



(10) 申请公布号 CN 115461495 A

(43) 申请公布日 2022.12.09

(21) 申请号 202080100179.1

(22) 申请日 2020.07.16

(30) 优先权数据

2020-078603 2020.04.27 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2022.10.25

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2020/027739 2020.07.16

(87) PCT国际申请的公布数据

W02021/220524 JA 2021.11.04

(71) 申请人 纳美仕有限公司

地址 日本新潟县

(72) 发明人 佐藤牧子 寺木慎

(74) 专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司 11322

专利代理师 龙淳 吕秀平

(51) Int.Cl.

G23C 22/63 (2006.01)

G25D 5/34 (2006.01)

G25D 7/06 (2006.01)

H05K 1/09 (2006.01)

权利要求书4页 说明书16页 附图2页

(54) 发明名称

复合铜部件

(57) 摘要

本发明的目的在于提供新型的复合铜部件。具体而言提供一种复合铜部件,其为在铜部件的至少一部分的表面之上形成有含有铜氧化物的层的复合铜部件,上述铜部件的至少一部分的表面的Rz为0.20 μm以上0.70 μm以下。

1. 一种复合铜部件,其特征在于:
其为在铜部件的至少一部分的表面之上形成有含有铜氧化物的层的复合铜部件,
所述铜部件的至少一部分的表面的Rz为0.20 μm 以上0.70 μm 以下。
2. 如权利要求1所述的复合铜部件,其特征在于:
在所述含有铜氧化物的层的内部包含:
铜腐蚀抑制剂;
所述铜腐蚀抑制剂与铜原子、铜离子、氢氧化铜或氧化铜的结合体分子;或者
铜腐蚀抑制剂所含的原子。
3. 如权利要求2所述的复合铜部件,其特征在于:
通过在含有所述铜腐蚀抑制剂且pH为11.5~14的氧化剂水溶液中浸渍铜部件,在所述
铜部件的至少一部分的表面之上形成含有铜氧化物的层。
4. 如权利要求2或3所述的复合铜部件,其特征在于:
所述铜腐蚀抑制剂具有与铜原子、铜离子、氢氧化铜或氧化铜结合的一OH基、醚基(一
O—)或N原子。
5. 如权利要求2或3所述的复合铜部件,其特征在于:
所述铜腐蚀抑制剂具有硅烷醇基、环氧基、缩水甘油基、三唑环或噻唑环。
6. 如权利要求2或3所述的复合铜部件,其特征在于:
所述铜腐蚀抑制剂为无机系阻化剂或有机系阻化剂。
7. 如权利要求6所述的复合铜部件,其特征在于:
所述有机系阻化剂选自聚环氧醚;聚缩水甘油醚;水溶性硅烷偶联剂;以及喹啉、胺、酰胺、
四唑和它们的盐。
8. 如权利要求7所述的复合铜部件,其特征在于:
所述聚缩水甘油醚选自甘油聚缩水甘油醚、三羟甲基丙烷聚缩水甘油醚、季戊四醇聚
缩水甘油醚、聚甘油聚缩水甘油醚、山梨糖醇聚缩水甘油醚和它们的盐。
9. 如权利要求7所述的复合铜部件,其特征在于:
所述水溶性硅烷偶联剂具有乙烯基、环氧基、苯乙烯基、甲基丙烯酸基、丙烯酸基、氨基、
异氰脲酸酯基、脲基、巯基或琥珀酸酐官能团。
10. 如权利要求7或9所述的复合铜部件,其特征在于:
所述水溶性硅烷偶联剂选自:
乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷;
3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、3-巯基丙
基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷、2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基
硅烷;
对苯乙烯基三甲氧基硅烷;
3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、
3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷;
3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷;
N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙
基三甲氧基硅烷、N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-氨基丙基三甲氧基

硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-三乙氧基硅烷基-N-(1,3-二甲基-亚丁基)丙胺、N-苯基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-(乙烯基苄基)-2-氨基乙基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷;

三(三甲氧基硅烷基丙基)异氰脲酸酯;

3-脲基丙基三烷氧基硅烷;

3-巯基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-巯基丙基三甲氧基硅烷;

3-三甲氧基硅烷基丙基琥珀酸酐;

它们的水解物;和

它们的盐。

11. 如权利要求6所述的复合铜部件,其特征在于:

所述无机系阻化剂选自聚磷酸盐、膦酸盐、正磷酸盐、硅酸盐、偏硅酸盐、铬酸盐、亚硝酸盐、钼酸盐和铁或铁离子。

12. 如权利要求11所述的复合铜部件,其特征在于:

所述硅酸盐和所述偏硅酸盐为硅酸钠。

13. 如权利要求6所述的复合铜部件,其特征在于:

所述有机系阻化剂选自苯并三唑(BTA)及其衍生物;二硫代氨基甲酸及其衍生物;硫脲、硫代乙酰胺、氨基硫脲、苯硫酚、对硫代甲酚、硫代苯甲酸、含有 ω 巯基羧酸衍生物的硫化物;6取代1,3,5-三嗪2,4-二硫醇(R-TDT);和它们的盐,

其中, ω 巯基羧酸衍生物为 $RS(CH_2)_nCOOH$,式中, $n=1$ 或 2 ,R为C1~5的烷基。

14. 如权利要求13所述的复合铜部件,其特征在于:

所述苯并三唑的衍生物选自甲基苯并三唑(TTA);2-巯基苯并噻唑(MBT);2,5-二巯基噻唑(DMTDA);苯并咪唑(BIA);苯并咪唑硫醇(BIT);苯并噻唑硫醇(BOT);甲基苯并噻唑和咪唑的混合物;巯基噻唑啉;2,2'-[[(甲基-1H-苯并三唑-1-基) 甲基] 亚胺基] 双乙醇(TT-LYK);和它们的盐。

15. 如权利要求1~14中任一项所述的复合铜部件,其特征在于:

所述含有铜氧化物的层的表面的Ra为 $0.04\mu m$ 以上。

16. 如权利要求1~15中任一项所述的复合铜部件,其特征在于:

所述含有铜氧化物的层的表面的Rz为 $0.25\mu m$ 以上。

17. 如权利要求1~16中任一项所述的复合铜部件,其特征在于:

所述含有铜氧化物的层的表面的RSm为 $200nm$ 以上 $1200nm$ 以下。

18. 如权利要求1~17中任一项所述的复合铜部件,其特征在于:

在所述复合铜部件的利用扫描电子显微镜得到的剖面的拍摄图像中,在与形成有含有铜氧化物的层的面平行的方向上测定时,每 $3.8\mu m$ 存在有20个以上的长度 $50nm$ 以上 $1500nm$ 以下的凸部。

19. 如权利要求1~18中任一项所述的复合铜部件,其特征在于:

所述含有铜氧化物的层的表面的对于20GHz的交流电流的比电导率为标准铜板的95%以上,其中,标准铜板是比电导率为 $5.8 \times 10^7 S/m$ 的无氧铜板。

20. 如权利要求1~19中任一项所述的复合铜部件,其特征在于:

去除所述含有铜氧化物的层后的铜部件表面的对于20GHz的交流电流的比电导率为标

准铜板的95%以上,其中,标准铜板是比电导率为 5.8×10^7 S/m的无氧铜板。

21. 如权利要求1~20中任一项所述的复合铜部件,其特征在于:

对橡皮擦施加100g的负载,以滑动速度65mm/sec、滑动距离25.4mm在所述含有铜氧化物的层之上使橡皮擦滑动3次时,关于滑动的部分的表面,滑动前的所述部分的表面与滑动后的所述部分的表面的色差(ΔE^*_{ab})为50以下,

橡皮擦为A. W. FABER—CASTELL公司制造的N6—W825R。

22. 如权利要求1~21中任一项所述的复合铜部件,其特征在于:

所述含有铜氧化物的层的表面的任意5点的明度 L^* 的值的标准偏差为5以下。

23. 一种复合铜部件的制造方法,其用于制造权利要求1所述的复合铜部件,所述制造方法的特征在于,包括:

利用含有铜腐蚀抑制剂且pH为11.5~14的氧化剂水溶液进行氧化处理,由此形成所述含有铜氧化物的层的工序。

24. 如权利要求23所述的制造方法,其特征在于,包括:

在利用所述氧化剂水溶液进行氧化处理的工序之前进行的、利用pH9以上的碱溶液进行处理的工序。

25. 如权利要求23或24所述的制造方法,其特征在于:

所述铜腐蚀抑制剂在所述氧化剂水溶液中以与铜原子、铜离子、氢氧化铜或氧化铜结合的具有一OH基、醚基(—O—)或N原子的化合物的形式存在。

26. 如权利要求23或24所述的制造方法,其特征在于:

所述铜腐蚀抑制剂在所述氧化剂水溶液中以具有硅烷醇基、环氧基、缩水甘油基、三唑环或噁唑环的化合物的形式存在。

27. 如权利要求23或24所述的制造方法,其特征在于:

