



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101426959 B

(45) 授权公告日 2010. 11. 17

(21) 申请号 200780014514. 0

代理人 高龙鑫 吴小瑛

(22) 申请日 2007. 04. 26

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

126720/2006 2006. 04. 28 JP

C25D 1/04 (2006. 01)

252595/2006 2006. 09. 19 JP

H05K 1/09 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008. 10. 22

(56) 对比文件

CN 1380915 A, 2002. 11. 20, 说明书第 14 页第 1 段.

全文.

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2007/059056 2007. 04. 26

US 6231742 B1, 2001. 05. 15, 实施例 3-8.

全文.

(87) PCT申请的公布数据

W02007/125994 JA 2007. 11. 08

CN 1193360 A, 1998. 09. 16, 说明书第 11 页表 4 实施例 3, 第 6 页第倒数第 2 段 - 第 8 页第 2 段.

全文.

(73) 专利权人 三井金属矿业株式会社

地址 日本东京都

审查员 尹会燕

(72) 发明人 酒井久雄 高桥胜 松田光由

土桥诚

(74) 专利代理机构 隆天国际知识产权代理有限公司

公司 72003

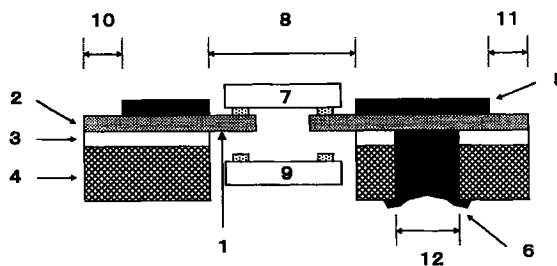
权利要求书 2 页 说明书 16 页 附图 1 页

(54) 发明名称

电解铜箔、采用该电解铜箔的表面处理铜箔及采用该表面处理铜箔的覆铜层压板以及该电解铜箔的制造方法

(57) 摘要

本发明目的是提供一种具有与原来的低轮廓电解铜箔同等的低轮廓表面并且具有极大机械强度的电解铜箔及其制造方法。为了达成该目的,制成铜的析出晶粒微细、其粒径的偏差控制为现有技术中所没有的的小的程度的电解铜箔。该电解铜箔具有由于低轮廓而有光泽的表面,并且,具有常态拉伸强度值为 $70\text{kgf/mm}^2 \sim 100\text{kgf/mm}^2$ 的极大机械强度,即使加热 ($180^\circ\text{C} \times 60$ 分钟) 后,也具有常态拉伸强度值的 85% 以上的拉伸强度值。该电解铜箔通过采用硫酸系铜电解液的电解法制造,该电解液含有具有苯环上结合了磺酸基的结构的化合物、活性硫化合物的磺酸盐、具有环状结构的季铵盐聚合物。该电解铜箔,如图所示,适合于具有飞线的 TAB 的制造。



1. 一种电解铜箔,通过电解铜电解液而得到,其中,常态拉伸强度值为 $70\text{kg f/mm}^2 \sim 100\text{kg f/mm}^2$,在 $180^\circ\text{C} \times 60$ 分钟加热后的拉伸强度值为常态拉伸强度值的 85% 以上。

2. 按照权利要求 1 所述的电解铜箔,其中,制造后经过 30 天后的常态拉伸强度值为 65kg f/mm^2 。

3. 按照权利要求 1 所述的电解铜箔,其中,常态伸长率值为 $3\% \sim 15\%$ 。

4. 按照权利要求 1 所述的电解铜箔,其中,在 $180^\circ\text{C} \times 60$ 分钟加热后的伸长率值在常态伸长率值以下。

5. 按照权利要求 1 ~ 4 中任何一项所述的电解铜箔,其中,以对析出面的宽度方向为 60° 的反射角来测定的光泽度 $G_s 60^\circ$ 的值为 80 以上。

6. 一种表面处理电解铜箔,其特征在于,对权利要求 1 ~ 5 中任何一项所述的电解铜箔的表面进行了粗糙化处理、防锈处理、硅烷偶合剂处理中的任何一种或 2 种以上的处理。

7. 一种电解铜箔的制造方法,制造权利要求 1 ~ 5 中任何一项所述的电解铜箔,其通过采用硫酸系铜电解液的电解法制造电解铜箔,其特征在于,该硫酸系铜电解液,含有下列添加剂 A ~ 添加剂 C:

