



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 116917552 B

(45) 授权公告日 2024.12.10

(21) 申请号 202280015287.8

(72) 发明人 冈本健 宫本健太

(22) 申请日 2022.02.01

(74) 专利代理机构 隆天知识产权代理有限公司

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 116917552 A

72003

(43) 申请公布日 2023.10.20

专利代理人 陈曦

(30) 优先权数据

2021-066587 2021.04.09 JP

(51) Int.CI.

C25D 7/06 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

H05K 1/03 (2006.01)

2023.08.16

C25D 5/16 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

C25D 5/12 (2006.01)

PCT/JP2022/003721 2022.02.01

C23C 28/00 (2006.01)

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/215330 JA 2022.10.13

(56) 对比文件

CN 104427758 A, 2015.03.18

(73) 专利权人 福田金属箔粉工业株式会社

CN 105408524 A, 2016.03.16

地址 日本京都府

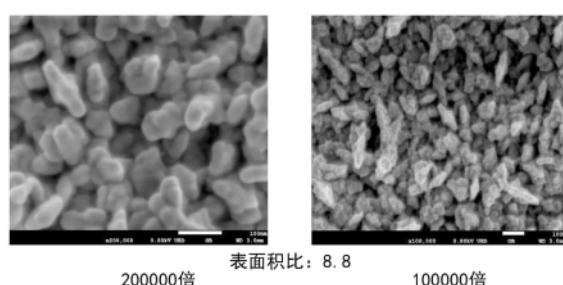
审查员 夏兰英

(54) 发明名称

表面处理铜箔及使用该表面处理铜箔的覆
铜层压板以及印刷线路板

(57) 摘要

本发明提供一种表面处理铜箔，其处理面形成由相连的多个微细的铜粒子构成的立体形状，每 1m^2 二维面积的表面积比高且锚定效应优异，因此相对于低介电性树脂基材也表现出高密合性，即使长时间暴露在高温下，绝缘性树脂基材和铜箔也难以剥离，另外，具备与非粗化处理铜箔相同程度的优异的传输特性，并且，可适用于还能够制作层间密合性优异的多层印刷线路板的高频信号传输用印刷线路板。本发明的表面处理铜箔在未处理铜箔的至少一个面上具备由一次粒子的粒径为 $10\text{nm} \sim 110\text{nm}$ 以下的铜粒子构成的微细粗化处理层以及含有镍和磷的耐热处理层，根据通过氮气吸附BET法测定的比表面积计算出的每 1m^2 二维面积的处理面的表面积比为5.1以上，所述镍的附着量为每 1m^2 表面积2mg以上。

表面积比: 8.8
200000倍 100000倍

1. 一种表面处理铜箔，其在未处理铜箔的至少一个面上具备粗化处理层，在所述粗化处理层上具备耐热处理层，其中，

所述粗化处理层是由一次粒子的粒径为10nm以上且110nm以下的铜粒子构成的微细粗化处理层，所述耐热处理层含有镍和磷，在所述表面处理铜箔的处理面中，根据通过氮气吸附BET法测定的比表面积计算出的每1m²二维面积的表面积比为5.1以上，所述镍的附着量为每1m²表面积2mg以上。

2. 根据权利要求1所述的表面处理铜箔，其中，

所述镍的附着量为每1m²表面积60mg以下。

3. 根据权利要求1或2所述的表面处理铜箔，其中，

所述磷的附着量为每1m²表面积0.1mg以上。

4. 根据权利要求1或2所述的表面处理铜箔，其中，

所述处理面的算术平均高度Sa为0.02μm以上且0.35μm以下。

5. 根据权利要求1或2所述的表面处理铜箔，其中，

在所述耐热处理层上具备铬酸盐处理层和/或硅烷偶联剂处理层。

6. 一种覆铜层压板，其是将权利要求1至5中任一项所述的表面处理铜箔贴合在绝缘性树脂基材上而成的。

7. 根据权利要求6所述的覆铜层压板，其中，

所述绝缘性树脂基材是低介电性树脂基材。

8. 一种印刷线路板或多层印刷线路板，其是使用权利要求6或7所述的覆铜层压板形成的。

表面处理铜箔及使用该表面处理铜箔的覆铜层压板以及印刷线路板

技术领域

[0001] 本发明涉及可适用于高频信号传输用印刷线路板的表面处理铜箔。详细地说，涉及一种表面处理铜箔，该表面处理铜箔的处理面形成由相连的多个微细的铜粒子构成的立体形状，每 1m^2 二维面积的表面积比高且锚定效应优异，因此即使对低介电性树脂基材也表现出高密合性，另外，由于具备含有镍和磷的异种金属的耐热处理层，因此即使长时间暴露在高温下，铜粒子也难以氧化，因此在绝缘性树脂基材与铜箔的界面难以产生突起，难以剥离，该表面处理铜箔具备与非粗化处理铜箔相同程度的优异的传输特性，并且，能够使绝缘性树脂基材彼此密合，所以还能够制作层间密合性优异的多层印刷线路板。

背景技术

[0002] 以往，在各种通信装置或计算机、手机中，使用了在环氧树脂或聚酰亚胺树脂等绝缘性树脂基材上形成具有导电性的铜布线图案的印刷线路板。

[0003] 近年来，面向使用了第五代移动通信系统(5G)的服务或装载了高级驾驶辅助系统(ADAS)的汽车的普及等，开发了使用超过3GHz的高频、进而被称为毫米波的30GHz以上的频率非常高的电波的各种装置，与此相伴，与高频信号传输对应的印刷线路板或也与高速大容量传输对应的多层印刷线路板的要求提高。

[0004] 印刷线路板传输高频信号时，由于衰减量随着信号的频率变大而变大，因此传输特性降低。

[0005] 如果将印刷线路板假设为具有两个端子的微带线结构的电路，则在该电路中传输的信号的传输特性可用S参数表示，从端子1输入的信号输出到端子2时由于衰减而产生的端子间的信号损耗的程度被称为插入损耗(S21)。

[0006] 将输入功率设为 P_{in} ，将输出功率设为 P_{out} ，将单位设为dB(分贝)数学式，插入损耗(S21)用以下的[数学式1]表示。

[0007] [数学式1]

$$[0008] S21(\text{dB}) = 10 \log_{10} \left(\frac{P_{\text{out}}}{P_{\text{in}}} \right)$$

[0009] 例如，根据[数学式1]，相对于输入功率 P_{in} 100，输出功率 P_{out} 为80、即为20%的信号损失%的情况下，插入损耗(S21)变为-1.0dB，另外，相对于 P_{in} 100， P_{out} 为50、即为50%的信号损失的情况下，插入损耗(S21)变为-3.0dB，信号损耗越大，插入损耗的绝对值越大。

[0010] 通常，为了传输信号，必须将插入损耗抑制在-3.0dB以上，即，将信号损耗抑制在50%以下。

[0011] 但是，如上所述，随着频率变高，信号损耗增大，因此插入损耗的绝对值变大。

[0012] 这被认为是因为构成印刷线路板的绝缘性树脂基材的电介质损耗及铜箔的导体损耗依赖于频率。

[0013] 因此,为了应对近年来的信号的高频化,开发能够将插入损耗抑制得更小的低介电性树脂基材的要求或开发表现出低导体电阻的铜箔的要求提高。

[0014] 作为低介电性树脂基材,可举出聚苯醚树脂或液晶聚合物树脂、氟树脂等。

[0015] 但是,虽然这些低介电性树脂基材的介电特性均很优异,但存在难以确保与铜箔的密合性这样的问题。

[0016] 这是因为低介电性树脂基材大多使用极性小且具有难以产生取向极化的分子结构的树脂,因此绝缘性树脂基材与铜箔的界面的分子间力减弱,难以获得化学密合力。

[0017] 另外,作为减小铜箔的导体电阻的方法,有如下方法:减小表面处理铜箔的母材即未处理铜箔的表面粗糙度,或减小用于提高与绝缘性树脂基材的物理密合力(锚定效应)的粗化处理量,而且,或减少用于提高耐热性的金属处理量。

[0018] 这些方法的目的均在于,通过传输的信号的深度随着频率升高而变浅且容易在表面附近传输的所谓“集肤效应”,抑制信号沿着铜箔表面的凹凸流动导致的传输距离变长。

[0019] 但是,如果为了减少表面的凹凸而减少粗化处理量,则对于绝缘性树脂基材的锚定效应减弱,存在绝缘性树脂基材与铜箔的界面的物理密合力降低这样的问题。

[0020] 另外,如果用使用了粗化处理量少的表面处理铜箔的覆铜层压板制作多层印刷线路板,则存在层间密合性降低这样的问题。

[0021] 这是因为如果在使绝缘性树脂基材和表面处理铜箔贴合而制作覆铜层压板后,对覆铜层压板的铜箔进行蚀刻而将其完全去除,则在露出的绝缘性树脂基材表面上,铜箔的处理面的形状反转并复制,在铜箔侧为凸形状的部分在绝缘性树脂基材侧变为凹形状,但多层印刷线路板由于树脂渗透到该绝缘性树脂基材侧的凹形状中使绝缘性树脂基材彼此粘接而多层化,因此如果粗化处理量减少,则凹凸减少,供树脂渗透的凹形状减少,因此锚定效应减弱。

[0022] 另外,如果减少金属处理量,则当暴露在高温或高湿气氛中时,铜箔的氧化容易进行,存在绝缘性树脂基材与铜箔的界面产生突起而容易剥离这样的问题。

[0023] 通过使用极性小的低介电性树脂基材,密合性的降低或剥离变得更加显著。

[0024] 因此,期望开发一种能够适用于高频信号传输用印刷线路板的表面处理铜箔,其能够抑制高频信号传输时的插入损耗,并且对于各种低介电性树脂基材具备充分的密合性及耐热性且难以剥离,并且如果多层化,则能够制作层间密合性也优异的多层印刷线路板。

[0025] 现有技术文献

[0026] 专利文献

[0027] 专利文献1:日本特开2017-106068

[0028] 专利文献2:W02003/102277

发明内容

[0029] 发明要解决的问题

[0030] 在专利文献1中,公开了一种表面处理铜箔,其抑制传输高频信号时的传输损耗(插入损耗),且高温下或苛刻条件下的绝缘性树脂基材与铜箔的界面的密合性、耐久性优异。

