り付けた。次いで、ループを天秤または秤605のプレート605aに配置し、重量をゼロにした。次に、キャップ606を秤605の上に配置して、ループ状試料604に力を加え、キャップ606が地面に達するまで押し下げられた。そのとき、図6Dに示されるように、キャップ606の頂部とプレート605aの頂部との間の距離は10mmであった。測定のために、秤605とキャップ606は、キャップ606の底部が測定プレート605a以外の領域に位置するように、配置される必要がある。このようにして、測定にはキャップ606の重量が含まれなかった。したがって、秤605または天秤によって示される値は、押された後にループによって示される反発力のみを含んだ。その後、秤605によって報告された値は記録され、反発力の値として使用される。

10

20

【0051】

<カール度>

積層カール試験により、カール度を測定して確定する。本発明に使用される「積層カール試験」という用語は、下記の積層試料の作製工程およびその後の測定を指す。

【0052】

積層カール試験に用いられる積層試料の作製は、反発力の測定と実質的に同じ方法で試料を作製することを含む。積層カール試験では、ラミネートの前に、銅箔とポリイミドの部分を100mm×100mmより大きく切断し、また、ラミネートの後に、得られたスタックを100mm×100mmに切断し、銅箔のエッチングを行った。その後、スタックは、銅箔を上向きにして、プラスチック板に配置された。10cm×10cmの十字線が描かれた1枚の紙を銅箔の上に置いた。そして、ナイフを使用して、紙に描かれた10cm×10cmの十字線に沿って、その紙およびその下のスタックをスライスした。切断工程において、定規を用いて、ナイフを安定させ、切断がまっすぐであることを確保した。次いで、前記紙をスタックから持ち上げ、銅箔の切断により得られた角を上方に自由にカールさせた。定規を使用して、カールの最大の高さを測定した。4つのカール高さの最大値または最高値を、試料のカール度の尺度として使用した。

30

【0053】

図7は、銅箔758の十字状スリット703によって形成された開口部に、定規707が配置されたことを示す概略図である。定規707は、切り角705においてカールの最大の高さを測定するために使用された。カール量が3mm未満である場合、銅箔はカールに対して著しく耐性があると見なされ、低い反発力を表す。カールの量が3mm以上である場合、銅箔はカールしやすいと見なされ、すなわち、高い反発力である。

40

【0054】

表2は、種々の測定および試験の結果を示す。

【0055】

【表 2】

表 2 : 銅箔試料の測定

試料	銅箔 (アニールなし)		銅箔 (アニール後)				ポリイミド上の銅箔		
	引張強さ kgf/mm ²	明度L*	引張強さ kgf/mm ²	引張強さ の低減 %	結晶 粒度 μm	LAGB %	反発力 g	カール	
								カール高さ mm	最大の 高さ mm
実施例1	54.8	75.28	35.6	35.1	4.67	3.73	13.75	2.63/2.67/2.48/2.52	2.67
実施例2	55.0	83.56	35.0	36.4	4.60	5.93	13.87	2.71/2.75/2.81/2.69	2.81
実施例3	54.5	87.35	34.7	36.3	4.52	6.48	13.99	2.85/2.90/2.90/2.96	2.96
実施例4	47.3	76.09	26.6	43.7	5.33	3.56	13.10	1.81/1.77/1.75/1.79	1.81
実施例5	48.5	84.18	28.0	42.3	5.25	5.89	13.20	1.88/1.93/1.96/1.90	1.96
実施例6	46.7	88.78	25.9	44.5	5.18	6.91	13.45	2.25/2.18/2.27/2.20	2.27
実施例7	40.2	78.41	20.9	47.9	7.47	3.80	12.01	0.45/0.51/0.53/0.47	0.53
実施例8	40.9	86.54	21.0	48.6	7.20	5.87	12.10	0.58/0.66/0.59/0.69	0.69
実施例9	41.1	89.23	20.6	50.0	7.17	6.98	12.65	1.31/1.35/1.35/1.38	1.38
比較例1	60.3	81.42	42.8	29.0	3.20	5.62	17.88	7.69/7.65/7.56/7.50	7.69
比較例2	58.5	82.11	39.5	32.5	4.01	5.49	16.46	5.79/5.86/5.89/5.84	5.89
比較例3	54.2	91.93	35.0	35.4	4.47	8.47	15.52	4.65/4.71/4.75/4.60	4.75
比較例4	40.6	93.92	20.4	49.8	7.11	7.56	14.65	3.81/3.69/3.78/3.66	3.81
比較例5	59.8	92.01	42.5	28.9	2.87	9.44	18.12	7.84/7.91/7.77/7.70	7.91
比較例6	57.9	94.20	39.8	31.3	3.45	9.20	17.55	7.04/6.95/6.88/7.10	7.10