所述铜腐蚀抑制剂为无机系阻化剂或有机系阻化剂。

28. 如权利要求27所述的制造方法,其特征在于:

所述有机系阻化剂选自聚环氧醚;聚缩水甘油醚;水溶性硅烷偶联剂;以及喹啉、胺、酰胺、四唑和它们的盐。

29. 如权利要求28所述的制造方法,其特征在于:

所述聚缩水甘油醚选自甘油聚缩水甘油醚、三羟甲基丙烷聚缩水甘油醚、季戊四醇聚缩水甘油醚、聚甘油聚缩水甘油醚、山梨糖醇聚缩水甘油醚和它们的盐。

30. 如权利要求27所述的制造方法,其特征在于:

所述水溶性硅烷偶联剂具有乙烯基、环氧基、苯乙烯基、甲基丙烯酸基、丙烯酸基、氨基、异氰尿酸酯基、脲基、巯基或琥珀酸酐官能团。

31. 如权利要求28或30所述的制造方法,其特征在于:

所述水溶性硅烷偶联剂选自:

乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷;

3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、3-巯基丙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷、2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷;

对苯乙烯基三甲氧基硅烷;

3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷；

3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷；

N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-三乙氧基硅烷基-N-(1,3-二甲基-亚丁基)丙胺、N-苯基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-(乙烯基苄基)-2-氨基乙基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷；

三(三甲氧基硅烷基丙基)异氰脲酸酯；

3-脲基丙基三烷氧基硅烷；

3-巯基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-巯基丙基三甲氧基硅烷；

3-三甲氧基硅烷基丙基琥珀酸酐；

它们的水解物；和

它们的盐。

32. 如权利要求27所述的制造方法，其特征在于：

所述无机系阻化剂选自聚磷酸盐、膦酸盐、正磷酸盐、硅酸盐、偏硅酸盐、铬酸盐、亚硝酸盐、钼酸盐和铁或铁离子。

33. 如权利要求32所述的制造方法，其特征在于：

所述硅酸盐和所述偏硅酸盐为硅酸钠。

34. 如权利要求27所述的制造方法，其特征在于：

所述有机系阻化剂选自苯并三唑(BTA)及其衍生物；二硫代氨基甲酸及其衍生物；硫脲、硫代乙酰胺、氨基硫脲、苯硫酚、对硫代甲酚、硫代苯甲酸、含有 ω 巯基羧酸衍生物的硫化物；6取代1,3,5-三嗪2,4-二硫醇(R-TDT)；和它们的盐，

其中， ω 巯基羧酸衍生物为 $RS(CH_2)_nCOOH$ ，式中， $n=1$ 或 2 ， R 为 $C1\sim 5$ 的烷基。

35. 如权利要求34所述的制造方法，其特征在于：

所述苯并三唑的衍生物选自甲基苯并三唑(TTA)；2-巯基苯并噻唑(MBT)；2,5-二巯基噻唑(DMTDA)；苯并咪唑(BIA)；苯并咪唑硫醇(BIT)；苯并噁唑硫醇(BOT)；甲基苯并噻唑和吡啶的混合物；巯基噻唑啉；2,2'-[[[(甲基-1H-苯并三唑-1-基)甲基]亚胺基]双乙醇(TT-LYK)；和它们的盐。

复合铜部件

技术领域

[0001] 本发明涉及复合铜部件。

背景技术

[0002] 印刷布线板所使用的铜箔被要求与树脂的密合性。为了提高该密合性，通常采用利用蚀刻等对铜箔的表面进行粗面化处理，通过所谓锚定效应提高机械粘接力的方法。然而，从印刷布线板的高密度化或高频带域下的传输损失的观点出发，越来越要求铜箔表面的平坦化。为了满足这些相反的要求，开发出了例如通过设定电解镀铜的条件来控制粗度的铜表面处理方法(日本特开2018-145519号公报)、进行氧化工序和还原工序等的铜表面处理方法(国际公开2014/126193号公报)。

发明内容

[0003] 发明所要解决的技术问题

[0004] 本发明所要解决的技术问题在于：提供一种与树脂基材的密合性良好，且在用于高频电路基板时的传输损失少的高频特性优异的复合铜部件和复合铜部件的制造方法。

[0005] 用于解决技术问题的技术方案

[0006] 本申请发明人经过精心研究，结果发现，在利用氧化剂水溶液进行粗面化处理时，通过添加铜腐蚀抑制剂，能够抑制导体部分的表面粗糙度，特别是通过使表面粗糙度的作为高度方向的参数的最大高度粗糙度小于相对于高频电流的表皮深度，能够抑制高频电流的传输损失，并且能够成功地制作提高了与树脂基材的密合性的复合铜部件。

[0007] 本发明具有以下实施方式：

[0008] [1]一种复合铜部件，其中，

[0009] 其为在铜部件的至少一部分的表面之上形成有含有铜氧化物的层，

[0010] 上述铜部件的至少一部分的表面的Rz为0.20 μ m以上0.70 μ m以下。

[0011] [2]如[1]所述的复合铜部件，其中，

[0012] 在上述含有铜氧化物的层的内部包含：

[0013] 铜腐蚀抑制剂；

[0014] 上述铜腐蚀抑制剂与铜原子、铜离子、氢氧化铜或氧化铜的结合体分子；或者

[0015] 铜腐蚀抑制剂所含的原子。

[0016] [3]如[2]所述的复合铜部件，其中，

[0017] 通过在含有上述铜腐蚀抑制剂且pH为11.5~14的氧化剂水溶液中浸渍铜部件，在上述铜部件的至少一部分的表面之上形成含有铜氧化物的层。

[0018] [4]如[2]或[3]所述的复合铜部件，其中，

[0019] 上述铜腐蚀抑制剂具有与铜原子、铜离子、氢氧化铜或氧化铜结合的一OH基、醚基(—O—)或N原子。

[0020] [5]如[2]或[3]所述的复合铜部件，其中，

- [0021] 上述铜腐蚀抑制剂具有硅烷醇基、环氧基、缩水甘油基、三唑环或噻唑环。
- [0022] [6]如[2]或[3]所述的复合铜部件,其中,
- [0023] 上述铜腐蚀抑制剂为无机系阻化剂或有机系阻化剂。
- [0024] [7]如[6]所述的复合铜部件,其中,
- [0025] 上述有机系阻化剂选自聚环氧醚、聚缩水甘油醚、水溶性硅烷偶联剂、喹啉、胺、酰胺和四唑。
- [0026] [8]如[7]所述的复合铜部件,其中,
- [0027] 上述聚缩水甘油醚选自甘油聚缩水甘油醚、三羟甲基丙烷聚缩水甘油醚、季戊四醇聚缩水甘油醚、聚甘油聚缩水甘油醚、山梨糖醇聚缩水甘油醚和它们的盐。
- [0028] [9]如[7]所述的复合铜部件,其中,
- [0029] 上述水溶性硅烷偶联剂具有乙烯基、环氧基、苯乙烯基、甲基丙烯酸基、丙烯酸基、氨基、异氰脲酸酯基、脲基、巯基或琥珀酸酐官能团。
- [0030] [10]如[7]或[9]所述的复合铜部件,其中,
- [0031] 上述水溶性硅烷偶联剂选自:
- [0032] 乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷;
- [0033] 3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、3-巯基丙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷、2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷;
- [0034] 对苯乙烯基三甲氧基硅烷;
- [0035] 3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷;
- [0036] 3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷;
- [0037] N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-三乙氧基硅烷基-N-(1,3-二甲基-亚丁基)丙胺、N-苯基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-(乙烯基苄基)-2-氨基乙基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷;
- [0038] 三(三甲氧基硅烷基丙基)异氰脲酸酯;
- [0039] 3-脲基丙基三烷氧基硅烷;
- [0040] 3-巯基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-巯基丙基三甲氧基硅烷;
- [0041] 3-三甲氧基硅烷基丙基琥珀酸酐;
- [0042] 它们的水解物;和
- [0043] 它们的盐。
- [0044] [11]如[6]所述的复合铜部件,其中,
- [0045] 上述无机系阻化剂选自聚磷酸盐、磷酸盐、正磷酸盐、硅酸盐、偏硅酸盐、铬酸盐、亚硝酸盐、钼酸盐和铁或铁离子。
- [0046] [12]如[11]所述的复合铜部件,其中,
- [0047] 上述硅酸盐和上述偏硅酸盐为硅酸钠。
- [0048] [13]如[6]所述的复合铜部件,其中,

[0049] 上述有机系阻化剂选自苯并三唑 (BTA) 及其衍生物;二硫代氨基甲酸及其衍生物;硫脲、硫代乙酰胺、氨基硫脲、苯硫酚、对硫代甲酚、硫代苯甲酸、含有 ω 巯基羧酸衍生物 ($\text{RS}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ (式中, $n=1$ 或 2 ; R 为 $C1\sim 5$ 的烷基)) 的硫化合物;6取代1,3,5-三嗪2,4-二硫醇 ($R\text{-TDT}$);和它们的盐。