添加剂 A:具有含苯环与氮原子的杂环的化合物或硫代尿素类化合物,且在该杂环上具有结合了巯基的结构;

添加剂 B:活性硫化合物的磺酸盐;

添加剂 C:具有环状结构的季铵盐聚合物。

8. 按照权利要求 7 所述的电解铜箔的制造方法,其中,上述添加剂 A,为咪唑类化合物、噻唑类化合物、四唑类化合物、或两端具有的链烷基的碳原子数为 2 个以上的硫代尿素类化合物中的任何 1 种或 2 种以上。

9. 按照权利要求 8 所述的电解铜箔的制造方法,其中,上述添加剂 A 的苯环上结合有磺酸基。

10. 按照权利要求 9 所述的电解铜箔的制造方法,其中,上述添加剂 A,为从 2- 巯基 -5- 苯并咪唑磺酸、3-(5- 巯基 -1H- 四唑基) 苯磺酸酯、2- 巯基苯并噻唑或 N-N 二乙基硫代尿素中选出的任何 1 种或 2 种以上。

11. 按照权利要求 7 所述的电解铜箔的制造方法,其中,上述添加剂 A 在上述硫酸系铜电解液中的总浓度为 $1\text{ppm} \sim 50\text{ppm}$ 。

12. 按照权利要求 7 所述的电解铜箔的制造方法,其中,上述添加剂 B 为 3- 巯基 -1- 丙磺酸或双 (3- 巯丙基) 二硫化物的任何 1 种或混合物。

13. 按照权利要求 7 所述的电解铜箔的制造方法,其中,上述添加剂 B 在上述硫酸系铜电解液中的浓度为 $1\text{ppm} \sim 80\text{ppm}$ 。

14. 按照权利要求 7 所述的电解铜箔的制造方法,其中,上述添加剂 C,为二烯丙基二甲基氯化铵聚合物。

15. 按照权利要求 7 所述的电解铜箔的制造方法,其中,上述添加剂 C 在上述硫酸系铜电解液中的浓度为 $0.5\text{ppm} \sim 100\text{ppm}$ 。

16. 按照权利要求 7 所述的电解铜箔的制造方法,其中,上述硫酸系铜电解液中的上述添加剂 B 的浓度与上述添加剂 C 的浓度之比 B 浓度 / C 浓度的值为 $0.07 \sim 1.4$ 。

17. 按照权利要求 7 所述的电解铜箔的制造方法,其中,上述硫酸系铜电解液中的氯浓

度为 5ppm ~ 100ppm。

18. 一种覆铜层压板,其由权利要求 6 所述的表面处理电解铜箔与绝缘层构成材料贴合而成。

19. 按照权利要求 18 中所述的覆铜层压板,其特征在于,上述绝缘层构成材料含有骨架材料,使该覆铜层压板成为刚性覆铜层压板。

20. 一种刚性印刷布线板,其中,采用权利要求 19 中所述的刚性覆铜层压板而制成。

21. 按照权利要求 18 中所述的覆铜层压板,其特征在于,上述绝缘层构成材料由具有挠性的挠性原材料构成,使该覆铜层压板成为挠性覆铜层压板。

22. 一种挠性印刷布线板,其中,采用权利要求 21 中所述的挠性覆铜层压板而制成。

电解铜箔、采用该电解铜箔的表面处理铜箔及采用该表面处理铜箔的覆铜层压板以及该电解铜箔的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及电解铜箔、采用该电解铜箔的表面处理铜箔及采用该表面处理铜箔的覆铜层压板以及该电解铜箔的制造方法。特别是,涉及析出面为低轮廓且机械强度大的电解铜箔及其制造方法。

背景技术

[0002] 针对电子及电气仪器小型化、轻量化等所谓的轻、薄、短、小化的要求,近年来,对印刷布线板也提出同样的要求。要求在该印刷布线板上的有限的搭载空间中,形成与小型化及高性能化相对应的电路,因而要求进行电路的精细间距化制成高密度化的电路。为了得到上述的精细间距电路,已采取了采用更薄的铜箔且降低该铜箔的基材密接面的粗糙度、缩短过度的蚀刻时间的对策。

