

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10)

PL 244196 B1

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **441867**

(22) Data zgłoszenia: **2021.01.14**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2023.03.27 BUP 13/2023**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2023.12.11 WUP 50/2023**

(51) MKP:

C25D 1/04 (2006.01)

C25D 1/00 (2006.01)

(30) Pierwszeństwo:

2020-013719 2020.01.30 JP

(86) Zgłoszenie międzynarodowe (PCT):

2021.01.14 PCT/JP21/001102

(87) Publikacja zgłoszenia międzynarodowego (PCT):

2021.08.05 WO21/153256

(73) Uprawniony z patentu:

Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd, Tokio, JP

(72) Twórca(-y) wynalazku:

DAISUKE NAKAJIMA, Saitama, JP

ITSUYOSHI MATSUDA, Saitama, JP

YASUJI HARA, Saitama, JP

MITSUHIRO WADA, Saitama, JP

(74) Pełnomocnik:

**rzecz. pat. Agnieszka Żebrowska-Kucharzyk,
Warszawa, PL**

(54) Tytuł:

Elektrolityczna folia miedziana

PL 244196 B1

Opis wynalazku

DZIEDZINA TECHNIKI

Niniejszy wynalazek dotyczy osadzanej elektrolitycznie folii miedzianej, w szczególności osadzanej elektrolitycznie folii miedzianej do stosowania na elastyczne podłoże.

STAN TECHNIKI

Znana jest, jako osadzana elektrolitycznie folia miedziana do płytek drukowanych, folia miedziana zawierająca możliwie jak najmniej chloru (określana dalej jako bezchlorowa folia miedziana). Na przykład, w Literaturze Patentowej 1 (JP2006-52441A) ujawniono folię miedzianą o zawartości Cl poniżej 30 ppm w nieprzetworzonej folii miedzianej. W Literaturze Patentowej 2 (JPH7-268678A) ujawniono z kolei osadzaną elektrolitycznie folię miedzianą, w której każda wartość pików intensywności dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego w płaszczyznach (111) i (220) mierzonych od strony powierzchni końcowej elektrolizy spełnia wcześniej określone warunki, jak również ujawniono sposób wytwarzania takiej folii miedzianej osadzanej elektrolitycznie przy użyciu elektrolitu miedziowego z regulacją stężenia jonów ołowiu do 3 ppm lub mniej, stężenia jonów cyny do 6 ppm lub mniej, stężenia jonów chlorkowych do 2 ppm lub mniej, stężenia jonów krzemu do 15 ppm lub mniej, stężenia jonów wapnia do 30 ppm lub mniej, i stężenia jonów arsenu do 7 ppm lub mniej.

Ponadto znana jest technika dodawania do roztworu do galwanizacji miedzią podczas formowania folii niewielkiej ilości jonów chlorkowych dla poprawy jej charakterystyki względem konwencjonalnych bezchlorowych folii miedzianych. Przykładowo, w Literaturze Patentowej 3 (JP2018-178261A) ujawniono osadzaną elektrolitycznie folię miedzianą, w której (a) wartość jasności L^* po stronie niechropowatej wynosi 75 do 90 w oparciu o system barw L^*a^*b i (b) wytrzymałość na rozciąganie wynosi 392,3 MPa lub więcej i 539,4 MPa lub mniej. Opisano tam, że niskokątowa granica ziaren (LAGB) mierzona metodą dyfrakcji wstecznie rozproszonych elektronów (EBSD) jest korzystnie procentowo mniejsza niż 7,0%. W literaturze tej opisane jest wytwarzanie folii miedzianej osadzanej elektrolitycznie przy użyciu roztworu do galwanizacji o stężeniu jonów chlorkowych 10 ppm, 15 ppm lub 20 ppm i przy użyciu gęstości prądu 60 A/dm², 70 A/dm² lub 80 A/dm² w początkowym procesie galwanizacji miedzią.

LISTA CYTOWAŃ

LITERATURA PATENTOWA

Literatura patentowa 1: JP2006-52441A

Literatura patentowa 2: JPH7-268678A

Literatura patentowa 3: JP2018-178261A

STRESZCZENIE WYNALAZKU

W przypadku folii miedzianej do stosowania na elastyczne podłoże, różniącej się od folii miedzianej do stosowania na sztywne podłoże, wymagana jest jej elastyczność, która umożliwi jej swobodne zginanie pod wpływem działania siły zewnętrznej. Niektóre bezchlorowe folie miedziane wykazują pewien stopień gładkości i elastyczności, lecz pożądana jest dalsza poprawa gładkości i elastyczności. Chociaż folia miedziana typowo charakteryzuje się zmniejszoną wytrzymałością na rozciąganie dla zwiększenia elastyczności przez wyżarzanie, folia miedziana osadzana galwanicznie zazwyczaj wykazuje stosunkowo wyższą wytrzymałość na rozciąganie, to jest mniejszą elastyczność, po wyżarzeniu (na przykład w 180°C przez 1 godzinę) niż folia miedziana walcowana. Tym samym pożądana jest osadzana elektrolitycznie folia miedziana, która po wyżarzeniu charakteryzuje się istotnie niską wytrzymałością na rozciąganie (to jest wysoką elastyczność). Jednak osadzana galwanicznie folia miedziana o powierzchni o niskiej chropowatości z dziesięciopunktową średnią chropowatością Rz 0,1 µm lub większą i 2,0 µm lub mniejszą wykazuje trudności z regulowaniem jej wytrzymałości na rozciąganie po wyżarzeniu, a więc osiągnięcie zarówno jej gładkości, jak i elastyczności nie jest obecnie łatwe.