[0050] [14]如[13]所述的复合铜部件,其中,

[0051] 上述苯并三唑的衍生物选自甲基苯并三唑 (TTA);2-巯基苯并噻唑 (MBT);2,5-二巯基噻唑 (DMTDA);苯并咪唑 (BIA);苯并咪唑硫醇 (BIT);苯并噻唑硫醇 (BOT);甲基苯并噻唑和吡啶的混合物;巯基噻唑啉;2,2'-[[(甲基-1H-苯并三唑-1-基) 甲基]亚胺基]双乙醇 (TT-LYK);和它们的盐。

[0052] [15]如[1]~[14]中任一项所述的复合铜部件,其中,

[0053] 上述含有铜氧化物的层的表面的Ra为 $0.04\mu\text{m}$ 以上。

[0054] [16]如[1]~[15]中任一项所述的复合铜部件,其中,

[0055] 上述含有铜氧化物的层的表面的Rz为 $0.25\mu\text{m}$ 以上。

[0056] [17]如[1]~[16]中任一项所述的复合铜部件,其中,

[0057] 上述含有铜氧化物的层的表面的RSm为 200nm 以上 1200nm 以下。

[0058] [18]如[1]~[17]中任一项所述的复合铜部件,其中,

[0059] 在上述复合铜部件的利用扫描电子显微镜得到的剖面的拍摄图像中,在与形成有含有铜氧化物的层的面平行的方向上测定时,每 $3.8\mu\text{m}$ 存在有20个以上的长度 50nm 以上 1500nm 以下的凸部。

[0060] [19]如[1]~[18]中任一项所述的复合铜部件,其中,

[0061] 上述含有铜氧化物的层的表面的对于 20GHz 的交流电流的比电导率为标准铜板 (比电导率为 $5.8\times 10^7\text{S/m}$ 的无氧铜板) 的95%以上。

[0062] [20]如[1]~[19]中任一项所述的复合铜部件,其中,

[0063] 去除上述含有铜氧化物的层后的铜部件表面的对于 20GHz 的交流电流的比电导率为标准铜板 (比电导率为 $5.8\times 10^7\text{S/m}$ 的无氧铜板) 的95%以上。

[0064] [21]如[1]~[20]中任一项所述的复合铜部件,其中,

[0065] 对橡皮擦 (A.W.FABER-CASTELL公司制造、N6-W825R) 施加 100g 的负载,以滑动速度 65mm/sec 、滑动距离 25.4mm 在上述含有铜氧化物的层之上使橡皮擦滑动3次时,关于滑动的部分的表面,滑动前的上述部分的表面与滑动后的上述部分的表面的色差 (ΔE^*_{ab}) 为50以下。

[0066] [22]如[1]~[21]中任一项所述的复合铜部件,其中,

[0067] 上述含有铜氧化物的层的表面的任意5点的明度 L^* 的值的标准偏差为5以下。

[0068] [A1]一种复合铜部件的制造方法,其用于制造[1]所述的复合铜部件,上述制造方法包括:

[0069] 利用含有铜腐蚀抑制剂且pH为 $11.5\sim 14$ 的氧化剂水溶液进行氧化处理,由此形成上述含有铜氧化物的层的工序。

[0070] [A2]如[A1]所述的制造方法,其包括:

[0071] 在利用上述氧化剂水溶液进行氧化处理的工序之前进行的、利用pH9以上的碱溶液进行处理的工序。

- [0072] [A3]如[A1]或[A2]所述的制造方法,其中,
- [0073] 上述铜腐蚀抑制剂在上述氧化剂水溶液中以与铜原子、铜离子、氢氧化铜或氧化铜结合的具有一OH基、醚基(-O-)或N原子的化合物的形式存在。
- [0074] [A4]如[A1]或[A2]所述的制造方法,其中,
- [0075] 上述铜腐蚀抑制剂在上述氧化剂水溶液中以具有硅烷醇基、环氧基、缩水甘油基、三唑环或噻唑环的化合物的形式存在。
- [0076] [A5]如[A1]或[A2]所述的制造方法,其中,
- [0077] 上述铜腐蚀抑制剂为无机系阻化剂或有机系阻化剂。
- [0078] [A6]如[A5]所述的制造方法,其中,
- [0079] 上述有机系阻化剂选自聚环氧醚;聚缩水甘油醚;水溶性硅烷偶联剂;以及喹啉、胺、酰胺、四唑和它们的盐。
- [0080] [A7]如[A6]所述的制造方法,其中,
- [0081] 上述聚缩水甘油醚选自甘油聚缩水甘油醚、三羟甲基丙烷聚缩水甘油醚、季戊四醇聚缩水甘油醚、聚甘油聚缩水甘油醚、山梨糖醇聚缩水甘油醚和它们的盐。
- [0082] [A8]如[A6]所述的制造方法,其中,
- [0083] 上述水溶性硅烷偶联剂具有乙烯基、环氧基、苯乙烯基、甲基丙烯酸基、丙烯酸基、氨基、异氰脲酸酯基、脲基、巯基或琥珀酸酐官能团。
- [0084] [A9]如[A6]或[A8]所述的制造方法,其中,
- [0085] 上述水溶性硅烷偶联剂选自:
- [0086] 乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷;
- [0087] 3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、3-巯基丙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷、2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷;
- [0088] 对苯乙烯基三甲氧基硅烷;
- [0089] 3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷;
- [0090] 3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷;
- [0091] N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-三乙氧基硅烷基-N-(1,3-二甲基-亚丁基)丙胺、N-苯基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-(乙烯基苄基)-2-氨基乙基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷;
- [0092] 三(三甲氧基硅烷基丙基)异氰脲酸酯;
- [0093] 3-脲基丙基三烷氧基硅烷;
- [0094] 3-巯基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-巯基丙基三甲氧基硅烷;
- [0095] 3-三甲氧基硅烷基丙基琥珀酸酐;
- [0096] 它们的水解物;和
- [0097] 它们的盐。
- [0098] [A10]如[A5]所述的制造方法,其中,

[0099] 上述无机系阻化剂选自聚磷酸盐、磷酸盐、正磷酸盐、硅酸盐、偏硅酸盐、铬酸盐、亚硝酸盐、钼酸盐和铁或铁离子。

[0100] [A11]如[A10]所述的制造方法,其中,

[0101] 上述硅酸盐和上述偏硅酸盐为硅酸钠。

[0102] [A12]如[A5]所述的制造方法,其中,

[0103] 上述有机系阻化剂选自苯并三唑(BTA)及其衍生物;二硫代氨基甲酸及其衍生物;硫脲、硫代乙酰胺、氨基硫脲、苯硫酚、对硫代甲酚、硫代苯甲酸、含有 ω 巯基羧酸衍生物($RS(CH_2)_nCOOH$ (式中, $n=1$ 或 2 ;R为C1~5的烷基))的硫化合物;6取代1,3,5-三嗪2,4-二硫醇(R-TDT);和它们的盐。

[0104] [A13]如[A12]所述的制造方法,其中,

[0105] 上述苯并三唑的衍生物选自甲基苯并三唑(TTA);2-巯基苯并噻唑(MBT);2,5-二巯基噻唑(DMTDA);苯并咪唑(BIA);苯并咪唑硫醇(BIT);苯并噻唑硫醇(BOT);甲基苯并噻唑和吡啶的混合物;巯基噻唑啉;2,2'-[[(甲基-1H-苯并三唑-1-基) 甲基] 亚胺基] 双乙醇(TT-LYK);和它们的盐。

[0106] ==与关联文献的交叉引用==

[0107] 本申请基于2020年4月27日提出的日本专利申请2020-78603主张优先权,通过引用该基础申请,将其包含于本说明书。

附图说明

[0108] 图1是比较例2和实施例7的SEM剖面图像(倍率80000倍)。虚线表示作为导电体的铜箔与含有铜氧化物的层的界面。

[0109] 图2表示实施例和比较例中的、(A)去除含有氧化铜的层前的 R_z 与表面的比电导率,(B)去除含有氧化铜的层后的 R_z 与表面的比电导率。

具体实施方式

[0110] 下面,对于本发明的优选实施方式,使用附图进行详细说明,但并不限于这些。需要说明的是,关于本发明的目的、特征、优点和其发明点,基于本说明书的记载,本领域技术人员能够清楚地理解,并且基于本说明书的记载,只要是本领域技术人员,就能够容易地重现本发明。以下所记载的发明的实施方式和具体的实施例等示出了本发明的优选实施方式的内容,其为用于例示或说明而示出的例子,没有将本发明限于这些的意图。在本说明书中公开的本发明的意图以及范围内,基于本说明书的记载,能够进行各种各样的变更以及修饰,这对于本领域技术人员是不言自明的。