[0003] 为了为此目的,通常,使用低轮廓的电解铜箔。另外,为了达成即使形成了薄箔化铜箔与覆铜层压板的操作性也良好,也已注意到了使机械强度变得更大。这种低轮廓且机械强度也优良的电解铜箔,在专利文献 1 及专利文献 2 中已经公开。下面对其加以简单说明。

[0004] 专利文献 1 提供了一种电解铜箔制造方法,其以提供具有在印刷布线板及锂二次电池用负极集电体中可实际应用的低粗糙面、同时疲劳弯曲性也优良的低粗糙面电解铜箔为目的,具体的是,是以提供具有粗糙面的粗糙度 R_z 在 $2.0\mu\text{m}$ 以下、该粗糙面上无凹凸起伏的均匀的低粗糙度化的粗糙面,并且 180°C 时的伸长率为 10.0% 以上的低粗糙面电解铜箔为目的,其采用硫酸—硫酸铜水溶液作为电解液,由铂元素或其氧化物元素被覆的钛板构成的不溶性阳极以及采用钛制鼓状物的与该阳极对置的阴极,在该两极间通过直流电。在该制造方法中,由于上述电解液中存在氧化乙烯类表面活性剂、聚乙烯亚胺或其衍生物、活性有机硫化合物的磺酸盐及氯离子,可以得到具有粗糙面的粗糙度 R_z 在 $2.0\mu\text{m}$ 以下、该粗糙面上无凹凸起伏的均匀的低粗糙度的粗糙面,并且 180°C 时的伸长率为 10.0% 以上的低粗糙面电解铜箔。该专利文献 1 的实施例中公开了一种电解铜箔,该得到的电解铜箔的析出面的表面粗糙度 (R_z) 为 $0.9\mu\text{m} \sim 2.0\mu\text{m}$ 、常态伸长率值为 $10\% \sim 18\%$ 、 180°C 时的伸长率值为 $10\% \sim 20\%$ 、常态拉伸强度值为 $340\text{MPa} \sim 500\text{MPa}$ 、 180°C 时的拉伸强度值为 $180\text{MPa} \sim 280\text{MPa}$ 。另外,公开了该电解铜箔的析出面的宽度方向的光泽度 [$G_s(85^\circ)$] 为 $120 \sim 132$ 。

[0005] 另外,专利文献 2 中提供了一种制得低粗糙面电解铜箔的制造技术,其以提供一种粗糙面进行了低粗糙度化的、伴随着经时处理或加热处理的抗张力的降低率低、而且在高温下伸长率优良的低粗糙面电解铜箔及其制造方法为目的,其通过向硫酸—硫酸铜水溶液构成的电解液中添加羟乙基纤维素、聚乙烯亚胺、乙炔二醇、活性有机硫化合物的磺酸盐及氯离子五种添加剂,使电解铜箔的粗糙面的粗糙度 R_z 在 $2.5\mu\text{m}$ 以下,从电解沉积完成时至 20 分钟以内测定的 25°C 的抗张力为 500MPa 以上,同时从电解沉积完成时至经过 300 分

钟时测定的 25℃抗张力的降低率在 10%以下,或从电解沉积完成时至在 100℃下加热处理 10 分钟后测定的 25℃下的抗张力的降低率在 10%以下,并且,180℃的伸长率在 6%以上。

[0006] 该专利文献 2 的实施例中公开了一种电解铜箔,其以由硫酸 (H_2SO_4) 100g/L、硫酸铜五水合物 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 280g/L 的硫酸—硫酸铜水溶液构成的电解液作为基本溶液,添加作为添加剂的羟乙基纤维素、聚乙烯亚胺、3—巯基—1—丙磺酸钠、乙炔二醇及盐酸,把该电解液填充在铂金属氧化物被覆的钛构成的不溶性阳极和作为阴极的钛制阴极鼓之间,在电解电流密度 $40\text{A}/\text{dm}^2$ 、电解液温 40℃下进行电极沉淀而得到,其厚度为 $18\mu\text{m}$,其析出面的表面粗糙度 (R_z) 为 $1.5 \sim 2.3\mu\text{m}$ 、常态抗张力为 $650\text{MPa} \sim 900\text{MPa}$ 、100℃加热 10 分钟后的抗张力降低率为 $0\% \sim 7.7\%$ 。