Twórcy niniejszego wynalazku stwierdzili, że wyższy udział zajmowany przez długie w pionie kolumnowe kryształy rozciągające się wzdłużnie w kierunku grubości folii (w dalszej części określane jako kryształy długie w pionie), jak określono w analizie przekroju metodą dyfrakcji wstecznie rozproszonych elektronów (EBSD), może zapewnić folię miedzianą osadzaną elektrolitycznie mającą wysoką gładkość podawaną przez dziesięciopunktową średnią chropowatość Rz 0,1 µm lub większą i 2,0 µm lub mniejszą, a jednocześnie wykazującą wysoką elastyczność (szczególnie wysoką elastyczność po wyżarzeniu w 180°C przez 1 godzinę), przydatną na elastyczne podłoże.

W związku z tym, celem niniejszego wynalazku jest dostarczenie osadzanej elektrolitycznie folii miedzianej o wysokiej gładkości i jednocześnie wykazującej wysoką elastyczność (w szczególności

wysoką elastyczność po wyżarzaniu w 180°C przez 1 godzinę), odpowiednią do stosowania na elastyczne podłoże.

Według jednego aspektu niniejszego wynalazku, dostarcza się osadzaną elektrolitycznie folię miedzianą z dziesięciopunktową średnią chropowatością Rz 0,1 μm lub większą i 2,0 μm lub mniejszą na co najmniej jednej powierzchni, przy czym w analizie przekroju metodą dyfrakcji wstecznie rozproszonych elektronów (EBSD) udział powierzchni zajmowanej przez ziarna kryształów miedzi spełniające wszystkie z następujących warunków:

- i) orientację (101);
- ii) współczynnik kształtu 0,500 lub mniejsze;
- iii) $\text{Isin } \theta$ 0,001 lub większy i 0,707 lub mniejszy, gdzie θ ($^\circ$) jest kątem pomiędzy linią normalną powierzchni elektrody osadzonej elektrolitycznie folii miedzianej a główną osią ziarna kryształu miedzi; oraz
- iv) wówczas, gdy kryształ jest aproksymowany eliptycznie, długość malej osi 0,38 μm lub mniejszą, w stosunku do obszaru pola obserwacji zajmowanego przez ziarna kryształów miedzi, wynosi 63% lub więcej.

Według innego aspektu niniejszego wynalazku, dostarcza się elastyczne podłoże, zawierające osadzaną elektrolitycznie folię miedzianą.

KRÓTKI OPIS RYSUNKÓW

Na Figurze 1 przedstawiono wykres pokazujący zależność między udziałem kryształów długich w pionie a wytrzymałością na rozciąganie po ogrzaniu w osadzanych elektrolitycznie foliach miedzianych otrzymanych w Przykładach 1 do 11.

Na Figurze 2 przedstawiono przekrojowe obrazy EBSD (mapa IQ+IPF (w kierunku ND) osadzanych elektrolitycznie folii miedzianych otrzymanych w Przykładach 1 do 11.

OPIS PRZYKŁADÓW WYKONANIA

Definicje

„Powierzchnia elektrody” osadzonej elektrolitycznie folii miedzianej odnosi się w niniejszym opisie do powierzchni, która stykała się z katodą podczas wytwarzania osadzonej elektrolitycznie folii miedzianej. „Powierzchnia osadzania” osadzonej elektrolitycznie folii miedzianej odnosi się w niniejszym opisie do powierzchni, na której osadzona jest miedź osadzana elektrolitycznie, to znaczy do powierzchni, która nie stykała się z katodą podczas wytwarzania osadzonej elektrolitycznie folii miedzianej.

Osadzana elektrolitycznie folia miedziana

Folia miedziana według niniejszego wynalazku jest osadzaną elektrolitycznie folią miedzianą. Ta osadzana elektrolitycznie folia miedziana ma dziesięciopunktową średnią chropowatość Rz wynoszącą 0,1 μm lub większą i 2,0 μm lub mniejszą na co najmniej jednej powierzchni. W analizie przekroju prowadzonej za pomocą dyfrakcji wstecznie rozproszonych elektronów (EBSD), osadzana elektrolitycznie folia miedziana ma udział obszaru zajmowanego przez ziarna kryształów miedzi spełniające wszystkie poniższe warunki w stosunku do obszaru pola obserwacji zajmowanego przez ziarna kryształów miedzi wynoszący 63% lub więcej, przy czym warunki są następujące: i) orientacja (101); ii) współczynnik kształtu 0,500 lub mniej; iii) $\text{Isin } \theta$ 0,001 lub większy i 0,707 lub mniejszy, gdzie θ ($^\circ$) jest kątem pomiędzy linią normalną powierzchni elektrody osadzonej elektrolitycznie folii miedzianej a główną osią ziarna kryształu miedzi; i iv) wówczas, gdy kryształ jest aproksymowany eliptycznie, długości osi malej wynosi 0,38 μm lub mniej. Jak wskazano powyżej, większa część zajmowana przez kryształy kolumnowe długie w pionie rozciągające się wzdłużnie w kierunku grubości folii (zwane dalej kryształami długimi w pionie), jak określono w analizie przekroju metodą dyfrakcji wstecznie rozproszonych elektronów (EBSD), może zapewnić osadzanie elektrolityczne folii miedzianej mającej wysoką gładkość podawaną przez dziesięciopunktową średnią chropowatość Rz 0,1 μm lub większą i 2,0 μm lub mniejszą, a jednocześnie wykazującej wysoką elastyczność (w szczególności wysoką elastyczność po wyżarzaniu w 180°C przez 1 godzinę), przydatnej na elastyczne podłoże.