[0111] <复合铜部件的制造方法>

[0112] 本发明的一个实施方式是在铜部件的至少一部分的表面之上形成有含有铜氧化物的层的复合铜部件的制造方法。

[0113] 铜部件是作为结构的一部分的、含有Cu作为主成分的材料,包括电解铜箔、压延铜箔和附带载体的铜箔等铜箔、铜布线、铜板、铜制引线框等,但不限于此。铜优选纯度为99.9质量%以上的纯铜,较优选包含韧铜、脱氧铜、无氧铜,更优选包含氧含量为0.001质量%~0.0005质量%的无氧铜。

[0114] 用于制造本说明书中公开的复合铜部件的铜部件的、要形成含有铜氧化物的层的面的粗糙度优选最大高度粗糙度(Rz)为0.70 μ m以下。

[0115] Rz是指在基准长度l中,轮廓曲线($y=Z(x)$)的山的高度 Z_p 的最大值与谷的深度 Z_v 的最大值之和。

[0116] Rz能够利用JIS B 0601:2001(参照国际基准ISO13565-1)所规定的方法算出。

[0117] 复合铜部件的制造方法包括在铜部件的表面通过氧化剂水溶液形成含有氧化铜的层的工序。

[0118] 在该工序中,利用氧化剂水溶液对铜部件表面进行氧化,形成含有铜氧化物的层,并且在表面形成微细的凹凸。氧化处理可以是单面处理,也可以是双面处理。

[0119] 在氧化处理之前,也可以进行脱脂处理、去除自然氧化膜使表面均匀化的酸洗或在酸洗后防止酸被带入氧化工序的碱处理。

[0120] 脱脂处理的方法没有特别限定,优选将铜部件在液温40~60 $^{\circ}$ C的氢氧化钠水溶液(30~50g/L)中浸渍0.5~2分钟。

[0121] 酸洗的方法没有特别限定,优选将铜部件在液温20~30 $^{\circ}$ C的硫酸水溶液(5~20重量%)中浸渍1~3分钟。

[0122] 碱处理的方法没有特别限定,使用优选0.1~10g/L、较优选1~2g/L的碱水溶液、例如氢氧化钠水溶液,在30~50 $^{\circ}$ C处理0.5~2分钟左右即可。碱处理所使用的碱水溶液优选为pH8、pH9、或pH10以上。

[0123] 氧化剂水溶液没有特别限定,能够使用含有例如亚氯酸钠、亚氯酸钾、次氯酸钠、次氯酸钾、氯酸钠、氯酸钾、高氯酸钠、高氯酸钾等的水溶液。

[0124] 氧化反应条件没有特别限定,优选氧化剂水溶液的液温为40~95 $^{\circ}$ C,较优选为45~80 $^{\circ}$ C。反应时间优选为0.5~30分钟,较优选为1~10分钟。氧化剂水溶液的pH只要是碱性即可,但优选在73 $^{\circ}$ C时为pH11.5以上、12.0以上、12.5以上或13以上,优选为pH14.0以下或pH13.5以下。pH的优选范围依赖于测定温度,因此能够由本领域技术人员通过适当的实验来设定。

[0125] 氧化剂水溶液优选含有铜腐蚀抑制剂。铜腐蚀抑制剂是指通过在腐蚀环境中添加少量,作用于阳极反应、阴极反应中的任一者或两者以使铜的腐蚀显著减少的无机或有机化合物、其水解物、它们的盐(包括酸性盐、碱性盐、正盐)。腐蚀抑制剂与铜原子、铜离子(I价或II价)、氢氧化铜(I或II)或氧化铜(I或II)反应形成结合体,与铜表面直接作用形成对于腐蚀环境的阻隔被膜,或者对铜形成稳定的钝化被膜,具有抑制铜的腐蚀的效果,但也可以形成多种被膜,作为对抗腐蚀的阻隔膜发挥功能。

[0126] 铜腐蚀抑制剂可类分为无机系阻化剂或有机系阻化剂,另外,根据形成的被膜,可分类为氧化被膜型阻化剂、沉淀被膜型阻化剂和吸附被膜型阻化剂。

[0127] 铜腐蚀抑制剂优选为水溶性的,例如为聚甘油聚缩水甘油醚的情况下,在73 $^{\circ}$ C,在氧化剂水溶液中,优选含有0.20g/L以上、0.50g/L以上、0.75g/L以上、1.00g/L以上、1.50g/L以上、2.00g/L以上或2.50g/L以上,优选含有5g/L以下、4g/L以下、3.5g/L以下或3g/L以下。

[0128] 氧化被膜型阻化剂能够在铜表面形成作为阻隔膜发挥功能的氧化被膜。氧化被膜型阻化剂包括铬酸盐(例如,环己基铵铬酸盐($(C_6H_{11}NH_8)_2 \cdot CrO_4$))、亚硝酸盐(例如,

NaNO₂)、钼酸盐(例如,Na₂MoO₄·2H₂O)、形成铁氧化物被膜的铁和铁离子等。

[0129] 沉淀被膜型阻化剂包括:能够与水中的钙离子(Ca²⁺)、镁离子(Mg²⁺)等形成不溶性的盐来形成阻隔膜的水中离子型阻化剂;和能够与铜离子形成不溶性的盐来形成阻隔膜的金属离子型阻化剂。

[0130] 水中离子型阻化剂包括磷酸盐(聚磷酸盐、麟酸盐、正磷酸盐)、硅酸盐、偏硅酸盐等。作为具体的化合物,可以列举硅酸钠。

[0131] 硅酸钠包括无水硅酸钠(Na₂O·nSiO₂)和水合硅酸钠(Na₂O·nSiO₂·mH₂O),通常n=0.5~4.0。也可以将被称为水玻璃或硅酸苏打的硅酸钠水溶液添加至氧化剂水溶液。

[0132] 金属离子型阻化剂包括:

[0133] (1) 苯并三唑(BTA)及其衍生物(例如,甲基苯并三唑(TTA);2-巯基苯并噻唑(MBT);2,5-二巯基噻唑(DMTDA);苯并咪唑(BIA);苯并咪唑硫醇(BIT);苯并噻唑硫醇(BOT);甲基苯并噻唑和吡啶的混合物;巯基噻唑啉;和2,2'-[[(甲基-1H-苯并三唑-1-基)甲基]亚胺基]双乙醇(TT-LYK));

[0134] (2) 二硫代氨基甲酸及其衍生物(例如,二甲基二硫代氨基甲酸酯;二乙基二硫代氨基甲酸酯;N-甲基二硫代氨基甲酸酯;亚乙基-双二硫代氨基甲酸酯);

[0135] (3) 硫脲、硫代乙酰胺、氨基硫脲、苯硫酚、对硫代甲酚、硫代苯甲酸、含有 ω 巯基羧酸衍生物(RS(CH₂)_nCOOH(式中,n=1或2;R为C1~5的烷基))的硫化合物;

[0136] (4) 6取代1,3,5-三嗪2,4-二硫醇(R-TDT);

[0137] 和它们的盐。

[0138] 吸附被膜型阻化剂能够直接吸附和/或结合在铜表面,形成阻隔膜。吸附被膜型阻化剂包括:

[0139] (1) 水溶性硅烷偶联剂;

[0140] (2) 噻啉、胺(例如,十八烷胺、二环己基胺)、酰胺、四唑及其衍生物(例如,3-氨基1,2,4三唑)和它们的盐;

[0141] (3) 水溶性的、每1分子具有单官能或多官能(2、3、4或5官能以上)的环氧基或缩水甘油基的环氧单体或缩水甘油单体(例如,聚环氧醚、聚缩水甘油醚)和它们的盐。

[0142] 硅烷偶联剂包括具有有机系的官能团和烷氧基硅基(-Si(OR)_n(式中,OR为包括乙氧基和甲氧基的烷氧基,n=1、2、3))的化合物、或具有有机系的官能团和通过烷氧基硅基在水溶液中水解而成的硅烷醇基(-Si(OH)_n)的化合物、和它们的盐。

[0143] 有机系的官能团优选为具有乙烯基、环氧基、苯乙烯基、甲基丙烯酸基、丙烯酸基、氨基、异氰脲酸酯基、脲基、巯基、异氰酸酯基或酸酐官能团等的官能团(例如,“具有环氧基的官能团”包含缩水甘油基)。

[0144] 硅烷偶联剂根据有机系的官能团的种类,可分类为:

[0145] 1) 具有乙烯基的硅烷偶联剂(例如,乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基乙氧基硅烷);

[0146] 2) 具有环氧基的硅烷偶联剂(例如,3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、3-巯基丙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷、2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷);

[0147] 3) 具有苯乙烯基的硅烷偶联剂(例如,对苯乙烯基三甲氧基硅烷);

[0148] 4) 具有甲基丙烯酸基的硅烷偶联剂(例如,3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基

硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷)；

[0149] 5) 具有丙烯酸基的硅烷偶联剂(例如,3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷)；

[0150] 6) 具有氨基的硅烷偶联剂(例如,N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-三乙氧基硅烷基-N-(1,3-二甲基-亚丁基)丙胺、N-苯基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-(乙烯基苄基)-2-氨基乙基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷)；

[0151] 7) 具有异氰脲酸酯基的硅烷偶联剂(例如,三(三甲氧基硅烷基丙基)异氰脲酸酯)；

[0152] 8) 具有脲基的硅烷偶联剂(例如,3-脲基丙基三烷氧基硅烷)；

[0153] 9) 具有巯基的硅烷偶联剂(例如,3-巯基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-巯基丙基三甲氧基硅烷)；

[0154] 10) 具有异氰酸酯基的硅烷偶联剂(例如,3-异氰酸酯丙基三乙氧基硅烷)；

[0155] 11) 具有酸酐官能团的硅烷偶联剂(例如,具有琥珀酸酐官能团的3-三甲氧基硅烷基丙基琥珀酸酐)等。

[0156] 水溶性硅烷偶联剂优选是在碱条件下,在例如pH11.5~14的条件下,在73°C在氧化剂水溶液中能够溶解0.01g/L以上、0.1g/L以上、0.5g/L以上或1g/L以上的硅烷偶联剂。

[0157] 没有特别限定,水溶性硅烷偶联剂可以包括:

[0158] 乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基乙氧基硅烷;

[0159] 3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、3-巯基丙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷、2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷;

[0160] 对苯乙烯基三甲氧基硅烷;

[0161] 3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷;

[0162] 3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷;

[0163] N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-三乙氧基硅烷基-N-(1,3-二甲基-亚丁基)丙胺、N-苯基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-(乙烯基苄基)-2-氨基乙基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷;

[0164] 三(三甲氧基硅烷基丙基)异氰脲酸酯;

[0165] 3-脲基丙基三烷氧基硅烷;

[0166] 3-巯基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-巯基丙基三甲氧基硅烷;

[0167] 3-三甲氧基硅烷基丙基琥珀酸酐;

[0168] 它们的水解物;和

[0169] 它们的盐。

[0170] 水溶性的单官能或多官能的环氧聚合物或缩水甘油聚合物优选为在碱条件下,例

如在pH11.5~14的条件下,在73°C在氧化剂水溶液中能够溶解0.01g/L以上、0.1g/L以上、0.2g/L以上或1g/L以上的环氧单体或缩水甘油聚合物。

[0171] 水溶性的单官能或多官能的环氧聚合物或缩水甘油聚合物包括:聚缩水甘油醚(例如,甘油聚环氧醚、三羟甲基丙烷聚环氧醚、季戊四醇聚环氧醚、聚甘油聚环氧醚和山梨糖醇聚环氧醚)、聚缩水甘油醚(例如,甘油聚缩水甘油醚、三羟甲基丙烷聚缩水甘油醚、季戊四醇聚缩水甘油醚、聚甘油聚缩水甘油醚和山梨糖醇聚缩水甘油醚)。

[0172] 铜腐蚀抑制剂在pH为11.5~14的氧化剂水溶液中可以成为能够与铜原子、铜离子(I价或II价)、氢氧化铜(I或II)或氧化铜(I或II)结合的具有-OH基、醚基(-O-)、N原子的分子。

[0173] 铜腐蚀抑制剂优选在氧化剂水溶液中成为具有硅烷醇基、环氧基、缩水甘油基、三唑环或噻唑环的分子。

[0174] 苯并三唑(BTA)及其衍生物通过构成三唑环、噻唑环等的N原子与铜离子形成配位键而高分子化。

[0175] 水溶性硅烷偶联剂中,烷氧基硅烷基(-Si(OR)_n)_n在氧化剂水溶液中水解,成为硅烷醇基(-Si(OH)_n)_n,通过硅烷醇基与铜反应而形成Si-O-金属(M)键。

[0176] 聚环氧醚和聚缩水甘油醚中,环氧基或缩水甘油基与铜发生反应。

[0177] 因为铜腐蚀抑制剂的大多数具有这些官能团,所以在与铜原子、铜离子、氢氧化铜或氧化铜之间生成结合体分子。在铜腐蚀抑制剂1分子中,优选含有1或多个(2、3、4、5或6以上)这些官能团或原子。

[0178] 这些铜腐蚀抑制剂可以单独包含在氧化剂水溶液中,也可以多种包含在氧化剂水溶液中。

[0179] 在不损害本发明的技术特征的范围,在进行氧化处理后,还可以进行:

[0180] 1) 使用还原剂(例如,二甲胺硼烷(DMAB)、二硼烷、硼氢化钠、胍等),将通过氧化处理形成的含有铜氧化物的层所含的铜氧化物部分还原的还原处理;

[0181] 2) 使用溶解剂(例如,乙二胺四乙酸、二乙醇甘氨酸、L-谷氨酸二乙酸四钠、乙二胺-N,N'-二琥珀酸、3-羟基-2,2'-亚胺基二琥珀酸钠、甲基甘氨酸二乙酸三钠、天冬氨酸二乙酸四钠、N-(2-羟基乙基)亚胺基二乙酸二钠、葡萄糖酸钠等螯合剂),将通过氧化处理形成的含有铜氧化物的层部分溶解的溶解处理;

[0182] 3) 在通过氧化处理形成的含有铜氧化物的层之上,形成金属(例如,Sn、Ag、Zn、Al、Ti、Bi、Cr、Fe、Co、Ni、Pd、Au、Pt、或这些合金)的镀层的镀敷处理(电解镀、无电解镀、真空蒸镀、化学法表面处理等);

[0183] 4) 在通过氧化处理形成的含有铜氧化物的层之上形成偶联处理层(含有硅烷偶联剂等)的偶联剂处理、防锈剂层(含有苯并三唑类等)的防锈处理;等表面处理。

[0184] 通过该制造方法,能够制造本发明的一个实施方式中的复合铜部件。

[0185] <复合铜部件>

[0186] 本发明的一个实施方式是在铜部件的至少一部分的表面之上形成有含有铜氧化物的层的复合铜部件。

[0187] 在含有铜氧化物的层的内部优选包含铜腐蚀抑制剂;铜腐蚀抑制剂与铜原子、铜离子、氢氧化铜或氧化铜的结合体分子;或者铜腐蚀抑制剂所含的原子。这里,铜腐蚀抑制

剂所含的原子作为腐蚀抑制剂的一部分存在。

[0188] 优选存在于含有铜氧化物的层之下的铜部件的面(例如,图1的虚线示出的界面所例示)的粗度较小。作为导电体的铜部件的表面粗度越小,表面电导率和高频特性越好。

[0189] 这里,存在于含有铜氧化物的层之下的铜部件的表面的粗度能够通过从复合铜部件溶解去除包括铜氧化物层的层后进行测定。例如,稀硫酸水溶液仅溶解含有铜氧化物的层,但几乎不会溶解铜部件的铜。因此,将复合铜部件在室温(20度~30度)下在稀硫酸水溶液(例如10%重量%)中浸渍30秒~2分钟,对于由此去除含有铜氧化物的层后的铜部件的表面的粗度作为存在于含有铜氧化物的层之下的铜部件的表面的粗度进行评价。

[0190] 存在于含有铜氧化物的层之下的铜部件的表面的Rz优选为0.10μm以上、0.15μm以上或0.20μm以上,优选为0.70μm以下、0.65μm以下、0.60μm以下、0.55μm以下、0.50μm以下、0.45μm以下、0.40μm以下、0.35μm以下或0.30μm以下。

[0191] 较优选Rz小于相对于高频的表皮深度(skin depth:与表皮相比,流过的电流降低到约37%的厚度)。表皮深度在为无氧铜(比电导率: 5.8×10^7 S/m)的情况下,对于1GHz的交流电流,为约2μm,对于10GHz的交流电流,为约0.7μm,对于20GHz的交流电流,为约0.5μm,对于40GHz的交流电流,为约0.35μm。Rz的值小于表皮深度的情况下,导电体的表面形状对于表皮效应的影响变得极小,表面的粗糙度在横向的参数的影响较小。因此虽然没有特别限定,但存在于含有铜氧化物的层之下的铜部件的粗糙度曲线要素的平均长度(RSm)可以为2000nm以下、1500nm以下、750nm以下、700nm以下、650nm以下、600nm以下、550nm以下、450nm以下或350nm以下,也可以为100nm以上、200nm以上或300nm以上。