[0031] 专利文献1所公开的表面处理铜箔将粗化粒子高度抑制在 $0.05\mu\text{m}$ 以上且低于 $0.5\mu\text{m}$

m, 将粗化处理面的表面积比(三维面积相对于二维面积之比)设为1.2以上, 而且将金属处理层中所含有的镍元素量设为 $0.1\text{mg}/\text{dm}^2$ 以上且低于 $0.3\text{mg}/\text{dm}^2$, 由此, 将传输损耗抑制得较低, 将长期加热后的剥离强度劣化率抑制得较低。

[0032] 但是, 专利文献1所公开的表面处理铜箔在表面积比接近下限的情况下, 对绝缘性树脂基材无法确保充分的密合性、耐热性, 另外, 有可能无法确保将印刷线路板多层化时的层间密合性。

[0033] 另外, 由于金属处理层的镍含量少, 因此即使提高表面积比, 在超过 150°C 的温度区域中, 密合性、耐热性也较弱, 也存在在绝缘性树脂基材与铜箔的界面产生突起等问题。

[0034] 此外, 在专利文献1所公开的方法中, 将非粗化处理面的表面积比视为1, 通过从表面处理铜箔的表面积比中减去该表面积比1, 计算出粗化处理面的表面积比, 因此, 如果换算成粗化处理面与非粗化处理面的表面积比、即作为两面组合的表面处理铜箔的表面积比(本发明中的表面积比), 则为2.2以上。

[0035] 在专利文献2中公开了一种表面处理铜箔, 其能够充分地确保与低介电性基材的粘接强度, 能够尽可能地抑制传输损耗。

[0036] 专利文献2所公开的表面处理铜箔在未处理铜箔表面形成由粒径 $0.5\mu\text{m} \sim 3.0\mu\text{m}$ 的凸块状铜粒子构成的粗化处理层, 在所述粗化处理层上析出粒径 $0.1\mu\text{m} \sim 1.0\mu\text{m}$ 的极微细铜粒子, 在其表面设置由锌-镍构成的防锈处理层, 并且使锌-镍总附着量为 $20 \sim 60\text{mg}/\text{m}^2$, 将表面粗糙度设为 $Rz1.0\mu\text{m} \sim 6.5\mu\text{m}$, 由此欲提高对于低介电性基材的密合性。

[0037] 但是, 在该方法中, 虽然能够确保耐热性、例如浸渍焊锡后的密合性或将印刷线路板多层化时的层间密合性, 但是由于凸块状铜粒子的存在或极微细铜粒子的影响, 存在传输损耗(插入损耗)变大这样的问题。

[0038] 本发明人等将解决所述诸问题点作为技术课题, 经过反复试错的大量的试制、实验, 结果得到如下令人刮目的见解, 实现了所述技术课题: 一种表面处理铜箔, 在未处理铜箔的至少一个面上具备粗化处理层, 在所述粗化处理层上具备耐热处理层, 其中, 所述粗化处理层是由一次粒子的粒径为 10nm 以上且 110nm 以下的铜粒子构成的微细粗化处理层, 所述耐热处理层含有镍和磷, 在所述表面处理铜箔的处理面中, 根据通过氮气吸附BET法测定的比表面积计算出的每 1m^2 二维面积的表面积比为5.1以上, 所述镍的附着量为每 1m^2 表面积 2mg 以上, 如果是该表面处理铜箔, 则锚定效应优异, 因此相对于绝缘性树脂基材表现出高密合性, 并且相对于低介电性树脂基材也表现出高密合性, 另外, 即使长时间暴露在高温下, 绝缘性树脂基材与铜箔的界面也难以产生突起, 难以剥离, 所述表面处理铜箔具备与非粗化处理铜箔相同程度的优异的传输特性, 并且, 能够使绝缘性树脂基材彼此密合, 因此还能够制作层间密合性优异的多层印刷线路板。

[0039] 用于解决问题的手段

[0040] 所述技术课题如下, 可通过本发明来解决。

[0041] 本发明为一种表面处理铜箔, 其在未处理铜箔的至少一个面上具备粗化处理层, 在所述粗化处理层上具备耐热处理层, 其中, 所述粗化处理层是由一次粒子的粒径为 10nm 以上且 110nm 以下的铜粒子构成的微细粗化处理层, 所述耐热处理层含有镍和磷, 在所述表面处理铜箔的处理面中, 根据通过氮气吸附BET法测定的比表面积计算出的每 1m^2 二维面积的表面积比为5.1以上, 所述镍的附着量为每 1m^2 表面积 2mg 以上。

[0042] 另外,本发明为所述表面处理铜箔,其中,所述镍的附着量为每 1m^2 表面积60mg以下。

[0043] 另外,本发明为所述表面处理铜箔,其中,所述磷的附着量为每 1m^2 表面积0.1mg以上。

[0044] 另外,本发明为所述表面处理铜箔,其中,所述处理面的算术平均高度Sa为0.02 μm 以上且0.35 μm 以下。

[0045] 另外,本发明为所述表面处理铜箔,其中,在所述耐热处理层上具备铬酸盐处理层和/或硅烷偶联剂处理层。

[0046] 本发明为一种覆铜层压板,其是将所述表面处理铜箔贴合在绝缘性树脂基材上而成的。

[0047] 另外,本发明为所述覆铜层压板,其中,所述绝缘性树脂基材为低介电性树脂基材。

[0048] 另外,本发明为一种印刷线路板或多层印刷线路板,其是使用所述覆铜层压板形成的。

[0049] 发明的效果

[0050] 本发明为一种表面处理铜箔,虽然粗化处理层由一次粒子的粒径为10nm~110nm的微细的铜粒子构成,但是实现了根据通过氮气吸附BET法测定的比表面积计算出的每 1m^2 二维面积的表面积比为5.1以上的高表面积比。

[0051] 由于在由微细的粒子构成的同时实现了高表面积比,因此处理面的形状如[图2]及[图3]所示,成为由相连的多个微细的铜粒子构成的立体形状。

[0052] 因此,如果使处理面和绝缘性树脂基材贴合并进行加热、加压成型,则处理面和绝缘性树脂基材表面立体地且以大面积密合,从而实现优异的锚定效应,因此是与绝缘性树脂基材的密合性优异的表面处理铜箔。

[0053] 本发明的表面处理铜箔由于发挥优异的锚定效应,因此即使对极性低的低介电性树脂基材也具有优异的密合性的表面处理铜箔。

[0054] 另外,如本发明那样,如果处理面的形状是由相连的多个微细的铜粒子构成的立体形状,则复制在蚀刻去除铜箔后的绝缘性树脂基材表面上的形状也成为与该表面处理铜箔的表面形状同等的立体表面形状,因此在去除铜箔后的绝缘性树脂基材表面上层叠新的绝缘性树脂基材时,树脂渗透到微细且表面积比高的凹形状部,并以更大的面积粘接,所以发挥优异的锚定效应,因此是可制作层间密合性优异的多层印刷线路板的表面处理铜箔。

[0055] 另外,由于粗化处理层由一次粒子的粒径为10nm~110nm的微细的铜粒子构成,因此是即使传输高频信号也可抑制集肤效应导致的插入损耗、且能够制作可实现与非粗化处理铜箔相同程度的传输特性的印刷线路板的表面处理铜箔。

[0056] 另外,本发明的耐热处理层含有镍和磷的异种金属,且镍的附着量为每 1m^2 表面积2mg以上,因此粗化粒子的表面由镍和磷保护,由此即使暴露在150~280°C左右的高温下1小时以上,微细的铜粒子也难以氧化,能够抑制绝缘性树脂基材与铜箔的界面上的突起产生,因此能够实现高耐热性。

[0057] 另外,通过在耐热处理层上具备铬酸盐处理层和/或硅烷偶联剂处理层,即使暴露在300°C左右的高温下1小时以上,也能够抑制绝缘性树脂基材与铜箔的界面上的突起产

生,因此能够实现更高的耐热性。

[0058] 另外,如果镍的附着量为所述每 1m^2 表面积 60mg 以下,则成为容易通过软蚀刻去除铜箔的表面处理铜箔。

[0059] 另外,如果磷的附着量为所述每 1m^2 表面积 0.1mg 以上,则成为容易通过软蚀刻去除铜箔的表面处理铜箔。

[0060] 另外,如果处理面的算术平均高度 Sa 为 $0.02\mu\text{m} \sim 0.35\mu\text{m}$,则进一步抑制集肤效应导致的插入损耗,因此成为能够制作传输特性优异的印刷线路板的表面处理铜箔。

[0061] 因此,本发明的表面处理铜箔能够适用于高频信号传输用的印刷线路板或多层印刷线路板的制作。

附图说明

[0062] 图1是本发明的表面处理铜箔的示意图。

[0063] 图2是实施例1(表面积比8.8)的表面处理铜箔的200000倍和100000倍的扫描电子显微镜照片。

[0064] 图3是实施例8(表面积比5.5)的表面处理铜箔的200000倍和100000倍的扫描电子显微镜照片。

[0065] 图4是比较例12(表面积比5.0)的表面处理铜箔的200000倍和100000倍的扫描电子显微镜照片。

[0066] 图5是比较例11(表面积比4.2)的表面处理铜箔的200000倍和100000倍的扫描电子显微镜照片。

[0067] 图6是形成本发明的微细粗化处理层的铜粒子的示意图。

具体实施方式

[0068] <未处理铜箔>

[0069] 本发明中所使用的铜箔(以下称为“未处理铜箔”)没有特别限定,压延铜箔或电解铜箔等不分正反面的铜箔、区分正反面的铜箔都可使用。

[0070] 实施表面处理的一个面没有特别限定,压延铜箔当然可以是任意面,在电解铜箔中,也可以是析出面或滚筒面中的任意面。

[0071] 使用压延铜箔时,优选的是,浸渍于烃系有机溶剂或者碱性脱脂液中,去除压延油之后进行表面处理。

[0072] 使用电解铜箔时,优选的是,浸渍于稀硫酸中,去除氧化被膜之后进行表面处理。

[0073] 未处理铜箔的厚度只要是在表面处理后能够用于印刷线路板的厚度即可,没有特别限定,但优选 $6\mu\text{m} \sim 300\mu\text{m}$,更优选为 $12\mu\text{m} \sim 35\mu\text{m}$ 。