Jak opisano powyżej, mimo że folia miedziana typowo charakteryzuje się taką cechą, że wyżarzanie skutkuje zmniejszoną wytrzymałością na rozciąganie i zwiększoną elastycznością, osadzana elektrolitycznie folia miedziana ma zwykle stosunkowo wyższą wytrzymałość na rozciąganie, to znaczy mniejszą elastyczność, niż walcowana folia miedziana po wyżarzaniu (na przykład 180°C przez 1 godzinę). A zatem pożądana jest osadzana elektrolitycznie folia miedziana, która po wyżarzaniu charakteryzuje się istotnie niską wytrzymałością na rozciąganie (to jest wysoką elastycznością). Jednak osadzana elektrolitycznie folia miedziana mająca powierzchnię o niskiej chropowatości z dziesięciopunktową średnią

chropowatością Rz 0,1 μm lub większą i 2,0 μm lub mniejszą wykazuje trudności z regulowaniem wytrzymałości na rozciąganie po wyżarzaniu, a osiągnięcie zarówno jej gładkości, jak i elastyczności nie jest obecnie łatwe. Z tego punktu widzenia, osadzana elektrolitycznie folia miedziana według niniejszego wynalazku może dogodnie zapewnić zarówno gładkość, jak i elastyczność.

Osadzana elektrolitycznie folia miedziana ma dziesięciopunktową średnią chropowatość Rz, na co najmniej jednej powierzchni, korzystnie 0,1 μm lub większą i 2,0 μm lub mniejszą, korzystnie 0,3 μm lub większą i 2,0 μm lub mniejszą, jeszcze korzystnie 0,3 μm lub większą i 1,8 μm lub mniejszą, szczególnie korzystnie 0,6 μm lub większą i 1,5 μm lub mniejszą, a najkorzystnie 0,6 μm lub większą i 1,2 μm lub mniejszą. Taka osadzana elektrolitycznie folia miedziana, mająca powierzchnię o małej chropowatości, jest korzystna z punktu widzenia mniejszej liczby punktów początku pęknięć. „Dziesięciopunktową średnią chropowatość Rz” jest w niniejszym opisie mierzona zgodnie z normą JIS-B0601:1982 i odpowiada Rz_{jis} w JIS-B0601:2001.

Osadzana elektrolitycznie folia miedziana ma również korzystnie dziesięciopunktową średnią chropowatość Rz w powyższym zakresie na obu powierzchniach. Oznacza to, że osadzana elektrolitycznie folia miedziana ma dziesięciopunktową średnią chropowatość Rz na obu powierzchniach korzystnie 0,1 μm lub większą i 2,0 μm lub mniejszą, korzystnie 0,3 μm lub większą i 2,0 μm lub mniejszą, jeszcze korzystnie 0,3 μm lub większą i 1,8 μm lub mniejszą, szczególnie korzystnie 0,6 μm lub większą i 1,5 μm lub mniejszą, a najkorzystnie 0,6 μm lub większą i 1,2 μm lub mniejszą. Taka osadzana elektrolitycznie folia miedziana, mająca powierzchnię o małej chropowatości na obu powierzchniach, jest korzystna z punktu widzenia mniejszej liczby punktów początku pęknięć.

Osadzana elektrolitycznie folia miedziana w stanie niewyżarzonym ma wytrzymałość na rozciąganie korzystnie 549,2 MPa lub większą i mniejszą niż 637,4 MPa, korzystnie 559,0 MPa lub większą i 627,6 MPa lub mniejszą, jeszcze korzystnie 578,6 MPa lub większą i 627,6 MPa lub mniejszą, a najkorzystnie 588,4 MPa lub większą i 627,6 MPa lub mniejszą. Osadzana elektrolitycznie folia miedziana po wyżarzaniu w temperaturze 180°C przez 1 godzinę ma wytrzymałość na rozciąganie korzystnie 147,1 MPa lub większą i mniejszą niż 245,2 MPa, korzystnie 147,1 MPa lub większą i 240,3 MPa lub mniejszą, ponadto korzystnie 156,9 MPa lub większą i 240,3 MPa lub mniejszą, a szczególnie korzystnie 156,9 MPa lub większą i 235,4 MPa lub mniejszą. W powyższym zakresie, osadzana elektrolitycznie folia miedziana może wykazywać wysoką elastyczność odpowiednią dla elastycznego podłoża, gdy historia termiczna jest realizowana przez wyżarzanie (na przykład 180°C przez 1 godzinę). Zarówno wytrzymałość na rozciąganie w stanie niewyżarzonym, jak i wytrzymałość na rozciąganie po wyżarzaniu mierzy się zgodnie z IPC-TM-650 w temperaturze pokojowej (na przykład 25°C).