[0192] RSm表示在某基准长度(1r)中的粗糙度曲线所包含的1个周期的凹凸所产生的长度(即轮廓曲线要素的长度: $Xs1 \sim Xsm$)的平均,能够通过以下的式子算出。

$$[0193] \quad RSm = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m Xsi$$

[0194] 这里,将算术平均粗糙度(Ra)的10%作为凹凸中的最小高度,将基准长度(1r)的1%作为最小长度定义1个周期的凹凸。

[0195] 算术平均粗糙度(Ra)是指在基准长度1中由以下的式子表示的轮廓曲线($y=Z(x)$)中的Z(x)(即山的高度与谷的深度)的绝对值的平均。

$$[0196] \quad Ra = \frac{1}{\ell} \int_0^{\ell} |Z(x)| dx$$

[0197] 作为一例,RSm能够参照“利用原子力显微镜的精密陶瓷薄膜的表面粗糙度测定方法(JIS R 1683:2007)”进行测定。

[0198] 含有铜氧化物的层的表面的粗度越大越优选。表面粗度越大,与树脂基材的粘接力越增加。

[0199] 含有铜氧化物的层的表面的Ra优选为0.10μm以下、0.09μm以下或0.80μm以下,优选为0.01μm以上、0.02μm以上、0.03μm以上或0.04μm以上。

[0200] 含有铜氧化物的层的表面的Rz优选为1.00μm以下、0.90μm以下或0.80μm以下,优选为0.10μm以上、0.15μm以上、0.20μm以上或0.3μm以上。

[0201] 含有铜氧化物的层的表面的RSm优选为1200nm以下、700nm以下、650nm以下、600nm以下、550nm以下、450nm以下或350nm以下,优选为100nm以上、200nm以上或300nm以上。

[0202] 或者,含有铜氧化物的层的表面的粗度能够以复合铜部件的含有铜氧化物的层的表面的利用扫描电子显微镜(SEM)得到的剖面的拍摄图像中检测出的凸部的个数进行评价。凸部的个数没有特别限定,但在剖面的拍摄图像中,在与含有铜氧化物的层的面平行的方向上测定时,每 $3.8\mu\text{m}$ 存在15个以上、20个以上、25个以上或30个以上的长度 50nm 以上 1500nm 以下的凸部。该凸部的高度是在例如SEM剖面图像中,连接夹着凸部相邻的凹部的极小点的线段的中点与位于凹部之间的凸部的极大点的距离。

[0203] 复合铜部件的表面的比电导率优选在含有铜氧化物的层的去除前和去除后都良好。

[0204] 例如,对于 20GHz 的交流电流的表面的比电导率无论是在将含有铜氧化物的层去除前还是去除后,都优选为标准铜板(比电导率为 $5.8 \times 10^7\text{S/m}$ 的无氧铜板)的95%以上。表面的比电导率能够参照JIS R1627(1996),利用1介电质圆柱共振器2模式法(1介电质共振器法)进行测定。

[0205] 含有铜氧化物的层优选具有耐擦性(又称为“耐摩擦性”)。耐擦性能够通过橡皮擦(A.W.FABER—CASTELL公司制、N6—W825R)施加 100g 的负载,以滑动速度 65mm/sec 、滑动距离 25.4mm 在含有铜氧化物的层之上使橡皮擦滑动3次时,关于滑动的部分的表面,作为滑动前的表面与滑动后的表面的色差(ΔE^*_{ab})进行评价。色差没有特别限定,但优选为50以下、40以下、30以下、20以下或10以下。

[0206] 含有铜氧化物的层的表面优选颜色不均较少。关于颜色不均,在对任意的 $80\text{mm} \times 100\text{mm}$ 的区域5点的明度(L^*)进行测定时,作为5点之间的明度的标准偏差进行评价。明度的标准偏差没有特别限定,优选为10以下、7.5以下、5以下或2.5以下。

[0207] 在不损害本发明的技术特征的范围,在复合铜部件的、含有铜氧化物的层之上,也可以形成金属的镀层、偶联处理层、防锈剂层等。

[0208] 1.复合铜箔的制造

[0209] 实施例1~7、9、比较例1~7、10是使用古河电工株式会社制造的铜箔(DR—WS,厚度: $18\mu\text{m}$)的光泽面(与相反面比较时,为平坦的面: $R_z=0.3\mu\text{m}$)作为评价面。实施例8是使用UACJ制箔公司制造的压延铜箔(ES箔,厚度: $18\mu\text{m}$; $R_z=0.65\mu\text{m}$),评价是全部对于与压延方向平行的面进行的。比较例8是将通过镀铜而粗化处理后的市售的H—VLP(Hyper—Very Low Profile)铜箔($R_z=0.9\mu\text{m}$)的粗化处理面直接用作评价面,比较例9是将通过镀铜而粗化处理后的VLP(Very Low Profile)铜箔($R_z=1.7\mu\text{m}$)的粗化处理面直接用作评价面。

[0210] (1)前处理

[0211] 将实施例1~9、比较例1~7和比较例10的铜箔在液温 50°C 、 40g/L 的氢氧化钠水溶液中浸渍1分钟后,进行水洗。

[0212] 将进行了碱脱脂处理的铜箔在液温 25°C 、10重量%的硫酸水溶液中浸渍2分钟后,进行水洗。

[0213] 之后,实施例1~9、比较例2~7的铜箔在氢氧化钠 1.2g/L 的水溶液($\text{pH}10.5$)中在 40°C 浸渍1分钟后,水洗并使其干燥。比较例10的铜箔在硫酸1.3%;过氧化氢0.8%的水溶液中在 30°C 浸渍1分钟进行蚀刻后,水洗并使其干燥。

[0214] (2)氧化处理

[0215] 将进行了前处理的铜箔浸渍于氧化剂水溶液中,进行了两面的氧化处理。

[0216] 实施例1中,作为氧化剂水溶液使用了亚氯酸钠58g/L;氢氧化钾4g/L;聚甘油聚缩水甘油醚(Nagase ChemteX Corporation制造;DENACOL EX-521)1g/L的水溶液(pH12.3)。

[0217] 实施例2、6、7、8中,作为氧化剂水溶液使用了亚氯酸钠58g/L;氢氧化钾20g/L;聚甘油聚缩水甘油醚1g/L的水溶液(pH13.4)。

[0218] 实施例3中,作为氧化剂水溶液使用了亚氯酸钠58g/L;氢氧化钾20g/L;聚甘油聚缩水甘油醚2g/L的水溶液(pH13.4)。

[0219] 实施例4中,作为氧化剂水溶液使用了亚氯酸钠58g/L;氢氧化钾20g/L;三(三甲氧基硅烷基丙基)异氰尿酸酯(信越有机硅公司制造;KBM9659)1g/L的水溶液(pH13.4)。

[0220] 实施例5中,作为氧化剂水溶液使用了亚氯酸钠58g/L;氢氧化钾20g/L;水玻璃(硅酸钠含量52~57重量%(和光1级),和光纯药工业株式会社制造)1g/L的水溶液(pH13.3)。

[0221] 实施例9中,作为氧化剂水溶液使用了亚氯酸钠45g/L;氢氧化钾12g/L;3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷(信越有机硅公司制造;KBM403)2g/L的水溶液(pH13.4)。

[0222] 比较例2中,作为氧化剂水溶液使用了亚氯酸钠58g/L;氢氧化钾20g/L的水溶液(pH13.5)。

[0223] 比较例3中,作为氧化剂水溶液使用了亚氯酸钠58g/L;聚甘油聚缩水甘油醚1g/L的水溶液(pH11.4)。

[0224] 比较例4中,作为氧化剂水溶液使用了亚氯酸钠58g/L;氢氧化钾20g/L;聚甘油聚缩水甘油醚0.1g/L的水溶液(pH13.4)。

[0225] 比较例5中,作为氧化剂水溶液使用了亚氯酸钠58g/L;氢氧化钾20g/L;聚甘油聚缩水甘油醚5g/L的水溶液(pH13.4)。

[0226] 比较例6中,作为氧化剂水溶液使用了亚氯酸钠58g/L;氢氧化钾20g/L;难溶性的3-异氰酸酯丙基三乙氧基硅烷(信越有机硅公司制造;KBE-9007)0.2g/L的水溶液(pH13.4)。

[0227] 比较例7中,作为氧化剂水溶液使用了亚氯酸钠58g/L;氢氧化钾20g/L的水溶液(pH13.4)。

[0228] 实施例1~6、8、9和比较例2、3、5、6中,在氧化剂水溶液中在73℃浸渍2分钟,实施例7和比较例4中,在氧化剂水溶液中在73℃浸渍4分钟,比较例7中,在氧化剂水溶液中在73℃浸渍1分钟。之后进行水洗并使其干燥。

[0229] 通过在氧化剂水溶液中添加铜腐蚀抑制剂,能够控制铜箔的蚀刻量,并且能够将具有耐擦性、颜色不均少的均匀的含有铜氧化物的层形成于铜箔表面。

[0230] 关于全部实施例和比较例,以相同条件制作了多个试验片(表1)。将实施例7和比较例2的试验片的SEM剖面图像示于图1。

[0231] [表1]

[0232]