[0074] 未处理铜箔的任一面均使用依据ISO 25178-607的共聚焦显微镜(激光显微镜),依据JIS B 0681-3测定时的算术平均高度 Sa 优选为 $0.6\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $0.3\mu\text{m}$ 以下。

[0075] 这是因为如果算术平均高度 Sa 超过 $0.6\mu\text{m}$,则插入损耗有可能增加。

[0076] 另外,根据通过氮气吸附BET法测定的比表面积计算出的每 1m^2 二维面积的未处理铜箔的表面积比优选为 $2 \sim 4$ 。

[0077] <微细粗化处理层>

[0078] 本发明是在未处理铜箔上具备由微细的铜粒子构成的微细粗化处理层的表面处理铜箔。

[0079] 构成微细粗化处理层的铜粒子的一次粒子的粒径优选10nm～110nm，更优选为20nm～100nm。

[0080] 这是因为如果一次粒子的粒径不足10nm的粒子较多，则将与绝缘性树脂基材贴合的覆铜层压板暴露在150～300°C左右的高温下1小时以上时，有可能在绝缘性树脂基材与铜箔的界面产生突起，无法获得充分的耐热性，另外，在使用覆铜层压板形成印刷线路板后，进一步层叠绝缘性树脂基材而多层化时，有可能无法获得充分的层间密合性。

[0081] 另外，这是因为如果粒径超过110nm的粒子较多，则表面粗糙度增加，插入损耗有可能变大。

[0082] 粒径用场发射型扫描电子显微镜以倾斜角度0°、倍率100000～200000倍进行观察，如图6所示，计测一次粒子的最长直径。

[0083] <耐热处理层>

[0084] 本发明是在微细粗化处理层上具备耐热处理层的表面处理铜箔。

[0085] 耐热处理层的镍的附着量优选每1m²表面积2mg以上，更优选为3mg以上。

[0086] 这是因为如果镍的附着量低于2mg，则在与绝缘性树脂基材贴合制成覆铜层压板时，如果暴露在150～300°C左右的高温下1小时以上，则有可能在绝缘性树脂基材与铜箔的界面产生突起，无法获得充分的耐热性。

[0087] 此外，在印刷线路板上形成盲孔的工序中，在该印刷线路板上打孔并进行去污后，在其内壁、铜箔面进行镀铜时，作为提高密合性的基底处理，对铜箔面进行脱脂、酸洗或软蚀刻，但如果镍的附着量超过每1m²表面积60mg，则在对包含微细粗化处理层的铜箔表面进行软蚀刻时，蚀刻时间变长，有可能产生蚀刻不良并产生镀铜的密合不良。

[0088] 每1m²表面积的镍的附着量可用以下的[数学式2]求出。

[0089] [数学式2]

$$[0090] \text{每1m}^2\text{表面积的镍附着量 (mg)} = \frac{\text{每1m}^2\text{二维面积的镍附着量 (mg)}}{\text{表面积比} \times \text{二维面积 (m}^2\text{)}}$$

[0091] 耐热处理层的磷的附着量优选为每1m²表面积0.1mg以上。

[0092] 如果磷的附着量低于0.1mg，则即使镍附着量为60mg以下，在进行软蚀刻时，蚀刻时间也变长，有可能产生蚀刻不良并产生镀铜的密合不良。

[0093] 每1m²表面积的磷的附着量可以用以下的[数学式3]求出。

[0094] [数学式3]

$$[0095] \text{每1m}^2\text{表面积的磷附着量 (mg)} = \frac{\text{每1m}^2\text{二维面积的磷附着量 (mg)}}{\text{表面积比} \times \text{二维面积 (m}^2\text{)}}$$

[0096] 本发明的具备微细粗化处理层及耐热处理层的处理面的根据通过氮气吸附BET法测定的比表面积计算出的每1m²二维面积的表面积比优选为5.1以上，进一步优选为5.5以上。

[0097] 这是因为如果表面积比低于5.1，则将与绝缘性树脂基材贴合的覆铜层压板暴露在150～300°C左右的高温下1小时以上时，在绝缘性树脂基材与铜箔的界面产生突起，无法

获得充分的耐热性，另外，在多层化时有可能无法获得充分的层间密合性。

[0098] <表面积比的计算>

[0099] 处理面的表面积比可通过将氮气吸附BET比表面积测定值乘以试样质量再除以试样面积来算出。

[0100] 本发明的表面处理铜箔的具备微细粗化处理层及耐热处理层的处理面的算术平均高度Sa优选 $0.02\mu\text{m} \sim 0.35\mu\text{m}$ ，进一步优选为 $0.02\mu\text{m} \sim 0.15\mu\text{m}$ 。

[0101] 这是因为如果算术平均高度Sa小于 $0.02\mu\text{m}$ ，则锚定效应有可能减弱，另外，如果超过 $0.35\mu\text{m}$ ，则插入损耗有可能增加。

[0102] 微细粗化处理层可通过使未处理铜箔浸渍于电解液的同时进行电解来形成，所述电解液是用硫酸或氢氧化钠将在五水硫酸铜 $10 \sim 70\text{g/L}$ 中添加了乙二烯三胺化合物 $50 \sim 150\text{g/L}$ 而得到的水溶液制备成pH $3 \sim 6$ 而得到的。

[0103] 将铂族氧化物涂层钛等不溶性电极作为阳极浸渍于电解液中，另外，将未处理铜箔作为阴极隔开恒定间隔浸渍于对面侧，在电流密度 $1.0 \sim 9.0\text{A/dm}^2$ 、电量 $40 \sim 90\text{C/dm}^2$ 、液温 $25 \sim 50^\circ\text{C}$ 的电解条件下进行即可。

[0104] 向电解液中添加的乙二烯三胺化合物没有特别限定，例示出乙二烯三胺五乙酸五钠。

[0105] 耐热处理层可通过使在未处理铜箔上形成有微细粗化处理层的铜箔浸渍于电解液中的同时进行电解而形成。

[0106] 形成耐热处理层的电解液优选将含有含镍化合物 $10 \sim 70\text{g/L}$ 、醋酸盐 $2 \sim 40\text{g/L}$ 及次磷酸盐 $0.1 \sim 10.0\text{g/L}$ 的水溶液制备成pH $4.0 \sim 5.5$ 而得到的电解液。

[0107] 电解优选将铂族氧化物涂层钛等不溶性电极作为阳极浸渍于电解液中，另外，将形成有微细粗化处理层的铜箔作为阴极隔开恒定间隔浸渍于对面侧，且在电流密度 $0.5 \sim 3.5\text{A/dm}^2$ 、电量 $2.5 \sim 22\text{C/dm}^2$ 、液温 $25 \sim 50^\circ\text{C}$ 的电解条件下进行。

[0108] 电解液所含有的含镍化合物没有特别限定，例示出六水硫酸镍、六水氯化镍、四水醋酸镍。

[0109] 电解液所含有的醋酸盐没有特别限定，例示出三水醋酸钠。

[0110] 电解液所含有的次磷酸盐没有特别限定，例示出亚磷酸氢二钠、次磷酸钠一水合物、亚磷酸氢镍。

[0111] <铬酸盐处理层及硅烷偶联剂处理层>

[0112] 本发明的表面处理铜箔能够在耐热处理层上设置铬酸盐处理层和/或硅烷偶联剂处理层。

[0113] 通过在耐热处理层上设置铬酸盐处理层和/或硅烷偶联剂处理层，成为耐热性更加优异的表面处理铜箔。

[0114] 铬酸盐处理层可通过在使形成有耐热处理层的铜箔浸渍于电解液中的同时进行电解来形成。

[0115] 形成铬酸盐处理层的电解液优选利用硫酸或氢氧化钠将含铬酸化合物 $10 \sim 60\text{g/L}$ 的水溶液、或含有含铬酸化合物 $10 \sim 60\text{g/L}$ 和锌离子 $0.2 \sim 4.0\text{g/L}$ 的水溶液制备成pH $2 \sim 12$ 而得到的电解液。

[0116] 电解优选将铂族氧化物涂层钛等不溶性电极作为阳极浸渍于电解液中，另外，将

形成有耐热处理层的铜箔作为阴极隔开恒定间隔浸渍于对面侧,且在电流密度 $1.0 \sim 5.0 \text{ A/dm}^2$ 、电量 $2 \sim 6 \text{ C/dm}^2$ 、液温 $25 \sim 50^\circ\text{C}$ 的电解条件下进行。

[0117] 含铬酸化合物没有特别限定,例示出重铬酸钠二水合物。

[0118] 锌离子源没有特别限定,例示出氧化锌。

[0119] 在本发明中,也可以在铬酸盐处理层上或者耐热处理层上设置硅烷偶联剂处理层。

[0120] 用于硅烷偶联剂层的硅烷偶联剂没有特别限定,可使用含有乙烯基、环氧基、苯乙烯基、甲基丙烯酸基、丙烯酰基、氨基、酰脲基及巯基的硅烷偶联剂,但含有氨基、环氧基或乙烯基的硅烷偶联剂的耐吸湿性和防锈性的效果非常高,可更优选使用。

[0121] 硅烷偶联剂可以使用一种,也可以组合使用两种以上。

[0122] 可将形成有铬酸盐处理层或者耐热处理层的铜箔浸渍于制备成液温 $20 \sim 50^\circ\text{C}$ 的硅烷偶联剂水溶液中后,或通过喷雾等方法散布后,通过水洗来形成。

[0123] 作为形成硅烷偶联剂处理层的水溶液的组成及条件,例示出 γ -氨丙基三乙氧基硅烷 $1 \sim 5 \text{ mL/L}$ 、液温 $25 \sim 35^\circ\text{C}$ 、浸渍时间15秒。

[0124] <绝缘性树脂基材>

[0125] 贴合本发明的表面处理铜箔的绝缘性树脂基材没有特别限定,例示出环氧树脂或聚酰亚胺树脂,另外,作为低介电性树脂基材,例示出聚苯醚树脂、液晶聚合物树脂、氟树脂、双马来酰亚胺三嗪树脂、环烯烃聚合物树脂。

[0126] [实施例]