[0007] 如上所述,按照各个实施例,采用这些制造方法制造的电解铜箔的析出面为低轮廓。该水平,作为现有技术的低轮廓电解铜箔是优选的,在精细间距电路形成中可以发挥效果。另外,还公开了可以得到比现有技术的电解铜箔优良的机械强度。还有,为慎重起见而说明,所谓印刷布线板用铜箔中的低轮廓,是指铜箔与绝缘层构成材料的接合界面中的凹凸低。

[0008] 专利文献 1:特开 2004—263289 号公报

[0009] 专利文献 2:特开 2004—339558 号公报

发明内容

[0010] 发明要解决的课题

[0011] 如上所述,印刷布线板用电解铜箔,存在具有各种品质的多种制品及品种。特别是,在直接进行 IC 芯片等器件安装的卷带自动结合 (TAB) 基板上,可以形成远远超过刚性印刷布线板的精细间距电路,对低轮廓电解铜箔的要求显著。然而, TAB 基板,如图 1 的示意性所示,具有飞线 (flying lead) 1,在该部分上直接安装器件。因此,当采用的电解铜箔的机械强度小时,通过结合时的压力,飞线 1 呈现伸长的缺点。另外,除飞线 1 外,图 1 中示意性地表示出,含有由铜箔形成的电路 2、粘接剂 3、基膜 (聚酰亚胺膜) 4、焊料保护膜 5、里侧焊料保护膜 6、元件 (IC 芯片) 7、IC 连接部 (器件孔) 8、同轴结合用支撑台 9、与液晶显示面板等连接的连接部第 1 端子部 10、与印刷布线板连接的连接部第 2 端子部 11、弯曲部 12 构成的 TAB 的器件孔部分的剖面。

[0012] 与此相对,人们判断对电解铜箔的机械强度的增大有个界限,从而有制造制品从 TAB 基板向图 2 示意性表示的无飞线的 COF 基板 (覆晶薄膜) 偏移的动向。在 COF 基板上安装器件成为主流,则可以说从业人员持有的 TAB 基板用结合机 (bonding machine) 将不能有效利用,会造成社会资本的损失。为了解决此问题,考虑到在 TAB 基板中形成细线电路,可期望拉伸强度超过 $70\text{kg f}/\text{mm}^2$ 的与磷青铜硬材料同等机械强度的电解铜箔。还有,除焊接引线 1 外,图 2 中示意性地表示出,由铜箔形成的电路 2'、基膜 (聚酰亚胺膜) 4、焊料保护膜 5'、器件 (IC 芯片) 7'、IC 连接部 8'、与液晶显示面板等连接的连接部第 1 端子部 10'、与印刷布线板连接的连接部第 2 端子部 11'、弯曲部 12' 所构成的 COF 剖面。

[0013] 超过上述 $70\text{kg f}/\text{mm}^2$ 拉伸强度值的电解铜箔,已在专利文献 2 中进行公开。然而,即使实施作为后述的比较例所示出的跟踪实验,也得不到专利文献 2 中所述水平的高强度,拉伸强度值仅为 $58\text{kg f}/\text{mm}^2$ 左右。因此,采用电解铜箔,难以稳定生产具有拉伸强度

值超过 70kg f/mm^2 的与磷青铜同等机械强度的制品。

[0014] 从上述分析可知,印刷布线板行业希望获得具有低轮廓表面且机械强度为现有技术几乎没有的极大的电解铜箔及其稳定的制造方法。

[0015] 解决课题的方法

[0016] 因此,本发明人等,进行了悉心研究,其结果是得到下述电解铜箔及其制造方法,即,通过使铜的析出晶体粒子微细、其粒径的偏差小至现有技术所没有的低水平,从而具有由于低轮廓而具有光泽的析出面,且其机械强度极大并且机械特性的经时变化小。

[0017] 本发明涉及的电解铜箔:本发明涉及的电解铜箔,其特征在于,通过电解铜电解液所得到的电解铜箔中,常态拉伸强度值为 $70\text{kg f/mm}^2 \sim 100\text{kgf/mm}^2$ 。

[0018] 而且,本发明涉及的电解铜箔,优选 $180^\circ\text{C} \times 60$ 分钟加热后的拉伸强度值为常态拉伸强度值的 85% 以上。