起始材料		实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9
前处理	处理条件	电解铜箔 DR-WS 40°C/1min	电解铜箔 DR-WS 40°C/1min	电解铜箔 DR-WS 40°C/1min	电解铜箔 DR-WS 40°C/1min	电解铜箔 DR-WS 40°C/1min	电解铜箔 DR-WS 40°C/1min	电解铜箔 DR-WS 40°C/1min	电解铜箔 DR-WS 40°C/1min	电解铜箔 DR-WS 40°C/1min
	氢氧化钠	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
	pH	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5	10.4	10.5	10.5	10.5
氧化处理	处理条件	73°C/2min	73°C/2min	73°C/2min	73°C/2min	73°C/2min	73°C/2min	73°C/4min	73°C/2min	73°C/2min
	氢氧化钾	4	20	20	20	20	20	20	20	12
	亚氯酸钠	58	58	58	58	58	58	58	58	45
	pH	12.3	13.4	13.4	13.4	13.3	13.4	13.4	13.4	13.4
	聚甘油聚缩水甘油醚 三(三甲氧基硅烷基丙基)异氰脲 酸酯	1	1	2	-	-	1	1	1	1
	水玻璃(硅酸钠)	-	-	-	-	1	-	-	-	-
	3-异氰酸酯丙基三乙氧基硅烷	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷	-	-	-	-	-	-	-	-	2
去除含有铜氧化物的层前的评价	Ra	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.09	0.10	0.05
	Rz	0.26	0.31	0.28	0.30	0.38	0.36	0.93	0.87	0.45
	RSm	297	232	425	254	221	202	298	1131	525
	凸部的个数(3.8μm)	45	58	29	53	57	60	45	63	26
	表面的比电导率(20GH z)	100	99	100	100	99	99	97	98	99
	高频特性 @40GHZ	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	剥离强度 (NC0207)	0.54	0.70	0.66	0.71	0.72	0.73	0.74	0.69	0.70
	耐擦性 (ΔE*ab)	3	4	41	1	5	3	28	17	32
	颜色不均(L*a,b的标准偏差)	2.5	1.9	4.3	3.2	3.8	1.3	0.4	1.3	1.8
	Ra	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.05	0.07	0.04
Rz	0.23	0.24	0.24	0.23	0.28	0.27	0.51	0.67	0.31	
表面的比电导率(20GH z)	100	100	100	99	100	99	97	98	99	
去除含有铜氧化物的层后的评价										

[0233]

前处理	起始材料	比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4	比较例 5	比较例 6	比较例 7	比较例 8	比较例 9	比较例 10
		电解铜箔 DR-WS	电解铜箔 DR-WS	电解铜箔 DR-WS	电解铜箔 DR-WS	电解铜箔 DR-WS	电解铜箔 DR-WS	电解铜箔 DR-WS	电解铜箔 DR-WS	电解铜箔 HVL	电解铜箔 VLP
处理条件		-	40°C/1min	40°C/1min	40°C/1min	40°C/1min	40°C/1min	40°C/1min	-	-	-
氢氧化钠	g/L	-	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	-	-	-
pH		-	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5	-	-	-
处理条件		-	73°C/2min	73°C/2min	73°C/4min	73°C/2min	73°C/2min	73°C/1min	-	-	-
氢氧化钾	g/L	-	20	0	20	20	20	20	-	-	-
亚氯酸钠	g/L	-	58	58	58	58	58	58	-	-	-
pH		-	13.5	11.4	13.4	13.4	13.4	13.4	-	-	-
氧化处理		-	-	1	0.1	5	-	-	-	-	-
聚甘油聚缩水甘油醚	g/L	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
三(三甲氧基硅烷基丙基)异氰脲酸酯	g/L	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
水玻璃(硅酸钠)	g/L	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3-异氰酸酯丙基三乙氧基硅烷	g/L	-	-	-	-	-	0.2	-	-	-	-
	Ra	0.03	0.10	0.03	0.11	0.03	0.09	0.03	0.08	0.15	0.09
	Rz	0.21	0.94	0.25	1.23	0.24	0.89	0.28	0.90	1.70	0.95
	RSm	1534	244	1253	423	1804	397	1121	542	821	683
凸部的个数 (3.8μm)	%	2	58	10	31	4	34	13	21	5	18
表面的比电导率 (20GH z)	kgf/cm	99	92	100	91	100	94	100	92	50	90
高频特性 @40GHz	-	○	×	○	×	○	×	○	×	×	×
剥离强度 (NC0207)	kgf/cm	0.30	0.74	0.32	0.76	0.31	0.71	0.32	0.72	0.69	0.65
耐擦性 (JIE*ab)		0	182	7	92	0	132	3	0	1	3
颜色不均 (L*5点的标准偏差)		0.2	0.4	22.1	10.5	0.2	32.4	14.2	0.5	0.3	0.3
去除含有铜氧化物的层前的评价	Ra	0.03	0.07	0.03	0.08	0.03	0.06	0.03	0.08	0.15	0.09
	Rz	0.21	0.70	0.23	0.73	0.24	0.71	0.23	0.90	1.71	0.98
去除含有铜氧化物的层后的评价	表面的比电导率 (20GH z)	100	92	99	92	100	93	99	93	49	91

[0234] 2. 去除含有铜氧化物的层前的复合铜箔的评价(结果示于表1)

[0235] (1) Ra和Rz

[0236] 使用共焦点扫描电子显微镜OPTELICS H1200 (LASERTEC株式会社制造) 测定实施例和比较例的试验片的表面形状,通过JIS B 0601:2001规定的方法算出Ra和Rz。作为测定

条件,扫描幅度设为100 μm 、扫描类型设为区域,光源设为蓝光(Blue),截止值设为1/5。物镜设为x100,目镜设为x14,数字变焦设为x1,Z间距设为10nm,获取3处的数据,将它们的平均值作为各实施例和比较例的Ra、Rz。

[0237] (2) RSm

[0238] 将实施例和比较例的试验片的RSm通过原子力显微镜(AFM:Atomic Force Microscope)进行观察,基于JIS R 1683:2007算出。

[0239] 装置:日立高新技术制造

[0240] 探针台AFM5000II

[0241] 连接设备:AFM5300E

[0242] 悬臂:SI-DF40

[0243] 使用AFM5000II中的自动设定功能进行设定

[0244] (振幅减衰率、扫描频数、I增益、P增益、A增益、S增益)

[0245] 扫描区域:5 μm 见方

[0246] 像素数:512x 512

[0247] 测定模式:DFM

[0248] 测定视野:5 μm

[0249] SIS模式:不使用

[0250] 扫描仪:20 μm 扫描仪

[0251] 测定方法:进行3次校正来测量。

[0252] ◆RSm→平均剖面解析($l_r=5\mu\text{m}$)

[0253] (3) 凸部的个数

[0254] 使用共焦点扫描电子显微镜控制器MC-1000A(LASERTEC株式会社制造),测定了实施例和比较例的试验片的凸部的高度和个数。在扫描型电子显微镜(SEM)图像中,将连接夹着凸部相邻的凹部的极小点的线段的中点与位于凹部之间的凸部的极大点的距离作为凸部的高度。使用5个独立的位置的SEM图像,对一个图像测定3处,计算其平均值,作为凸部的平均高度。接着,在5个SEM图像中,数出每3.8 μm 的高度为50nm以上1500nm以下的凸部的个数,算出5个的平均值。在原来的铜部件存在起伏的情况下,测定将原来的部件的起伏拉伸成平面的情况下的长度,换算成每3.8 μm 长度。

[0255] (4) 表面的比电导率

[0256] 表面的比电导率的评价使用了SUM-ROD Ver.7.0(SAMTECH制造)参照JIS R1627(1996)进行。通过1介电质圆柱共振器2模式法(1介电质共振器法)进行。表面的比电导率以相对于标准铜板(比电导率为 $5.8 \times 10^7 \text{S/m}$ 的无氧铜板)的比电导率求得,本试验中,由于相对介电常数和介质损耗角正切是一定的,因此比电导率可以说仅受铜箔影响。由于电力线通过电极表面上,因此能够确认铜的表面状态对于比电导率的影响。样品制成规定形状(直径40mm、厚18 μm),共振频数设为20GHz。

[0257] (5) 高频特性

[0258] 在实施例和比较例的试验片贴上4片预制片NC0207(纳美仕株式会社制造、厚度25 μm),使用真空压机加压至1.0MPa,之后通过在200 $^\circ\text{C}$ 保持60分钟来进行热压接,制作了长度100mm的微带线。使用制作的微带线,测定了高频带域的传输损失。传输特性使用了适于

测定0~40GHz带域的公知的带状线共振器法进行测定。具体而言,将S21参数通过以下的条件以无覆盖层膜的状态进行测定。

[0259] 测定条件:微带结构;基材预制片ADFLEMA NC0207;电路长度200mm;导体宽度280 μ m;导体厚度28 μ m;基材厚度100 μ m;特性阻抗50 Ω 。