[0127] 下面示出本发明的实施例,但本发明不限于此。

[0128] <未处理铜箔>

[0129] 作为实施例及比较例的未处理铜箔,使用公称厚度 $12 \sim 35 \mu\text{m}$ 的电解铜箔或压延铜箔。

[0130] 中压延铜箔在浸渍于碱性脱脂液而去除压延油后进行各表面处理。

[0131] 另外,电解铜箔在浸渍于稀硫酸中去除氧化被膜之后进行表面处理。

[0132] (实施例1及实施例1a~实施例1c)

[0133] 将在耐热处理层上依次设置了铬酸盐处理层和硅烷偶联剂处理层的例子作为实施例1,将均未设置铬酸盐处理层和硅烷偶联剂处理层的例子作为实施例1a,将仅设置了铬酸盐处理层的例子作为实施例1b,将仅设置了硅烷偶联剂处理层的例子作为实施例1c。

[0134] <微细粗化处理层的形成>

[0135] 使用含有五水硫酸铜 35 g/L 和乙二烯三胺五乙酸五钠 100 g/L 的pH4.8、液温 32°C 的水溶液作为电解液,将铂族氧化物涂层钛的不溶性电极作为阳极浸渍于所述电解液中,另外,将未处理铜箔作为阴极隔开恒定间隔浸渍于对面侧,在电流密度 5.0 A/dm^2 、电量 60 C/dm^2 下进行电解,在未处理铜箔上设置微细粗化处理层。

[0136] <耐热处理层的形成>

[0137] 使用含有六水硫酸镍 30 g/L 、次磷酸钠一水合物 2.3 g/L 以及三水醋酸钠 10 g/L 的pH4.5、液温 32°C 的水溶液作为电解液。

[0138] 将铂族氧化物涂层钛的不溶性电极作为阳极浸渍于电解液中,另外,将设置有所述微细粗化处理层的铜箔作为阴极隔开恒定间隔浸渍于对面侧,在电流密度 2.5 A/dm^2 、电

量 $5\text{C}/\text{dm}^2$ 下进行电解,在微细粗化处理层上设置耐热处理层。

[0139] <铬酸盐处理层的形成>

[0140] 使用含有重铬酸钠二水合物 12.5g/L 和锌离子 2.5g/L 的pH12、液温 25°C 的水溶液作为电解液,将铂族氧化物涂层钛的不溶性电极作为阳极浸渍于所述电解液中,另外,将设置有所述耐热处理层的铜箔作为阴极隔开恒定间隔浸渍于对面侧,在电流密度 $4.3\text{A}/\text{dm}^2$ 、电量 $6\text{C}/\text{dm}^2$ 下进行电解,在耐热处理层上设置铬酸盐处理层。

[0141] <硅烷偶联剂处理层的形成>

[0142] 将设置有所述耐热处理层的铜箔或设置有所述铬酸盐处理层的铜箔浸渍于液温 25°C 的含有 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷 5mL/L 的水溶液中 10 秒钟,使其干燥,在耐热处理层上或铬酸盐处理层上形成硅烷偶联剂处理层而制作表面处理铜箔。

[0143] (实施例2)

[0144] 在形成耐热处理层时,将电解条件设为电量 $10\text{C}/\text{dm}^2$,除此以外,在与实施例1相同的条件下进行制作。

[0145] (实施例3及实施例3a ~ 实施例3c)

[0146] 将在耐热处理层上依次设置了铬酸盐处理层和硅烷偶联剂处理层的例子作为实施例3,将均未设置铬酸盐处理层和硅烷偶联剂处理层的例子作为实施例3a,将仅设置了铬酸盐处理层的例子作为实施例3b,将仅设置了硅烷偶联剂处理层的例子作为实施例3c。

[0147] 在形成耐热处理层时,将电解条件设为电量 $3\text{C}/\text{dm}^2$,除此以外,在与实施例1及实施例1a ~ 实施例1c相同的条件下进行制作。

[0148] (实施例4)

[0149] 在形成微细粗化处理层时,将电解条件设为电流密度 $7.0\text{A}/\text{dm}^2$ 、电量 $80\text{C}/\text{dm}^2$,另外在形成耐热处理层时,将电解条件设为电量 $3\text{C}/\text{dm}^2$,除此以外,在与实施例1相同的条件下进行制作。

[0150] (实施例5及实施例6)

[0151] 在形成耐热处理层时,将电解条件设为电量 $10\text{C}/\text{dm}^2$,另外在形成铬酸盐处理层时,在电解液中使用含有重铬酸钠二水合物 20g/L 的pH4.5、液温 25°C 的水溶液,并将电解条件设为电流密度 $2.2\text{A}/\text{dm}^2$ 、电量 $3\text{C}/\text{dm}^2$,除此以外,在与实施例1相同的条件下进行制作。

[0152] (实施例7)

[0153] 在形成耐热处理层时,将电解条件设为电量 $20\text{C}/\text{dm}^2$,除此以外,在与实施例1相同的条件下进行制作。

[0154] (实施例8)

[0155] 在形成微细粗化处理层时,将电解条件设为电流密度 $4.0\text{A}/\text{dm}^2$ 、电量 $50\text{C}/\text{dm}^2$,在形成耐热处理层时,将电解条件设为电量 $10\text{C}/\text{dm}^2$,另外在形成铬酸盐处理层时,在电解液中使用含有重铬酸钠二水合物 20g/L 的pH4.5、液温 25°C 的水溶液,并将电解条件设为电流密度 $2.2\text{A}/\text{dm}^2$ 、电量 $3\text{C}/\text{dm}^2$,除此以外,在与实施例1相同的条件下进行制作。

[0156] (实施例9)

[0157] 在形成耐热处理层时,使用含有六水硫酸镍 30g/L 、次磷酸钠一水合物 0.4g/L 以及三水醋酸钠 10g/L 的pH4.5、液温 32°C 的水溶液作为电解液,并将电解条件设为电量 $10\text{C}/\text{dm}^2$,除此以外,在与实施例1相同的条件下进行制作。

[0158] (实施例10)

[0159] 在形成耐热处理层时,使用含有六水硫酸镍30g/L、次磷酸钠一水合物2.0g/L以及三水醋酸钠10g/L的pH4.5、液温32°C的水溶液作为电解液,并将电解条件设为电量10C/dm²,除此以外,在与实施例1相同的条件下进行制作。

[0160] (实施例11)

[0161] 在形成铬酸盐处理层时,在电解液中使用含有重铬酸钠二水合物20g/L的pH4.5、液温25°C的水溶液,并将电解条件设为电流密度2.2A/dm²、电量3C/dm²,除此以外,在与实施例1相同的条件下进行制作。

[0162] (实施例12)

[0163] 在形成耐热处理层时,将电解条件设为电量15C/dm²,另外在形成铬酸盐处理层时,在电解液中使用含有重铬酸钠二水合物20g/L的pH4.5、液温25°C的水溶液,并将电解条件设为电流密度2.2A/dm²、电量3C/dm²,除此以外,在与实施例1相同的条件下进行制作。

[0164] (比较例1)

[0165] 未设置微细粗化处理层,除此以外,在与实施例1相同的条件下进行制作。

[0166] (比较例2)

[0167] 未设置微细粗化处理层,另外在形成耐热处理层时,将电解条件设为电量3C/dm²,除此以外,在与实施例1相同的条件下进行制作。

[0168] (比较例3)

[0169] 未设置微细粗化处理层,另外在形成耐热处理层时,将电解条件设为电量10C/dm²,除此以外,在与实施例1相同的条件下进行制作。

[0170] (比较例4及比较例5)

[0171] 未设置微细粗化处理层,另外在形成耐热处理层时,将电解条件设为电量10C/dm²,而且在形成铬酸盐处理层时,在电解液中使用含有重铬酸钠二水合物20g/L的pH4.5、液温25°C的水溶液,并将电解条件设为电流密度2.2A/dm²、电量3C/dm²,除此以外,在与实施例1相同的条件下进行制作。

[0172] (比较例6)

[0173] 未设置微细粗化处理层,另外在形成耐热处理层时,将电解条件设为电量20C/dm²,除此以外,在与实施例1相同的条件下进行制作。

[0174] (比较例7)

[0175] 未设置微细粗化处理层,另外在形成耐热处理层时,将电解条件设为电量6C/dm²,除此以外,在与实施例1相同的条件下进行制作。

[0176] (比较例8)

[0177] 在专利文献1的实施例所记载的电解液(五水硫酸铜98g/L、硫酸180g/L、钼离子60mg/L、液温25°C)及电解条件(电流密度25.0A/dm²、电量38C/dm²)下形成粗化处理层,另外,在形成耐热处理层时,使用含有六水硫酸镍30g/L、次磷酸钠一水合物2g/L以及三水醋酸钠10g/L的pH4.5、液温32°C的水溶液作为电解液,并将电流条件设为电流密度0.5A/dm²、电量2C/dm²,除此以外,在与实施例1相同的条件下进行制作。

[0178] (比较例9)

[0179] 在形成粗化处理层时,首先使用含有五水硫酸铜57g/L、硫酸110g/L、钨离子15mg/

L、氯化物离子30mg/L的液温40°C的水溶液作为电解液,将铂族氧化物涂层钛的不溶性电极作为阳极浸渍于所述电解液中,另外,将未处理铜箔作为阴极隔开恒定间隔浸渍于对面侧,在电流密度50.0A/dm²、电量125C/dm²下进行电解,在未处理铜箔上形成树枝状粒子层。

[0180] 接着,使用由五水硫酸铜200g/L和硫酸100g/L构成的液温40°C的水溶液作为电解液,将铂族氧化物涂层钛的不溶性电极作为阳极浸渍于所述电解液中,另外,将设置有树枝状粒子层的铜箔作为阴极隔开恒定间隔浸渍于对面侧,在电流密度5.0A/dm²、电量440C/dm²下进行电解,由此在所述树枝状粒子层上进行镀铜而设置粗化处理层,除此以外,在与实施例1相同的条件下进行制作。

[0181] (比较例10)

[0182] 形成粗化处理层时,首先使用含有五水硫酸铜47g/L、硫酸95g/L、钨离子15mg/L以及钛离子500mg/L的液温35°C的水溶液作为电解液,将铂族氧化物涂层钛的不溶性电极作为阳极浸渍于所述电解液中,另外,将未处理铜箔作为阴极隔开恒定间隔浸渍于对面侧,在电流密度30.0A/dm²、电量95C/dm²下进行电解,在未处理铜箔上形成树枝状粒子层。