Duża część osadzonej elektrolitycznie folii miedzianej według niniejszego wynalazku jest zajęta przez kryształy kolumnowe długie w pionie rozciągające się wzdłużnie w kierunku grubości folii (w dalszej części określane jako kryształy długie w pionie), jak oceniono dla jej przekroju. Ta drobna struktura bogata w kryształy długie w pionie przyczynia się zarówno do wysokiej gładkości przy dziesięciopunktowej średniej chropowatości Rz 0,1 μm lub większej i 2,0 μm lub mniejszej, jak i wysokiej elastyczności (w szczególności wysokiej elastyczności po wyżarzaniu w temperaturze 180°C przez 1 godzinę) odpowiedniej do stosowania na elastyczne podłoża. Kryształy długie w pionie są określane jako spełniające poniższe warunki, gdy przekrój poprzeczny osadzonej elektrolitycznie folii miedzianej jest analizowany za pomocą dyfrakcji wstecznie rozproszonych elektronów (EBSD). Warunki te są następujące:

- i) orientacja (101);
- ii) współczynnik kształtu 0,500 lub mniejszy;
- iii) $I_{\sin \theta} 0,001$ lub większy i 0,707 lub mniejszy, gdzie θ (°) jest kątem pomiędzy linią normalną powierzchni elektrody osadzonej elektrolitycznie folii miedzianej a główną osią ziarna kryształu miedzi; oraz
- iv) gdy kryształ jest aproksymowany eliptycznie, długość osi mniejszej 0,38 μm lub mniejsza.

W szczególności, w analizie przekroju metodą EBSD, osadzana elektrolitycznie folia miedziana według niniejszego wynalazku wykazuje udział powierzchni zajmowanej przez ziarna kryształów miedzi spełniające wszystkie powyższe warunki i) do iv) (to znaczy udział kryształów długich w pionie), względem obszaru pola obserwacji (na przykład szerokości 10 μm x wysokości 28 μm) zajmowanego przez ziarna kryształów miedzi, 63% lub większy, korzystnie 63% lub większy i 90% lub mniejszy, dalej korzystnie 63% lub większy i 85% lub mniejszy, szczególnie korzystnie 63% lub większy i 80% lub mniejszy, a najkorzystnie 63% lub większy i 75% lub mniejszy. W powyższym zakresie osiągnięto zarówno wysoką gładkość przy dziesięciopunktowej średniej chropowatości Rz 0,1 μm lub większej i 2,0 μm lub mniejszej, jak i wysoką elastyczność (w szczególności wysoką elastyczność po wyżarzaniu w 180°C

przez 1 godzinę) przydatną na elastyczne podłoże. W niniejszym opisie pole obserwacji EBSD określa prostokątny obszar o szerokości x wysokości spełniających warunek przedstawiony w Tabeli 1.

Tabela 1

Pole obserwacji EBSD	Zgodność z folią miedzaną	Określona wielkość
Szerokość	Długość w kierunku grubości folii miedzianej	Odległość od E_0 do E_1 w kierunku grubości folii miedzianej (E_1-E_0) gdzie: E_0 jest końcem pola w pozycji $3\text{ }\mu\text{m}$ od powierzchni elektrody folii miedzianej w kierunku grubości; a E_1 jest przeciwnym końcem pola najbliższym powierzchni osadzania folii miedzianej, gdy największy zakres pola obserwacji pełnego kryształów miedzi jest zawarty w jednym polu
Wysokość	Długość w kierunku powierzchni folii miedzianej	$28\text{ }\mu\text{m}$ w kierunku powierzchni folii miedzianej

Przy określaniu szerokości w polu obserwacji EBSD, położenie $3\text{ }\mu\text{m}$ od powierzchni elektrody folii miedzianej w kierunku grubości jest określone jako pozycja odniesienia P_0 (tj. obszar w odległości $3\text{ }\mu\text{m}$ od powierzchni elektrody folii miedzianej w kierunku grubości jest wykluczony z pola). Jest tak dlatego, że takie wyłączenie obszaru warstwy powierzchniowej po stronie, w której ziarna kryształów miedzi stają się stosunkowo lub nadmiernie drobne pod wpływem katody (w szczególności jej struktury) zastosowanej podczas wytwarzania osadzonej elektrolitycznie folii miedzianej, zapewnia pole obserwacji EBSD bardziej reprezentatywnie odzwierciedlające główny składnik w kierunku grubości folii miedzianej.

Analizę EBSD można prowadzić przez poddanie osadzonej elektrolitycznie folii miedzianej procesowi polerowania przekroju poprzecznego (CP) w celu utworzenia wypolerowanego przekroju oraz przez analizę EBSD wypolerowanego przekroju w polu obserwacji o szerokości x wysokości pokazanych w Tabeli 1 przy użyciu aparatu EBSD (SUPRA55VP, wyprodukowanego przez Carl Zeiss Co., Ltd.) w warunkach SEM Vacc. = 20 kV, Apt. = $60\text{ }\mu\text{m}$, tryb H.C., nachylenie = 70° i faza skanowania = Cu.

Udział kryształów długich w pionie można określić na podstawie obrazu EBSD w następujących krokach.