[0260] 将高频特性为-0.94以上的情况评价为○,将低于-0.94的情况评价为×。

[0261] (6) 剥离强度

[0262] 对于实施例和比较例的试验片,贴上1片预制片NC0207(纳美仕株式会社制造、厚度25 μ m),使用真空压制机加压至1.0MPa,之后在200℃下保持60分钟来进行热压接,得到了叠层体试样。对于这些叠层体试样,依照90°剥离试验(日本工业规格(JIS)C5016),将复合铜箔从预制片剥离,由此测定了剥离强度。

[0263] (7) 耐擦性

[0264] 对橡皮擦(A.W.FABER—CASTELL公司制造,N6—W825R)施加100g的负载,以滑动速度65mm/sec、滑动距离25.4mm在实施例和比较例的试验片的评价面之上使橡皮擦滑动3次。测定滑动前后的评价面的颜色(L^{*}、a^{*}、b^{*})后,从得到的值依照以下的式子算出 ΔE^*_{ab} 。

$$[0265] \quad \Delta E^*_{ab} = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}$$

[0266] (8) 颜色不均

[0267] 准备实施例和比较例的80mmx120mm的试验片,测定了任意的区域5点的明度(L^{*}),算出5点之间的明度的标准偏差。

[0268] 3. 去除含有铜氧化物的层后的复合铜箔的评价(结果示于表1)

[0269] 将实施例和比较例的试验片在铜氧化物层去除剂(10重量%的硫酸水溶液)中在25度浸渍1分钟,去除了含有铜氧化物的层。浸渍后,水洗并使其干燥。

[0270] 对于去除处理后的试验片,通过与“2. 去除含有铜氧化物的层前的复合铜箔的评价”同样的方法,算出了Ra、Rz、RSm和表面电导率。

[0271] 4. 总结

[0272] 比较例1中,与树脂基材的剥离强度小。比较例2中,含有铜氧化物的层的Rz与实施例7是同等的,但作为导电体的铜部分的Rz大,表面的比电导率差,高频特性也差,而且耐擦性也低。比较例3中,与树脂基材的剥离强度小,颜色不均也大。比较例4中,铜部分的Rz大,表面的比电导率差,耐擦性也低。比较例5中,RSm大,与树脂基材的剥离强度小。比较例6中,铜部分的Rz大,耐擦性低,颜色不均也大。比较例7中,与树脂基材的剥离强度小,颜色不均也大。比较例8~10中,铜部分的Rz大,表面的比电导率差,高频特性也差。与此相对,实施例1~9中,作为导电体的铜部分的表面是平滑的,因此显示出良好的比电导率和高频特性,通过形成铜氧化物而显示出良好的与树脂基材的剥离强度。

[0273] 如上所述,在本发明的实施例中,通过控制存在于含有铜氧化物的层之下的铜部分的粗度,而不是控制含有铜氧化物的层的表面粗糙度,能够使表面的比电导率和高频特性变得良好。

[0274] 产业上的可利用性

[0275] 通过本发明,能够提供一种新型的复合铜部件。本发明的复合铜部件适于制造高频(例如1GHz以上、10GHz以上、20GHz以上或40GHz以上)的交流电流用电路板。

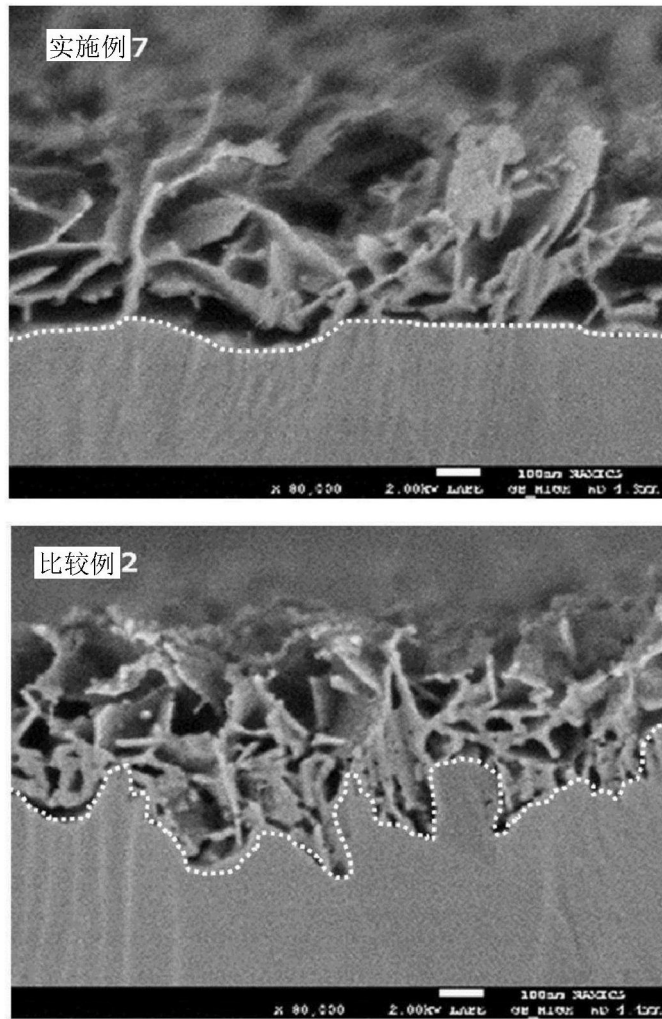
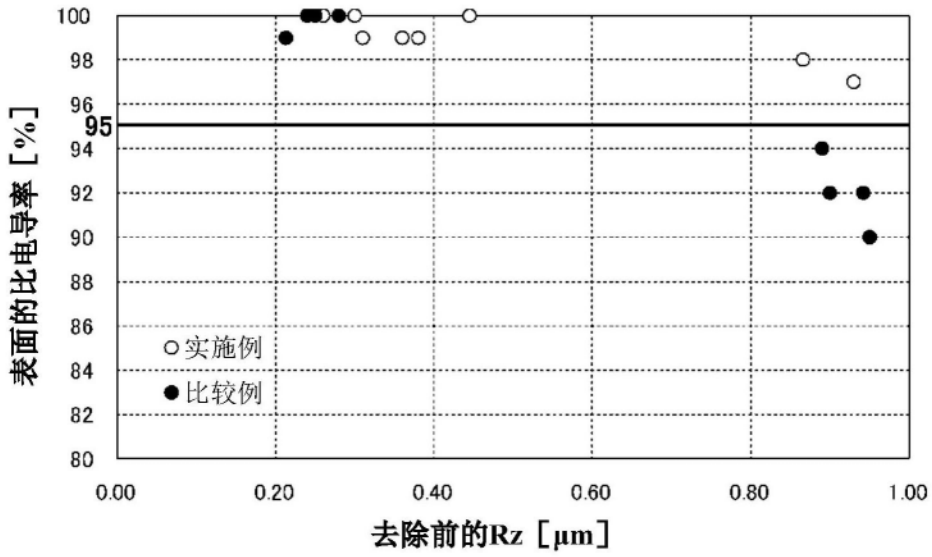


图1

去除含有铜氧化物的层前的Rz与表面的比电导率



去除含有铜氧化物的层后的Rz与表面的比电导率

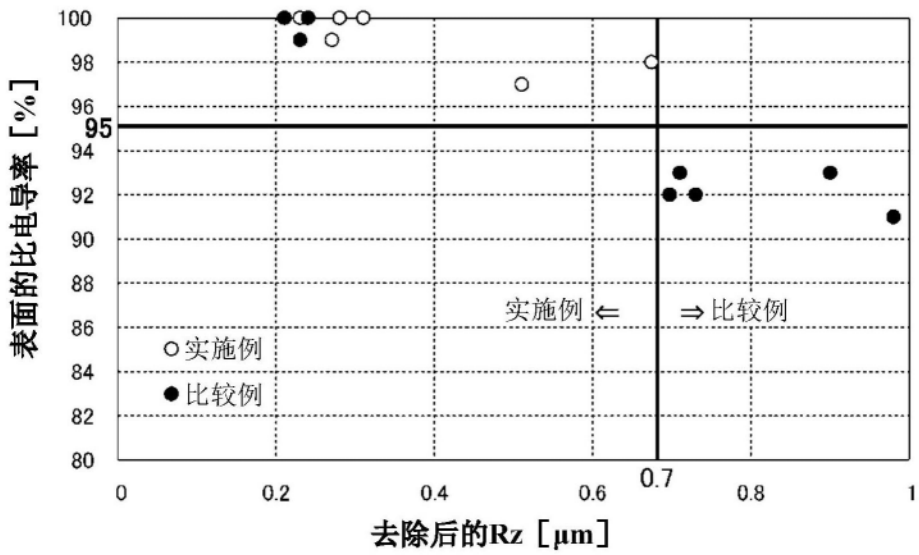


图2