[0183] 接着,使用由五水硫酸铜200g/L和硫酸100g/L构成的液温40°C的水溶液作为电解液,将铂族氧化物涂层钛的不溶性电极作为阳极浸渍于所述电解液中,另外,将设置有树枝状粒子层的铜箔作为阴极隔开恒定间隔浸渍于对面侧,在电流密度10.0A/dm²、电量250C/dm²下进行电解,由此在所述树枝状粒子层上进行镀铜而设置粗化处理层,除此以外,在与实施例1相同的条件下进行制作。

[0184] (比较例11)

[0185] 在形成微细粗化处理层时,将电解条件设为电流密度1.3A/dm²、电量15C/dm²,另外在形成耐热处理层时,将电解条件设为电量3C/dm²,除此以外,在与实施例1相同的条件下进行制作。

[0186] (比较例12)

[0187] 在形成微细粗化处理层时,将电解条件设为电流密度2.5A/dm²、电量30C/dm²,另外在形成耐热处理层时,将电解条件设为电量3C/dm²,除此以外,在与实施例1相同的条件下进行制作。

[0188] (比较例13)

[0189] 在形成耐热处理层时,将电解条件设为电流密度0.5A/dm²、电量1.0C/dm²,除此以外,在与实施例1相同的条件下进行制作。

[0190] (比较例14)

[0191] 使用含有七水硫酸钴39g/L、二水钼酸钠24g/L、二水柠檬酸三钠45g/L以及硫酸钠40g/L的pH5.6、液温30°C的水溶液作为形成耐热处理层的电解液,将铂族氧化物涂层钛的不溶性电极作为阳极浸渍于所述电解液中,另外,将微细粗化处理铜箔作为阴极隔开恒定间隔浸渍于对面侧,在电流密度7.0A/dm²、电量14C/dm²下进行电解,在该铜箔上设置耐热处理层,除此以外,在与实施例1相同的条件下进行制作。

[0192] (比较例15)

[0193] 使用含有六水硫酸镍30g/L、三水醋酸钠10g/L的pH4.5、液温32°C的水溶液作为形成耐热处理层的电解液,将铂族氧化物涂层钛的不溶性电极作为阳极浸渍于所述电解液中,另外,将微细粗化处理铜箔作为阴极隔开恒定间隔浸渍于对面侧,在电量10C/dm²下进

行电解,在该铜箔上设置耐热处理层,除此以外,在与实施例1相同的条件下进行制作。

[0194] (比较例16)

[0195] 在形成耐热处理层时,将电解条件设为电量 $24\text{C}/\text{dm}^2$,另外在形成铬酸盐处理层时,在电解液中使用含有重铬酸钠二水合物 20g/L 的4.5、液温 25°C 的水溶液,并将电解条件设为电流密度 $2.2\text{A}/\text{dm}^2$ 、电量 $3\text{C}/\text{dm}^2$,除此以外,在与实施例1相同的条件下进行制作。

[0196] (比较例17)

[0197] 在形成耐热处理层时,将电解条件设为电量 $27\text{C}/\text{dm}^2$,另外在形成铬酸盐处理层时,在电解液中使用含有重铬酸钠二水合物 20g/L 的4.5、液温 25°C 的水溶液,并将电解条件设为电流密度 $2.2\text{A}/\text{dm}^2$ 、电量 $3\text{C}/\text{dm}^2$,除此以外,在与实施例1相同的条件下进行制作。

[0198] 将实施例及比较例的各表面处理铜箔示于[表1]及[表2]中。

[0199] [表1]

[0200]

| 实 施 例 | 未处理铜箔 | | | 粗化处理层 | | | 耐热处理层 | | | 处理层※ | | |
|-------|-------|-------------------------|-------------------------------------|-----------------------------|---------------------------|------|------------|------------|-----------------------------|---------------------------|---|---|
| | 种类 | 厚度 (μm) | S _a (μm) | 电流密度 (A/ dm^2) | 电量 (C/ dm^2) | 种类 | 镍 (g/L) | 磷 (g/L) | 电流密度 (A/ dm^2) | 电量 (C/ dm^2) | C | S |
| 1 | 电解 | 35 | 0.02 | 5.0 | 60 | Ni-P | 30 | 2.3 | 2.5 | 5 | 有 | 有 |
| 1a | | | | | | | | | | | 无 | 无 |
| 1b | | | | | | | | | | | 有 | 无 |
| 1c | | | | | | | | | | | 无 | 有 |
| 2 | 压延 | 18 | 0.09 | 5.0 | 60 | Ni-P | 30 | 2.3 | 2.5 | 10 | 有 | 有 |
| 3 | | | | | | | | | | | 有 | 有 |
| 3a | 电解 | 18 | 0.02 | 5.0 | 60 | Ni-P | 30 | 2.3 | 2.5 | 3 | 无 | 无 |
| 3b | | | | | | | | | | | 有 | 无 |
| 3c | | | | | | | | | | | 无 | 无 |
| 4 | 电解 | 18 | 0.02 | 7.0 | 80 | Ni-P | 30 | 2.3 | 2.5 | 3 | 有 | 有 |
| 5 | 电解 | 12 | 0.16 | 5.0 | 60 | Ni-P | 30 | 2.3 | 2.5 | 10 | 有 | 有 |
| 6 | 电解 | 18 | 0.25 | 5.0 | 60 | Ni-P | 30 | 2.3 | 2.5 | 10 | 有 | 有 |
| 7 | 压延 | 18 | 0.09 | 5.0 | 60 | Ni-P | 30 | 2.3 | 2.5 | 20 | 有 | 有 |
| 8 | 电解 | 12 | 0.16 | 4.0 | 50 | Ni-P | 30 | 2.3 | 2.5 | 10 | 有 | 有 |
| 9 | 压延 | 18 | 0.09 | 5.0 | 60 | Ni-P | 30 | 0.4 | 2.5 | 10 | 有 | 有 |
| 10 | 压延 | 18 | 0.09 | 5.0 | 60 | Ni-P | 30 | 2.0 | 2.5 | 10 | 有 | 有 |
| 11 | 压延 | 18 | 0.09 | 5.0 | 60 | Ni-P | 30 | 2.3 | 2.5 | 5 | 有 | 有 |
| 12 | 压延 | 18 | 0.09 | 5.0 | 60 | Ni-P | 30 | 2.3 | 2.5 | 15 | 有 | 有 |

※C: 铬酸盐处理层/S: 硅烷偶联剂处理层

[0201]

[表2]

[0202]

| 比较 例 | 未处理铜箔 | | | 粗化处理层 | | | 镀铜处理 | | | 耐热处理层 | | |
|---------|-------|-------------------------|-------------------------------------|-----------------------------|---------------------------|-----------------------------|---------------------------|-------|------------|------------|-----------------------------|---------------------------|
| | 种类 | 厚度 (μm) | S _a (μm) | 电流密度 (A/ dm^2) | 电量 (C/ dm^2) | 电流密度 (A/ dm^2) | 电量 (C/ dm^2) | 种类 | 镍 (g/L) | 磷 (g/L) | 电流密度 (A/ dm^2) | 电量 (C/ dm^2) |
| 1 | 电解 | 18 | 0.02 | - | - | - | - | Ni-P | 30 | 2.3 | 2.5 | 5 |
| 2 | 电解 | 18 | 0.02 | - | - | - | - | Ni-P | 30 | 2.3 | 2.5 | 3 |
| 3 | 压延 | 18 | 0.09 | - | - | - | - | Ni-P | 30 | 2.3 | 2.5 | 10 |
| 4 | 电解 | 18 | 0.16 | - | - | - | - | Ni-P | 30 | 2.3 | 2.5 | 10 |
| 5 | 电解 | 18 | 0.25 | - | - | - | - | Ni-P | 30 | 2.3 | 2.5 | 10 |
| 6 | 压延 | 18 | 0.09 | - | - | - | - | Ni-P | 30 | 2.3 | 2.5 | 20 |
| 7 | 压延 | 18 | 0.09 | - | - | - | - | Ni-P | 30 | 2.3 | 2.5 | 6 |
| 8 | 电解 | 18 | 0.02 | 25.0 | 38 | - | - | Ni-P | 30 | 2.0 | 0.5 | 2 |
| 9 | 电解 | 18 | 0.02 | 50.0 | 125 | 5.0 | 440 | Ni-P | 30 | 2.3 | 2.5 | 5 |
| 10 | 电解 | 18 | 0.02 | 30.0 | 95 | 10.0 | 250 | Ni-P | 30 | 2.3 | 2.5 | 5 |
| 11 | 电解 | 18 | 0.02 | 1.3 | 15 | - | - | Ni-P | 30 | 2.3 | 2.5 | 3 |
| 12 | 电解 | 18 | 0.02 | 2.5 | 30 | - | - | Ni-P | 30 | 2.3 | 2.5 | 3 |
| 13 | 压延 | 18 | 0.09 | 5.0 | 60 | - | - | Ni-P | 30 | 2.3 | 0.5 | 1 |
| 14 | 电解 | 18 | 0.02 | 5.0 | 60 | - | - | Co-Mo | - | - | 7.0 | 14 |
| 15 | 压延 | 18 | 0.09 | 5.0 | 60 | - | - | Ni | 30 | - | 2.5 | 10 |
| 16 | 压延 | 18 | 0.09 | 5.0 | 60 | - | - | Ni-P | 30 | 2.3 | 2.5 | 24 |
| 17 | 压延 | 18 | 0.09 | 5.0 | 60 | - | - | Ni-P | 30 | 2.3 | 2.5 | 27 |

[0203] <覆铜层压板的制作>

[0204] 将实施例及比较例的各表面处理铜箔的处理面作为被粘接面,与层叠了1张~6张的含聚苯醚树脂基材(松下株式会社制/MEGTRON7/公称厚度0.06mm)的单面或双面贴合,使用真空热压机(北川精机株式会社制/KVHC-II),在大气气氛下,在温度200°C、表面压力4MPa下进行80分钟加热、加压成型,获得铜箔层压板。

[0205] 通过以下方法进行未处理铜箔或表面处理铜箔的评价。

[0206] <表面粗糙度的测定>

[0207] 使用依据ISO25178-607的共聚焦显微镜即激光显微镜(奥林巴斯株式会社制/LEXT OLS5000),依据JIS B 0681-3,测定将评价区域设为 $125\mu\text{m} \times 125\mu\text{m}$ 、将S滤光片设为 $0.5\mu\text{m}$ 、将滤光片设为 $50\mu\text{m}$ 、将F运算设为多阶曲面(3阶)时的算术平均高度Sa。