– Wyodrębnianie pierwotne na podstawie warunku i):

Obraz EBSD w polu obserwacji jest analizowany za pomocą oprogramowania do analizy EBSD (OIM Analysis 7, dostępnego z TSL solutions K. K.) w celu wyodrębnienia kryształów zorientowanych w $(h, k, l) = (1, 0, 1)$ (patrz szczegółowe warunki ustawienia w Przykładach poniżej). Procedura ta wyodrębnia region ziaren krystalicznych spełniający powyższy warunek i).

– Wyodrębnianie wtórne na podstawie warunków ii), iii) i iv):

Dalej wyodrębnia się na podstawie danych uzyskanych z wyodrębniania pierwotnego kryształ spełniający wszystkie warunki: współczynnik kształtu 0,500 lub mniejszy; gradient wielkiej osi $|\sin \theta|$ 0,001 lub większy i 0,707 lub mniejszy; a gdy ziarno krystaliczne jest aproksymowane eliptycznie, długość osi małej $0,38\text{ }\mu\text{m}$ lub mniejsza (patrz szczegółowe warunki ustalania w Przykładach poniżej). Zsumowaną powierzchnię (μm^2) powyższych kryształów otrzymuje się jako powierzchnię ziaren krystalicznych długich w pionie. Procedura ta wyodrębnia region ziarna krystalicznego spełniający powyższe warunki ii), iii) i iv).

– Obliczanie udziału kryształów długich w pionie:

Wykorzystując powierzchnię S_{vc} (μm^2) ziaren krystalicznych długich w pionie otrzymanych w wyodrębnianiu wtórnym i powierzchnię S_{oa} (μm^2) pola obserwacji, udział zajmowany przez ziarna krystaliczne długie w pionie względem powierzchni zajmowanej przez ziarna krystaliczne miedzi obliczono ze wzoru $100 \times S_{vc}/S_{oa}$, podając jako udział kryształów długich w pionie (%) (patrz warunki ustalania w Przykładach poniżej).

Grubość osadzanej elektrolitycznie folii miedzianej nie jest szczególnie ograniczona, ale korzystnie wynosi 5 μm lub więcej i 35 μm lub mniej, korzystniej 7 μm lub więcej i 35 μm lub mniej, jeszcze korzystniej 9 μm lub więcej i 18 μm lub mniej, a szczególnie korzystnie 12 μm lub więcej i 18 μm lub mniej.

Osadzana elektrolitycznie folia miedziana jest korzystnie poddawana obróbce powierzchniowej na jednej powierzchni lub na obu powierzchniach. Ta obróbka powierzchniowa może być tą powszechnie wykonywaną w przypadku folii miedzianych osadzanych elektrolitycznie. Korzystne przykłady obróbki powierzchniowej obejmują obróbkę chropowatości, obróbkę antykorozyjną (na przykład obróbkę galwaniczną cynkowaniem i obróbkę galwaniczną stopem cynku, taką jak obróbka galwaniczna stopem cynk-nikiel) oraz obróbkę silanowym środkiem sprzęgającym. Osadzana elektrolitycznie folia miedziana może być dostarczana w postaci folii miedzianej przymocowanej do nośnika.

Sposób wytwarzania

Osadzana elektrolitycznie folia miedziana według niniejszego wynalazku może być wytwarzana przy użyciu elektrolitu miedziowego (roztwór wodny) o stężeniu miedzi (Cu), stężeniu kwasu siarkowego (H_2SO_4) i stężeniu chloru (Cl) przedstawionym w Tabeli 2, oraz przez utrzymywanie temperatury kąpieli (temperatury roztworu wodnego) na wartości wskazanej w Tabeli 2, dla przeprowadzenia osadzania elektrolitycznego przy gęstości prądu podanej w Tabeli 2. To jest, spełnienie tych warunków składu elektrolitu miedziowego, temperatury kąpieli i gęstości prądu może prowadzić do struktury przekroju z udziałem kryształów długich w pionie 63% lub większym. Dzięki temu możliwe jest wytwarzanie osadzanej elektrolitycznie folii miedzianej mającej wysoką gładkość podawaną przez dziesięciopunktową średnią chropowatość Rz 0,1 μm lub większą oraz 2,0 μm lub mniejszą na osadzanej powierzchni (lub zarówno na osadzanej powierzchni jak i na powierzchni elektrody) i jednocześnie wykazującą wysoką elastyczność (w szczególności wysoką elastyczność po wyżarzaniu w 180°C przez 1 godzinę) przydatną na elastyczne podłoże. Jak pokazano w Tabeli 2, elektrolit miedziowy stosowany w tym sposobie wytwarzania jest korzystnie elektrolitem wolnym od chloru, zawierającym możliwie najmniej chloru.

Tabela 2

	Skład roztworu wodnego (elektrolitu miedziowego)			Temperatura kąpieli	Gęstość prądu
	Stężenie miedzi	Stężenie kwasu siarkowego	Stężenie chloru		
Korzystny zakres	30 g/l lub wyższe 50 g/l lub niższe	150 g/l lub wyższe 210 g/l lub niższe	0m g/l lub wyższe 5m g/l lub niższe	31 °C lub wyższa niższa niż 33 °C	35 A/dm ² lub wyższe 45 A/dm ² lub niższe
Korzystniejszy zakres	35 g/l lub wyższe 50 g/l lub niższe	155 g/l lub wyższe 210 g/l lub niższe	0m g/l lub wyższe 5m g/l lub niższe	31 °C lub wyższe niższa niż 33 °C	37,5 A/dm ² lub wyższe 45 A/dm ² lub niższe
Jeszcze korzystniejszy zakres	40 g/l lub wyższe 50 g/l lub niższe	160 g/l lub wyższe 210 g/l lub niższe	0m g/l lub wyższe 5m g/l lub niższe	31 °C lub wyższe niższa niż 33 °C	40 A/dm ² lub wyższe 45 A/dm ² lub niższe

PRZYKŁADY

Niniejszy wynalazek zostanie opisany bardziej szczegółowo za pomocą zamieszczonych poniżej przykładów.