【0056】

表 2 のデータは、本発明に従って製造された銅箔が、従来製造された銅箔と比べて、予

10

20

30

40

50

想外の低い反発力を示すことを表す。

粒度について、表 1 および表 2 のデータは、塩化物イオン濃度が増加するにつれて、アニール後、引張強さが減少し、粒度が大きくなることも示す。図 8 も、アニール後の粒度の傾向を示す。図 8 は、上記のように 200 で 1 時間のアニール工程後、塩化物イオン濃度 0 ppm、2 ppm、5 ppm、10 ppm、15 ppm および 25 ppm の一連の銅箔試料の横断面の走査型電子顕微鏡 (SEM) 画像を示す。図 8 から分かるように、塩化物イオン濃度が増加するにつれて、アニールにおいて粒度も増加する。このため、粒度の増加は、より低い反発力をも意味する。例えば、0 ppm では、銅箔試料は約 18 g の反発力を有することが確認された。しかし、20 ppm では、反発力が約 12 g に低下した。

10

【0057】

表 1 および表 2 によれば、電流密度を増加させると、より高い LAGB およびより高い L* が得られる。電流密度が高すぎると、反発力が大きすぎる可能性があるため、高いカール度を引き起す可能性がある。

【0058】

さらに、本発明に従って製造された銅箔は、通常、以下の特性を有する。

(a) L*a*b 表色系に基づいて、粗化处理されていない側の明度 L* 値が、75 ~ 90 であること、

(b) 引張強さが、40 kgf/mm² ~ 55 kgf/mm² であること、

(c) 電子後方散乱回折 (EBSD) により測定される低角粒界 (LAGB) の百分率が、7.0 % 未満であること、

20

(d) 粒度が、4.5 μm ~ 7.5 μm であること、および

(e) カール度が、3 mm 未満であること。

【0059】

以上、本発明の様々な具体例を説明したが、それらは実施例としての例示に過ぎず、限定条件ではないことを理解されたい。本発明の精神または範囲から逸脱しない限り、本明細書の開示内容に従って、開示された具体例に対して様々な変更を行うことができる。したがって、本発明の幅広さおよび範囲は、上記の具体例のいずれかによって限定されるべきではない。むしろ、本発明の範囲は、添付の特許請求の範囲およびその同等のものに従って定義されるべきである。

30

【0060】

本発明は、1 つまたはそれ以上の実施形態によって説明されているが、当業者が、本発明の明細書および添付の図面を読んで理解すると、同等の変更および修正を行うが可能であろう。さらに、本発明の特定の特徴は、いくつかの実施形態のうちの 1 つのみによって開示されているかもしれないが、その特徴は、任意の所与または特定の応用にとって望ましく有利である可能性がある他の実施形態の 1 つまたはそれ以上の他の特徴と、組み合わせられてもよい。

【0061】

本発明で使用される用語は、特定の具体例のみを説明するためのものであり、本発明を限定するものではない。本発明の明細書に使用される、単数形である「1 つの (a)」、「1 つの (an)」および「前記 (the)」は、前後の文脈がそうでないことを明確に示さない限り、複数形も含むことが意図される。さらに、本発明の実施形態および / または特許請求の範囲に使用される、用語「含む (including)」、「含有する (includes)」、「有する (having)」、「有する (has)」、「有する (with)」またはそれらの変形について、そのような用語は、用語「含む (comprising)」と同様に包括的である。

40

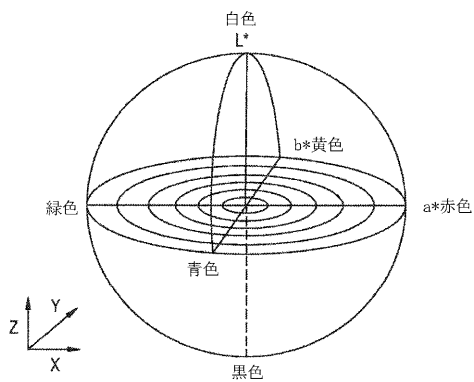
【0062】

他に定義されない限り、本発明で使用される全ての用語 (技術用語および科学用語を含む) は、当業者によって通常理解されるものと同じ意味を有する。一般的に用いられる辞典に定義されている用語は、関連技術分野の文脈における意味と一致する意味を有すると