[0208] <粒径的测定>

[0209] 对实施例及比较例的设置有微细粗化处理层的面,使用场发射型扫描电子显微镜(日本电子株式会社制/JSM-7800F),计测在倾斜角度 0° 的情况下以倍率 $100000 \sim 200000$ 倍观察到的20个一次粒子的最长直径来进行(图6)。

[0210] <BET比表面积的测定>

[0211] 使用气体吸附量测定装置(Microtrack Bell株式会社制/BELSORP-MaxII),在室温下减压脱气5小时后,测定液氮温度(77K)下的氮气吸附等温线,通过BET多点法求出实施例及比较例的各表面处理铜箔的比表面积。

[0212] 以试样面积为 0.0150m^2 或 0.0168m^2 的方式切出测定试样,将每个试样质量作为试样量。

[0213] <表面积比的计算>

[0214] 通过将所述BET比表面积的值乘以试样量,并将其除以试样面积来进行计算。

[0215] <每 1m^2 表面积的镍附着量的计算>

[0216] 对实施例及比较例的各表面处理铜箔的设置有耐热处理层的面,利用X射线荧光分析仪(株式会社Rigaku制/ZSX Primus IV)测定X射线荧光强度,根据其强度,通过基本参数法计算出每 1m^2 二维面积的镍附着量,将分别获得的附着量及表面积比、二维面积($=1\text{m}^2$)的值代入[数学式4]而进行计算。

[0217] [数学式4]

$$\text{每 } 1\text{m}^2 \text{ 表面积的镍附着量 (mg)} = \frac{\text{每 } 1\text{m}^2 \text{ 二维面积的镍附着量 (mg)}}{\text{表面积比} \times \text{二维面积 (\text{m}^2)}}$$

[0218] <每 1m^2 表面积的磷附着量的计算>

[0219] 对实施例及比较例的各表面处理铜箔的设置有耐热处理层的面,利用X射线荧光分析仪(株式会社Rigaku制/ZSX Primus IV)测定X射线荧光强度,通过基本参数法计算出每 1m^2 二维面积的磷附着量,将分别获得的附着量及表面积比、二维面积($=1\text{m}^2$)的值代入[数学式5]而进行计算。

[0220] [数学式5]

$$\text{每 } 1\text{m}^2 \text{ 表面积的磷附着量 (mg)} = \frac{\text{每 } 1\text{m}^2 \text{ 二维面积的磷附着量 (mg)}}{\text{表面积比} \times \text{二维面积 (\text{m}^2)}}$$

[0221] 通过以下方法进行覆铜层压板的评价。

[0222] <耐热性试验>

[0223] 将实施例及比较例的各表面处理铜箔的处理面作为被粘接面,匹配到层叠了6张的含聚苯醚树脂基材(松下株式会社制/MEGTRON7/公称厚度 0.06mm)的双面,使用真空热压机(北川精机株式会社制/KVHC-II),在大气气氛下,在温度 200°C 、表面压力 4MPa 下进行80分钟加热、加压成型,获得双面覆铜层压板。

[0224] 依据JIS C6481,将各个双面覆铜层压板切分成 $5\text{cm} \times 5\text{cm}$ 的大小,将其5张作为试

验片,在带空气循环功能的恒温槽中,在大气气氛下,在温度260°C、280°C的各温度下保持1小时。

[0227] 对各温度下的耐热性试验后的各个试验片,通过目视进行观察,计测在树脂基材与铜箔的界面产生剥离的试验片的数量,如下进行评价。

[0228] ○:在温度280°C以下剥离的试验片的个数为0张

[0229] ×:在温度280°C以下剥离的试验片的个数为1~5张

[0230] 对于设置有铬酸盐处理层及硅烷偶联剂处理层的实施例及比较例,在290°C的温度下保持1小时,计测剥离的试验片的数量。

[0231] <层间密合性试验>

[0232] 将实施例及比较例的各表面处理铜箔的处理面作为被粘接面,首先,匹配到一张含聚苯醚树脂基材(松下株式会社制/MEGTRON7/公称厚度0.06mm)的单面,使用真空热压机(北川精机株式会社制/KVHC-II),在大气气氛下,在温度200°C、表面压力4MPa下进行80分钟加热、加压成型,获得单面覆铜层压板。

[0233] 接着,利用氯化铜蚀刻液对该单面覆铜层压板的铜箔部分进行全面蚀刻,并进行水洗、干燥,进而,将一张所述含聚苯醚树脂基材匹配到该铜箔被蚀刻后的面上,使用真空压机(北川精机株式会社制/KVHC-II),在所述条件下进行加热、加压成形,制作伪多层板。

[0234] 将各个伪多层板切分成5cm×5cm大小的5张作为试验片,作为预处理,在纯水中进行6小时煮沸处理,之后使其垂直浸渍于288°C的焊锡浴中,保持30秒钟。

[0235] 对层间密合性试验后的各试验片,通过目视进行观察,计测在绝缘性树脂基材与绝缘性树脂基材的界面产生剥离的试验片的数量,如下进行评价。

[0236] ○:0张

[0237] ×:1~5张

[0238] <传输特性>

[0239] 将实施例及比较例的各表面处理铜箔的处理面作为被粘接面,匹配到1张含聚苯醚树脂基材(松下株式会社制/MEGTRON7/公称厚度0.06mm)的双面,使用真空热压机(北川精机株式会社制/KVHC-II),在大气气氛下,在温度200°C、表面压力4MPa下进行80分钟加热、加压成型,获得双面覆铜层压板。

[0240] 在获得的双面铜箔层压板上,使用蚀刻装置(株式会社二宫系统制/SPE-40),形成单端微带电路,作为试验片。

[0241] 此外,该试验片将电路长度设为100mm,将电路宽度设为190μm,使得特性阻抗为50Ω。

[0242] 使用网络分析仪(是德科技制/E5071C)测定频率20GHz下的S参数(S21),对该试验片如下进行评价。

[0243] ○:-3dB/100mm以上

[0244] ×:低于-3dB/100mm

[0245] <综合评价>

[0246] 将耐热性试验及层间密合性试验、传输特性的各评价综合,如下进行评价。

[0247] ○:上述试验的任一评价均为○的情况

[0248] ×:上述试验中评价×为1个以上的情况

[0249] 如下进行模拟印刷线路板的通孔形成的评价。

[0250] <软蚀刻性>

[0251] 模拟在印刷线路板上形成盲孔的工序中的铜箔面的基底处理,评价软蚀刻性作为包含微细粗化处理层的铜箔表面的去除性评价。

[0252] 对实施例9~12及比较例15~17的各表面处理铜箔,切成5cm×5cm的大小,将它们在大气气氛下、且在温度300°C下加热100秒钟,作为试验片。

[0253] 软蚀刻液使用含有硫酸200mL和过氧化氢25mL/L的液温40°C的水溶液,将各试验片浸渍于所述软蚀刻液中,计测微细粗化处理层溶解直至能够目视处理铜箔的基材(未处理铜箔)为止的时间(秒),如下进行评价。

[0254] ◎:小于30秒

[0255] ○:30秒以上且小于60秒

[0256] △:60秒以上且小于120秒

[0257] ×:120秒以上

[0258] 将实施例及比较例的各表面处理铜箔的耐热性、层间密合性及传输特性的结果示于[表3]~[表6]。

[0259] 将实施例及比较例的各表面处理铜箔的软蚀刻性的结果示于[表7]。

[0260] [表3]

[0261]

| 实 施 例 | 一 次 粒 径 (nm) | S _a (μm) | BET 比表面积 (m ² /g) | 试 样 量 (g) | 试 样 面 积 (m ²) | 表 面 积 (m ²) | 每 1m ² 二 维 面 积 | | 表 面 积 比 | 镍 (mg) | 磷 (mg) | 每 1m ² 表 面 积 |
|-------|-----------------|------------------------|------------------------------------|--------------|------------------------------|----------------------------|---------------------------|-----------|---------|-----------|-----------|-------------------------|
| | | | | | | | 镍 (mg) | 磷 (mg) | | | | |
| 1 | 0.08 | 0.032 | 4.61 | 0.0168 | 0.148 | 104.3 | 3.2 | 8.8 | 11.9 | 0.36 | | |
| 1a | 0.08 | 0.033 | 4.60 | 0.0168 | 0.152 | 105.2 | 3.3 | 9.0 | 11.6 | 0.37 | | |
| 1b | 0.08 | 0.032 | 4.64 | 0.0168 | 0.148 | 103.2 | 3.1 | 8.8 | 11.7 | 0.35 | | |
| 1c | 0.08 | 0.031 | 4.61 | 0.0168 | 0.143 | 105.1 | 3.2 | 8.5 | 12.4 | 0.38 | | |
| 2 | 10-110 | 0.12 | 0.051 | 2.35 | 0.0150 | 0.120 | 223.9 | 4.4 | 8.0 | 28.0 | 0.55 | |
| 3 | 0.02 | 0.059 | 2.26 | 0.0150 | 0.133 | 34.8 | 1.2 | 8.9 | 3.9 | 0.13 | | |
| 3a | 0.02 | 0.061 | 2.22 | 0.0150 | 0.135 | 36.5 | 1.3 | 9.0 | 4.0 | 0.14 | | |
| 3b | 0.02 | 0.060 | 2.23 | 0.0150 | 0.134 | 34.1 | 1.2 | 8.9 | 3.8 | 0.13 | | |
| 3c | 0.02 | 0.060 | 2.27 | 0.0150 | 0.136 | 33.5 | 1.1 | 9.1 | 3.7 | 0.12 | | |
| 4 | 10-110 | 0.05 | 0.085 | 2.07 | 0.0150 | 0.176 | 41.7 | 1.5 | 11.8 | 3.5 | 0.13 | |
| 5 | 10-110 | 0.23 | 0.054 | 1.63 | 0.0150 | 0.088 | 219.8 | 8.8 | 5.9 | 37.5 | 1.50 | |
| 6 | 10-110 | 0.34 | 0.043 | 2.42 | 0.0168 | 0.104 | 223.8 | 6.2 | 6.2 | 36.2 | 1.00 | |
| 7 | 10-110 | 0.14 | 0.049 | 2.44 | 0.0150 | 0.120 | 438.4 | 8.5 | 8.0 | 54.8 | 1.06 | |
| 8 | 10-110 | 0.22 | 0.049 | 1.62 | 0.0150 | 0.083 | 211.4 | 8.2 | 5.5 | 38.4 | 1.49 | |