Przykłady 1 do 11

(1) Wytwarzanie osadzonej elektrolitycznie folii miedzianej

Jako elektrolit miedziowy zastosowano roztwór kwasu siarkowego z kwaśnym siarczanem miedzi (bez dodatku chloru) o składzie przedstawionym w Tabeli 4. Jako katodę zastosowano elektrodę w kształcie płytki (chropowatość powierzchni $R_a = 0,19 \mu\text{m}$ zgodnie z JIS-B0601:1982) wykonaną z tytanu, a jako anodę zastosowano DSA (anodę stabilną wymiarowo). Osadzanie elektrolityczne prowadzono w temperaturze kąpieli i przy gęstości prądu przedstawionej w Tabeli 4, otrzymując osadzaną elektrolitycznie folię miedzianą o grubości $18 \mu\text{m}$.

(2) Ocena osadzonej elektrolitycznie folii miedzianej

Na otrzymanej osadzonej elektrolitycznie folii miedzianej wykonano pomiar dziesięciopunktowej średniej chropowatości R_z , analizę przekroju metodą EBSD oraz pomiar wytrzymałości na rozciąganie.

<Pomiar dziesięciopunktowej średniej chropowatości R_z >

Dziesięciopunktową średnią chropowatość R_z (odpowiadającą R_{zjs} w JIS-B0601:2001) na osadzonej powierzchni osadzonej elektrolitycznie folii miedzianej zmierzono za pomocą przyrządu do pomiaru chropowatości powierzchni (Surfcorder SE-30H, wyprodukowany przez Kosaka Laboratory Ltd.) w zgodnie z JIS-B0601:1982 w warunkach λ_c : $0,8 \mu\text{m}$, długość odniesienia: $0,8 \text{ mm}$ i prędkość posuwu: $0,1 \text{ mm/s}$. Tabela 4 przedstawia wyniki.

<Proporcja kryształów długich w pionie i analiza EBSD przekroju>

Cztery próbki osadzonej elektrolitycznie folii miedzianej nałożono na siebie w celu laminowania klejem (LOCTITE®, wyprodukowany przez Henkel Japan Ltd.), a następnie na powierzchnię próbki nałożono żywicę utwardzaną promieniowaniem ultrafioletowym jako warstwę ochronną. Próbka została w całości pokryta węglem, a następnie poddana obróbce na przekroju szeroką wiązką jonów argonu (CROSS SECTION POLISHER® (CP), wyprodukowany przez JEOL Ltd.) (napięcie przyspieszające: 5 kV) przez 3 godziny dla uzyskania polerowanego przekroju do pomiaru EBSD. Przy obserwacji EBSD wykonano powłokę węglową (1 warstwa poniżej 1 millicala). Polerowany przekrój poddano analizie EBSD za pomocą aparatu EBSD (aparat FE-SEM (SUPRA55VP, wyprodukowany przez Carl Zeiss Co., Ltd.) wyposażonego w przyrząd pomiarowy EBSD (Pegasus, wyprodukowany przez AMETEK, Inc.)) w warunkach SEM Vacc. = 20 kV , Apt. = $60 \mu\text{m}$, tryb H.C., nachylenie = 70° i faza skanowania = Cu. Pole obserwacji w EBSD ustawiono na szerokość $10 \mu\text{m}$ x wysokość $28 \mu\text{m}$ (zgodnie z powyższymi warunkami przedstawionymi w Tabeli 1). Na obrazie EBSD w polu obserwacji obszar zajęty przez ziarna krystaliczne miedzi spełniające wszystkie poniższe warunki (zwany dalej obszarem ziaren krystalicznych długich w pionie) został określony przez poniższe wyodrębnianie pierwotne i wtórne. Warunki te są następujące:

- i) orientacja (101);
- ii) współczynnik kształtu 0,500 lub mniejszy;
- iii) $\text{Isin } \theta \geq 0,001$ lub większy i $0,707$ lub mniejszy, gdzie θ ($^\circ$) jest kątem pomiędzy linią normalną powierzchni elektrody osadzonej elektrolitycznie folii miedzianej a główną osią ziarna kryształu miedzi; oraz
- iv) wówczas, gdy kryształ jest aproksymowany eliptycznie, długość osi mniejszej $0,38 \mu\text{m}$ lub mniejsza.