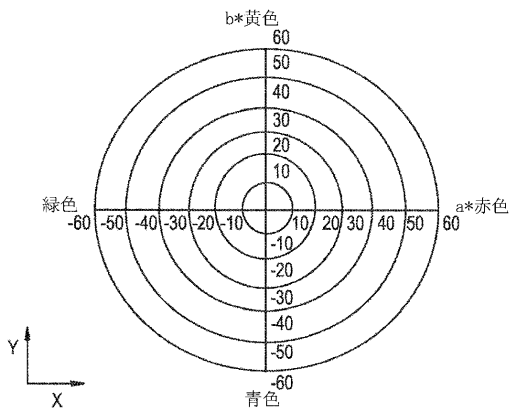
50

解釈すべきであり、本発明で明確に定義されない限り、理想的にまたは過度に形式的な意味に解釈されない。

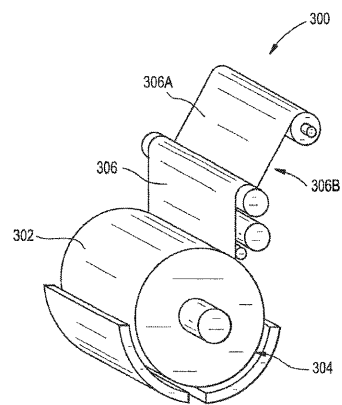
【 図 1 】



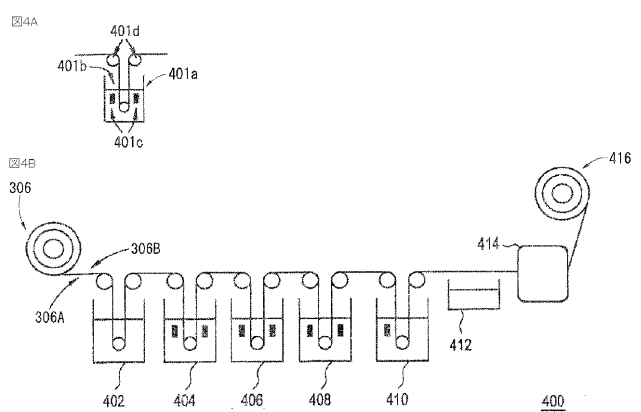
【 図 2 】



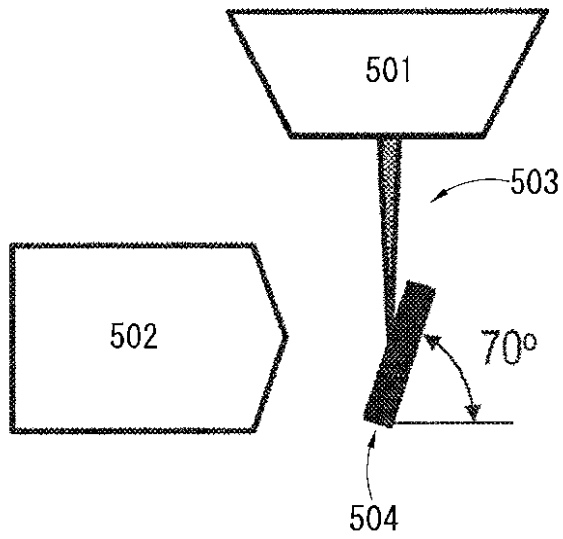
【 図 3 】



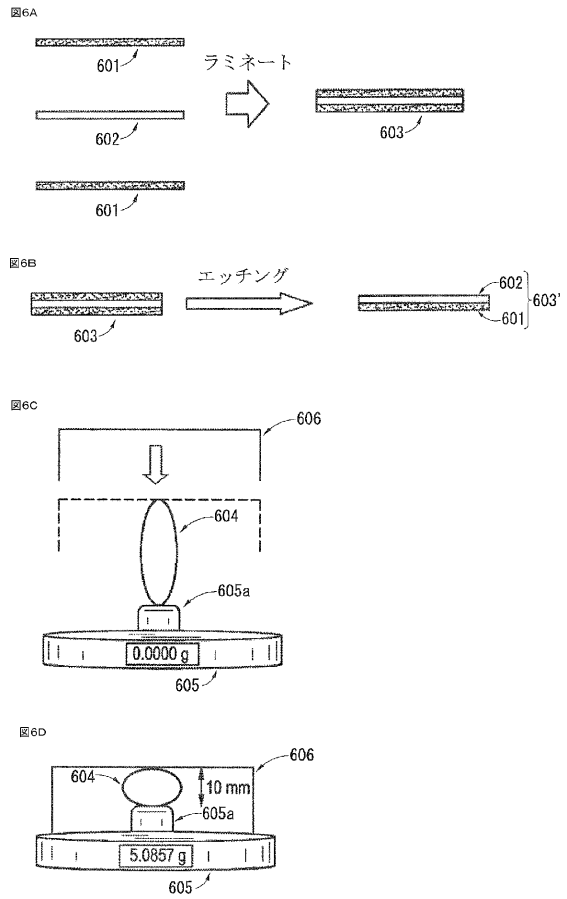
【 図 4 】



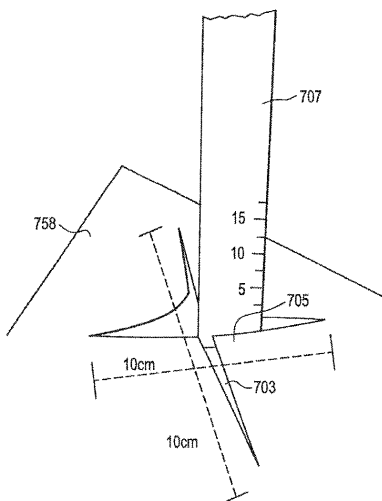
【図 5】



【図 6】



【図 7】



【図 8】

5ppm		25ppm	
2ppm		15ppm	
0ppm		10ppm	
[Cl-]		[Cl-]	