[0262]

[表4]

[0263]

| 实 施 例 | 耐热性 | | | 层间密合性 | | | 传输特性 (S21@20GHz) | | 综合 评价 |
|-------------|-------------|-------------|----|-------------|-------------|----|---------------------|----|----------|
| | 260 (°C) | 280 (°C) | 评价 | 290 (°C) | 288 (°C) | 评价 | (dB/100mm) | 评价 | |
| 1 | 0 | 0 | ○ | 0 | 0 | ○ | -2.7 | ○ | ○ |
| 1a | 0 | 0 | ○ | - | 0 | ○ | -2.7 | ○ | ○ |
| 1b | 0 | 0 | ○ | - | 0 | ○ | -2.7 | ○ | ○ |
| 1c | 0 | 0 | ○ | - | 0 | ○ | -2.7 | ○ | ○ |
| 2 | 0 | 0 | ○ | 0 | 0 | ○ | -2.8 | ○ | ○ |
| 3 | 0 | 0 | ○ | 0 | 0 | ○ | -2.6 | ○ | ○ |
| 3a | 0 | 0 | ○ | - | 0 | ○ | -2.6 | ○ | ○ |
| 3b | 0 | 0 | ○ | - | 0 | ○ | -2.6 | ○ | ○ |
| 3c | 0 | 0 | ○ | - | 0 | ○ | -2.6 | ○ | ○ |
| 4 | 0 | 0 | ○ | 0 | 0 | ○ | -2.6 | ○ | ○ |
| 5 | 0 | 0 | ○ | 0 | 0 | ○ | -2.9 | ○ | ○ |
| 6 | 0 | 0 | ○ | 0 | 0 | ○ | -2.9 | ○ | ○ |
| 7 | 0 | 0 | ○ | 0 | 0 | ○ | -2.8 | ○ | ○ |
| 8 | 0 | 0 | ○ | 0 | 0 | ○ | -2.9 | ○ | ○ |

[0264] [表5]

[0265]

| 比 较 例 | 一次 粒径 (nm) | S _a (μm) | BET 比表面积 (m ² /g) | 试样 量 (g) | 试样 面积 (m ²) | 表面 积 (m ²) | 每 1m ² 二维面积 | | 每 1m ² 表面积 (mg) |
|-------------|------------------|------------------------|------------------------------------|----------------|-------------------------------|------------------------------|------------------------|-----------|-------------------------------|
| | | | | | | | 镍 (mg) | 磷 (mg) | |
| 1 | - | 0.02 | 0.018 | 2.02 | 0.0150 | 0.036 | 127.0 | 3.6 | 2.4 |
| 2 | - | 0.02 | 0.023 | 2.25 | 0.0150 | 0.052 | 35.5 | 2.7 | 3.5 |
| 3 | - | 0.09 | 0.015 | 2.24 | 0.0150 | 0.034 | 174.1 | 2.8 | 2.3 |
| 4 | - | 0.16 | 0.020 | 2.01 | 0.0150 | 0.039 | 176.5 | 2.8 | 2.6 |
| 5 | - | 0.25 | 0.019 | 2.06 | 0.0150 | 0.039 | 180.6 | 2.8 | 2.6 |
| 6 | - | 0.09 | 0.016 | 2.00 | 0.0150 | 0.034 | 565.9 | 26.5 | 2.3 |
| 7 | - | 0.09 | 0.016 | 2.15 | 0.0150 | 0.034 | 129.7 | 7.5 | 2.3 |
| 8 | 80-140 | 0.02 | 0.025 | 2.03 | 0.0150 | 0.051 | 26.8 | 1.6 | 3.4 |
| 9 | 1400-1900 | 0.12 | 0.028 | 2.31 | 0.0150 | 0.065 | 128.3 | 3.1 | 4.3 |
| 10 | 600-1200 | 0.33 | 0.046 | 2.22 | 0.0150 | 0.102 | 116.7 | 1.5 | 6.8 |
| 11 | 10-110 | 0.02 | 0.028 | 2.27 | 0.0150 | 0.063 | 34.7 | 2.5 | 4.2 |
| 12 | 10-110 | 0.03 | 0.033 | 2.27 | 0.0150 | 0.075 | 33.7 | 2.1 | 5.0 |
| 13 | 10-110 | 0.14 | 0.052 | 2.51 | 0.0150 | 0.130 | 10.5 | 0.3 | 8.7 |
| 14 | 10-110 | 0.08 | 0.055 | 2.40 | 0.0150 | 0.130 | 0 | 0 | 8.7 |
| | | | | | | | | | 0 |

[0266]

[表6]

[0267]

| 比 较 例 | 耐热性 | | | | 层间密合性 | | 传输特性 (S21@20GHz) | | 综合 评价 |
|-------------|-------------|-------------|----|-------------|-------------|----|---------------------|----|----------|
| | 260 (°C) | 280 (°C) | 评价 | 290 (°C) | 288 (°C) | 评价 | (dB/100mm) | 评价 | |
| 1 | 3 | 5 | × | 5 | 5 | × | -2.7 | ○ | × |
| 2 | 1 | 3 | × | 5 | 5 | × | -2.6 | ○ | × |
| 3 | 2 | 3 | × | 5 | 5 | × | -2.8 | ○ | × |
| 4 | 1 | 2 | × | 5 | 5 | × | -2.8 | ○ | × |
| 5 | 1 | 1 | × | 5 | 5 | × | -2.9 | ○ | × |
| 6 | 1 | 2 | × | 5 | 5 | × | -2.7 | ○ | × |
| 7 | 3 | 4 | × | 5 | 5 | × | -2.8 | ○ | × |
| 8 | 0 | 1 | × | 3 | 4 | × | -2.7 | ○ | × |
| 9 | 1 | 3 | × | 5 | 3 | × | -3.0 | ○ | × |
| 10 | 0 | 0 | ○ | 0 | 0 | ○ | -3.5 | × | × |
| 11 | 0 | 3 | × | 5 | 5 | × | -2.7 | ○ | × |
| 12 | 0 | 3 | × | 2 | 4 | × | -2.6 | ○ | × |
| 13 | 0 | 5 | × | 5 | 0 | ○ | -2.6 | ○ | × |
| 14 | 0 | 5 | × | 5 | 0 | ○ | -2.7 | ○ | × |

[0268] [表7]

[0269]

| | 一次 粒径 (nm) | S _a (μm) | BET 比表面积 (m ² /g) | 试样量 (g) | 试样 面积 (m ²) | 表面积 (m ²) | 每 1m ² 二维面积 镍 (mg) | 每 1m ² 二维面积 磷 (mg) | 每 1m ² 表面积 镍 (mg) | 每 1m ² 表面积 磷 (mg) | 软蚀刻 秒 | 评价 |
|-------------|------------------|------------------------|------------------------------------|------------|-------------------------------|--------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|----------|------|
| 实 施 例 | 9 | 10-110 | 0.12 | 0.055 | 2.28 | 0.0150 | 0.13 | 239.2 | 1.1 | 8.4 | 28.6 | 0.13 |
| | 10 | 10-110 | 0.12 | 0.053 | 2.24 | 0.0150 | 0.12 | 223.4 | 5.3 | 7.9 | 28.2 | 0.67 |
| | 11 | 10-110 | 0.11 | 0.051 | 2.41 | 0.0150 | 0.12 | 97.5 | 4.3 | 8.2 | 11.9 | 0.52 |
| | 12 | 10-110 | 0.11 | 0.052 | 2.37 | 0.0150 | 0.12 | 315.9 | 6.4 | 8.2 | 38.4 | 0.78 |
| 比 较 例 | 15 | 10-110 | 0.12 | 0.056 | 2.30 | 0.0150 | 0.13 | 243.6 | 0 | 8.6 | 28.4 | 0 |
| | 16 | 10-110 | 0.12 | 0.050 | 2.37 | 0.0150 | 0.12 | 481.1 | 9.2 | 7.9 | 60.9 | 1.16 |
| | 17 | 10-110 | 0.12 | 0.051 | 2.35 | 0.0150 | 0.12 | 541.6 | 10.1 | 8.0 | 67.8 | 1.26 |

[0270] 由实施例1~8证明为如下表面处理铜箔：本发明的表面处理铜箔的插入损耗即使在频率20GHz的高频下也为-3dB/100mm以上，与非粗化处理箔(比较例1~7)相同程度，且使用了本发明的表面处理铜箔的覆铜层压板具备即使在温度280°C下加热1小时、绝缘性树脂基材与铜箔的界面也不会产生剥离的高耐热性。

[0271] 另外,证明了即使在对使用了本发明的表面处理铜箔的覆铜层压板进行了铜蚀刻的面上层压新的绝缘性树脂基材,层间密合性也优异。

[0272] 另外,由实施例9~12可确认,本发明的表面处理铜箔的软蚀刻时间小于60秒,表现出优异的软蚀刻性。

[0273] 工业实用性

[0274] 本发明的表面处理铜箔为如下的表面处理铜箔:粗化处理层形成由相连的多个微细的铜粒子构成的立体形状,每 $1m^2$ 二维面积的表面积比高且锚定效应优异,因此即使对极性小的低介电性树脂基材也表现出高的密合性,另外,由于具备含有镍和磷的异种金属的耐热处理层,因此即使长时间暴露在高温下,在绝缘性树脂基材与铜箔的界面也难以产生突起,难以剥离。

[0275] 另外,本发明为一种表面处理铜箔,其能够将插入损失抑制到与非粗化处理铜箔相同程度,因此传输特性优异,而且能够使绝缘性树脂基材彼此密合,因此如果多层化,则能够制作层间密合性优异的多层印刷线路板,因此可适用于高频信号传输用的印刷线路板。