– Wyodrębnianie pierwotne na podstawie warunku i)

Obraz EBSD w polu obserwacji jest analizowany przy użyciu oprogramowania do analizy EBSD (OIM Analysis 7, dostępne z TSL solutions K. K.) w celu wyodrębnienia kryształów o orientacji $(hkl) = (101)$. Szczegółowa procedura była następująca. Na ekranie OIM Analysis 7 wybrano [All data], [Property], [Crystal Orientation] i $[(h,k,l)=(1,0,1)]$. Następnie wartość [Deviation] ustawiono na mniej niż 60, $(h,k,l)=(1,0,1)$ wybrano w [Crystal Deviation], a następnie wartość [Derivation] ustawiono na mniej niż 12, dla wyodrębnienia [Grain data], to znaczy danych ziaren. W tym czasie warunki ustawień OIM Analysis 7 były następujące.

PCO [Copper, 0,000, 45,000, 90,000] < 60

AND PCD [Copper, 1, 0, 1, 0, 0, 1] < 12

– Wyodrębnianie wtórne na podstawie warunków ii), iii) i iv)

Dalej wyodrębniono na podstawie danych uzyskanych powyżej kryształy spełniające wszystkie warunki: współczynnika kształtu 0,500 lub mniejszego; gradientu wielkiej osi $\text{Isin } \theta \geq 0,001$ lub większego i $0,707$ lub mniejszego; a gdy ziarno kryształu jest aproksymowane eliptycznie, długości osi małej

0,38 μm lub mniejszej. Zsumowaną powierzchnię (μm^2) powyższych kryształów otrzymano jako powierzchnię ziaren krystalicznych długich w pionie. To jest, warunki ustawienia OIM Analysis 7 przedstawiono w Tabeli 3.

Tabela 3

Współczynnik kształtu	Współczynnik kształtu elipsy dopasowanej do ziarna	$\leq 0,5$
Gradient osi wielkiej $\text{lsin } \theta$ *	Orientacja (względem poziomu) osi wielkiej elipsy dopasowanej do ziarna w stopniach	$\leq 0,707$
Oś mała elipsy	Długość osi małej elipsy dopasowanej do ziarna w mikronach	$\leq 0,38$

* $\theta \leq 45$ i $\theta \geq 135$

- Obliczanie udziału kryształów długich w pionie:

Stosując powierzchnię S_{VC} (μm^2) ziaren krystalicznych długich w pionie uzyskaną w wyodrębnieniu pierwotnym i wtórnym oraz powierzchnię S_{OA} (μm^2) pola obserwacji, udział zajmowany przez ziarna krystaliczne długie w pionie w stosunku do powierzchni zajmowanej przez ziarna krystaliczne miedzi obliczono ze wzoru $100 \times S_{VC}/S_{OA}$, podając jako udział kryształów długich w pionie (%). Tabela 4 przedstawia wyniki.

<Pomiar początkowej wytrzymałości na rozciąganie>

Próbkę osadzonej elektrolitycznie folii miedzianej bez wyżarzania pocięto do rozmiaru 10 mm x 100 mm w celu uzyskania próbki. Próbkę tę ustawiono w aparacie pomiarowym (AGI-1KNM1, wyprodukowany przez SHIMADZU CORPORATION) dla pomiaru pierwotnej wytrzymałości na rozciąganie w temperaturze pokojowej (około 25°C) zgodnie z IPC-TM-650 w warunkach prędkości rozciągania: 50 mm/min i pełnoskalowej siły testowej: 50 N. Tabela 4 przedstawia wyniki.

<Pomiar wytrzymałości na rozciąganie po ogrzaniu>

Próbkę osadzonej elektrolitycznie folii miedzianej po wyżarzaniu w 180°C przez 1 godzinę pocięto do rozmiaru 10 mm x 100 mm w celu uzyskania próbki. Wytrzymałość na rozciąganie tej próbki zmierzono w tych samych warunkach, jak przy pomiarze początkowej wytrzymałości na rozciąganie, dla zmierzenia wytrzymałości na rozciąganie po ogrzaniu. Tabela 4 przedstawia wyniki.

Tabela 4

	Warunki wytwarzania				Osadzana elektrolitycznie folia miedziana			
	Skład elektrolitu miedziowego (bez dodatku chloru)		Temperatura kąpieli (°C)	Gęstość prądu (A/dm ²)	Rz (μm)	Analiza EBSD przekroju	Wytrzymałość na rozciąganie	
	Stężenie miedzi (g/l)	Stężenie kwasu siarkowego (g/l)				proporcja kryształów długich w pionie (%)	Stan początkowy (MPa)	Po ogrzewaniu (MPa)
Przykład 1	40	160	31	40	0,79	70,8	577,6	219,7
Przykład 2	50	160	31	45	1,23	72,0	598,2	236,3
Przykład 3	50	210	31	45	1,07	63,3	620,8	208,9
Przykład 4*	40	110	39	35	2,31	5,0	415,8	330,5
Przykład 5*	40	160	35	40	1,56	34,5	445,2	311,9
Przykład 6*	50	210	35	45	1,68	34,6	556,0	273,6
Przykład 7*	50	210	50	45	0,48	1,7	759,0	293,2
Przykład 8*	50	210	43	45	0,55	52,8	557,0	286,4
Przykład 9*	50	210	33	45	1,13	54,5	507,0	276,5
Przykład 10*	30	110	47	45	2,04	59,5	464,8	319,7
Przykład 11*	30	110	35	35	1,98	62,6	456,0	282,4

Symbol * oznacza przykład porównawczy.