[0276] 因此,本发明是工业实用性高的发明。

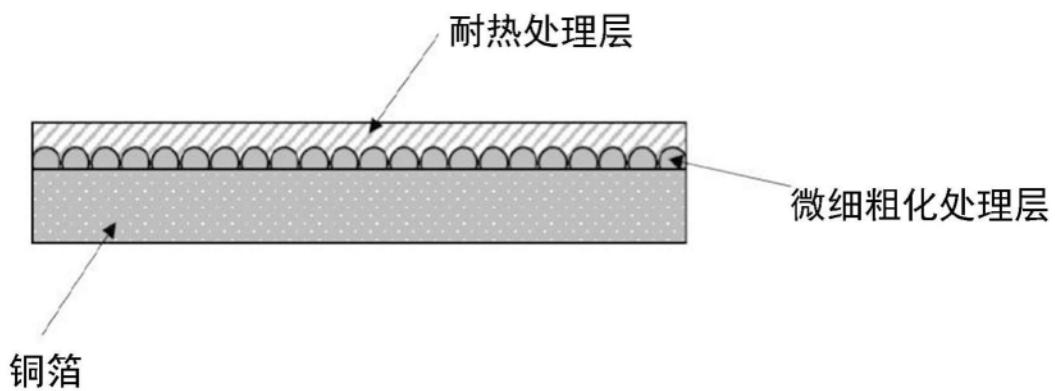
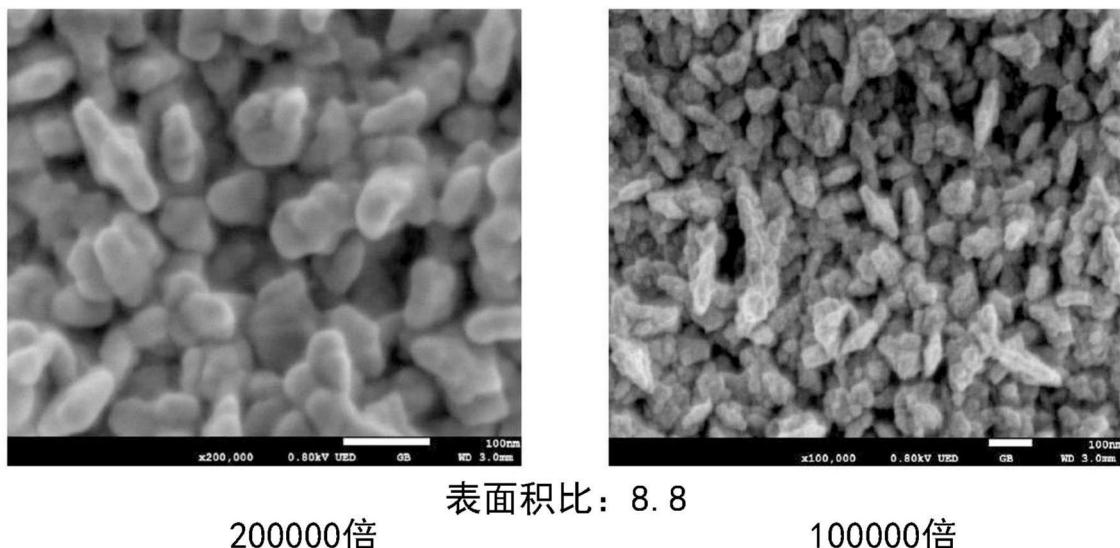


图1

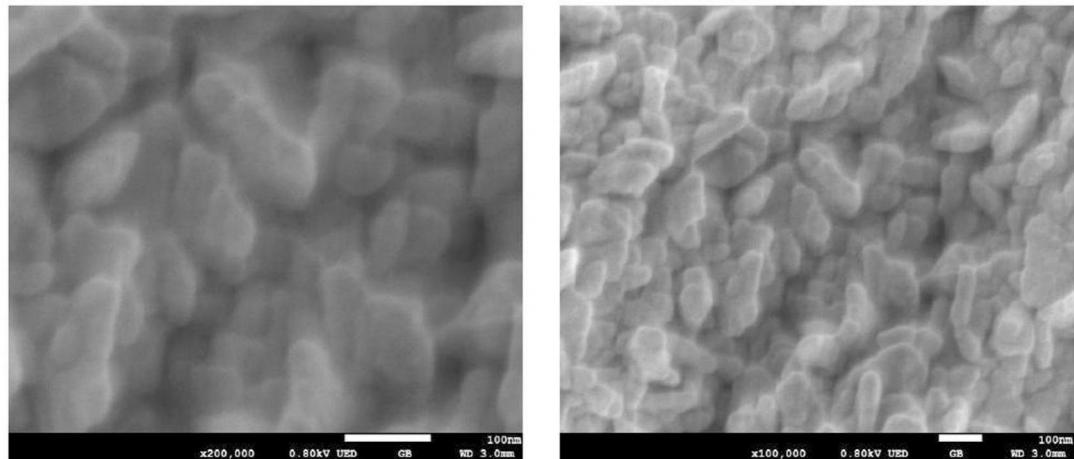


表面积比: 8.8

200000倍

100000倍

图2

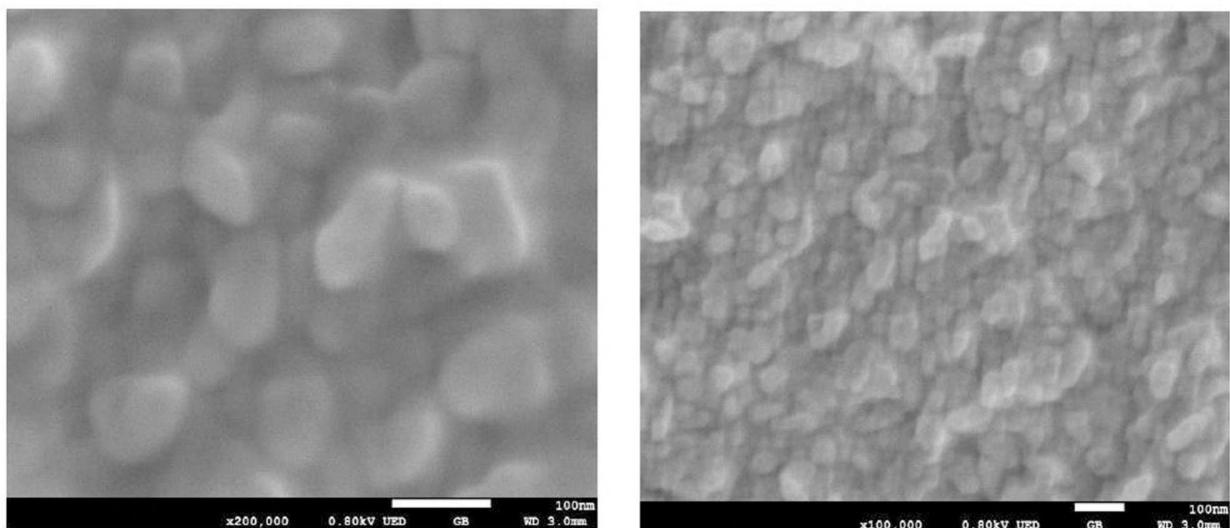


表面积比: 5.5

200000倍

100000倍

图3



表面积比: 5.0

200000倍

100000倍

图4

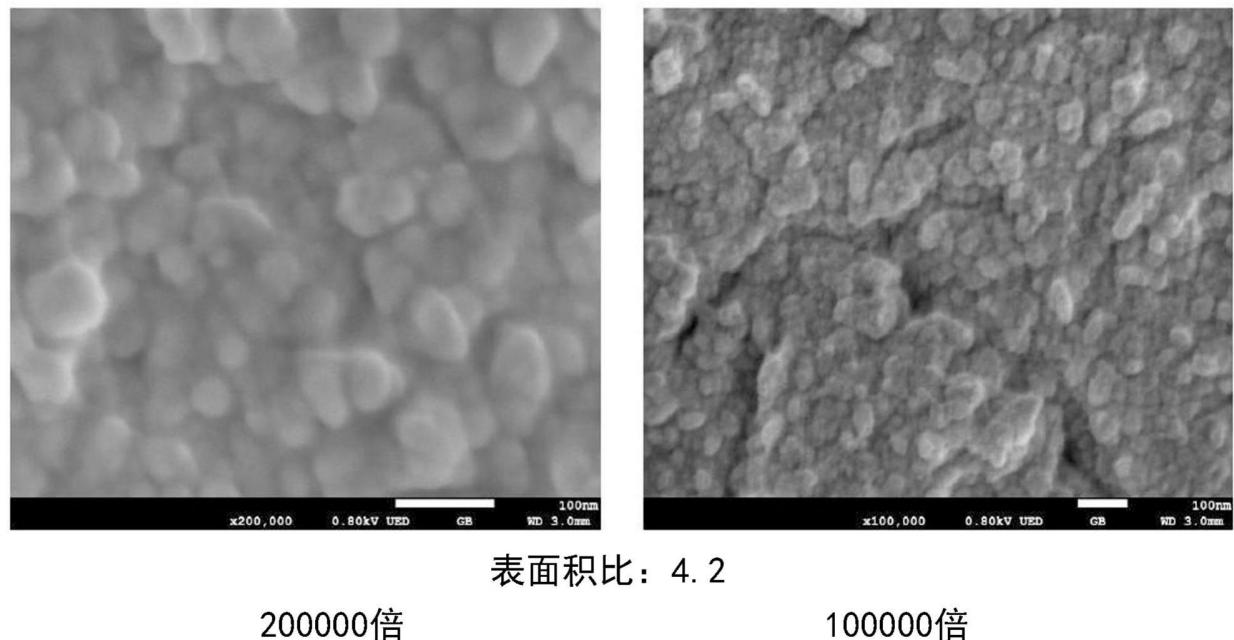


图5

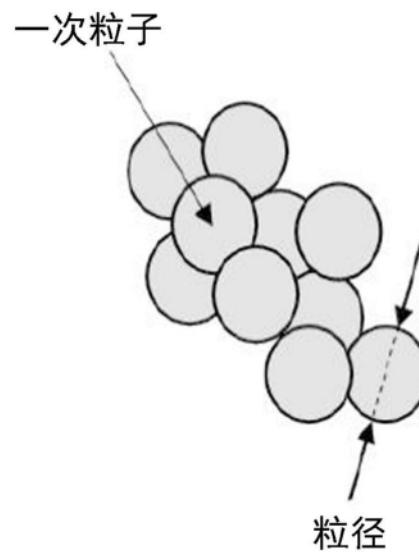


图6