Zastrzeżenia patentowe

- Osadzana elektrolitycznie folia miedziana mająca na co najmniej jednej powierzchni dziesięciopunktową średnią chropowatość Rz 0,1 μm lub większą i 2,0 μm lub mniejszą, dla której w analizie przekroju metodą dyfrakcji wstecznie rozproszonych elektronów (EBSD), udział powierzchni zajmowanej przez ziarna krystaliczne miedzi spełniające wszystkie spośród następujących warunków:
 - orientacja (101);
 - współczynnik kształtu 0,500 lub mniejszy;

- iii) $\sin \theta$ 0,001 lub większy i 0,707 lub mniejszy, gdzie θ ($^\circ$) jest kątem pomiędzy linią normalną powierzchni elektrody osadzonej elektrolitycznie folii miedzianej a główną osią ziarna kryształu miedzi; oraz
- iv) wówczas, gdy kryształ jest aproksymowany eliptycznie, długość osi małej 0,38 μm lub mniejsza, względem obszaru pola obserwacji zajmowanego przez ziarna krystaliczne miedzi wynosi 63% lub więcej.
2. Osadzana elektrolitycznie folia miedziana według zastrz. 1, która to osadzana elektrolitycznie folia miedziana ma dziesięciopunktową średnią chropowatość Rz 0,1 μm lub większą i 2,0 μm lub mniejszą na obu powierzchniach.
 3. Osadzana elektrolitycznie folia miedziana według zastrz. 1 albo 2, która to osadzana elektrolitycznie folia miedziana, po wyżarzaniu w 180°C przez 1 godzinę, ma wytrzymałość na rozciąganie mierzoną zgodnie z IPC-TM-650 147,1 MPa lub większą i mniejszą niż 245,2 MPa.
 4. Osadzana elektrolitycznie folia miedziana według któregośkolwiek spośród zastrz. od 1 do 3, w której w niewyżarzonym stanie początkowym osadzana elektrolitycznie folia miedziana ma wytrzymałość na rozciąganie mierzoną zgodnie z IPC-TM-650 549,2 MPa lub większą i mniejszą niż 637,4 MPa.
 5. Elastyczne podłoże, zawierające osadzoną elektrolitycznie folię miedzianą jak określona w którymkolwiek spośród zastrz. od 1 do 4.

Rysunki

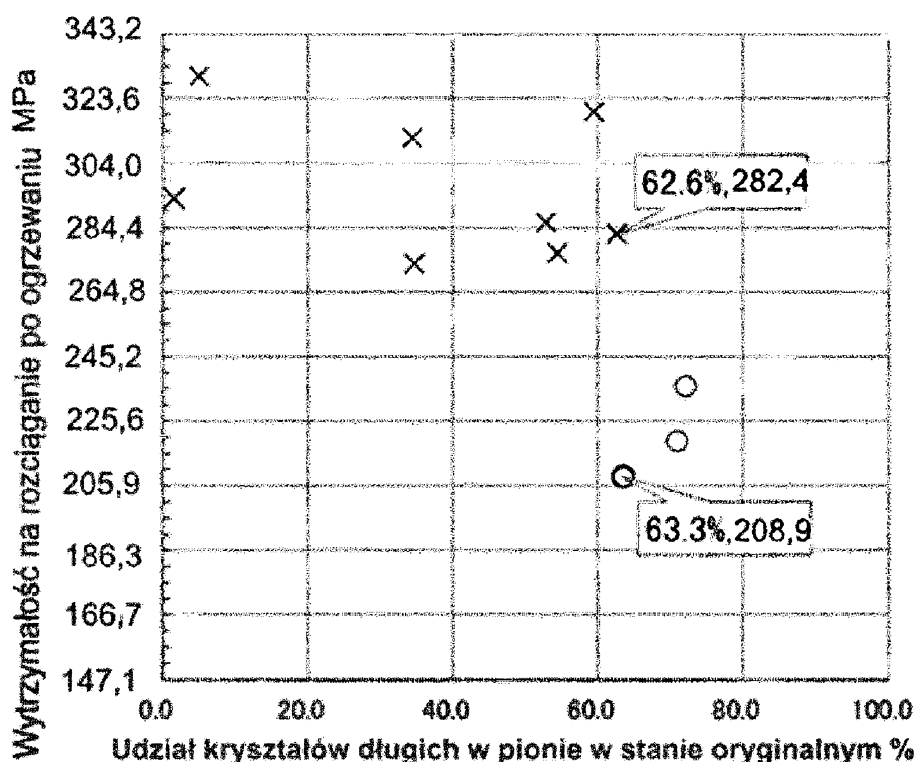


FIG. 1

	Ex.7*	Ex.4*	Ex.5*	Ex.6*	Ex.8*	Ex.9*	Ex.10*	Ex.11
TSAH	293,2	330,5	311,9	273,6	286,4	276,5	319,7	282,4
POVLC	1.7%	5.0%	34.5%	34.6%	52.8%	54.5%	59.5%	62.6%
EBSD								
IQ+IPF (ND)								

	Ex.3	Ex.1	Ex.2
TSAH	208,9	219,7	236,3
POVLC	63.3%	70.8%	72.0%
EBSD			
IQ+IPF (ND)			

TSAH: Wytrzymałość na rozciąganie po ogrzewaniu
POVLC: Proporcja kryształów długich w pionie
Symbol * oznacza przykład porównawczy.
Jednostką wytrzymałości na rozciąganie po
ogrzewaniu jest MPa

FIG. 2