[0019] 另外,本发明涉及的电解铜箔,优选制造后经过 30 天后的常态拉伸强度值为 65kg f/mm^2 以上。

[0020] 另外,本发明涉及的电解铜箔,优选常态伸长率值为 $3\% \sim 15\%$ 。

[0021] 而且,本发明涉及的电解铜箔,其特征在于, $180^\circ\text{C} \times 60$ 分钟加热后的伸长率值比常态伸长率值低。

[0022] 另外,上述本发明涉及的电解铜箔,优选以对析出面的宽度方向为 60° 的入反射角测定的光泽度 $[Gs(60^\circ)]$ 的值为 80 以上。

[0023] 本发明涉及的表面处理电解铜箔:本发明涉及的表面处理电解铜箔,其特征在于,对上述电解铜箔的表面进行粗糙化处理、防锈处理、硅烷偶合剂处理的任何一种或 2 种以上的处理。

[0024] 本发明涉及的电解铜箔的制造方法:本发明涉及的电解铜箔的制造方法,通过采用硫酸系铜电解液的电解法制造电解铜箔,其特征在于,该硫酸系铜电解液,采用含有下列添加剂 A ~ 添加剂 C 的铜电解液。

[0025] 添加剂 A:具有在杂环上结合了巯基的结构化合物或硫代尿素类化合物,该杂环含苯环与氮原子。

[0026] 添加剂 B:活性硫化合物的磺酸盐。

[0027] 添加剂 C:具有环状结构的季铵盐聚合物。

[0028] 本发明涉及的电解铜箔的制造方法中,上述添加剂 A,优选采用咪唑类化合物、噻唑类化合物、四唑类化合物、或两端有链烷基的碳原子数 2 以上的硫代尿素类化合物中的任何 1 种或 2 种以上。

[0029] 本发明涉及的电解铜箔的制造方法中使用的上述添加剂 A,更优选其苯环上结合了磺酸基的物质。

[0030] 而且,上述添加剂 A,优选采用 2—巯基—5—苯并咪唑磺酸、3—(5—巯基—1H—四唑基)苯磺酸酯、2—巯基苯噻唑或 N—N—二乙基硫代尿素的任何 1 种或 2 种以上。

[0031] 另外,上述添加剂 A 在上述硫酸系铜电解液中的总浓度优选为 $1\text{ppm} \sim 50\text{ppm}$ 。

[0032] 本发明涉及的电解铜箔的制造方法中使用的上述添加剂 B,优选 3—巯基—1—丙磺酸或双(3—磺丙基)二硫化物的任何 1 种或混合物。

[0033] 而且,上述添加剂 B 在上述硫酸系铜电解液中的浓度优选为 $1\text{ppm} \sim 80\text{ppm}$ 。

[0034] 本发明涉及的电解铜箔的制造方法中使用的上述添加剂 C, 优选二烯丙基二甲基氯化铵聚合物。

[0035] 而且, 上述添加剂 C 在上述硫酸系铜电解液中的浓度优选为 0.5ppm ~ 100ppm。

[0036] 另外, 上述硫酸系铜电解液中的上述添加剂 B 的浓度与上述添加剂 C 的浓度之比 $[(B \text{ 浓度}) / (C \text{ 浓度})]$ 的值优选为 0.07 ~ 1.4。

[0037] 本发明涉及的电解铜箔的制造方法中的上述硫酸系铜电解液中的氯浓度优选为 5ppm ~ 100ppm。

[0038] 本发明涉及的覆铜层压板: 本发明涉及的覆铜层压板系将上述表面处理电解铜箔与绝缘层构成材料贴合而得到。而且, 构成本发明涉及的覆铜层压板的上述绝缘层构成材料, 当含有骨架材料时, 形成刚性覆铜层压板。另一方面, 构成本发明涉及的覆铜层压板的上述绝缘层构成材料, 当为具有挠性的挠性原材料时, 形成挠性覆铜层压板。

[0039] 本发明涉及的印刷布线板: 采用本发明涉及的表面处理电解铜箔得到的覆铜层压板上实施用于形成布线的蚀刻加工, 借此得到本发明涉及的印刷布线板。即, 通过采用上述刚性覆铜层压板, 可以得到刚性印刷布线板。而且, 通过采用上述挠性覆铜层压板, 可以得到挠性印刷布线板。

[0040] 发明的效果

[0041] 本发明涉及的电解铜箔, 其特征在于, 铜的析出晶体粒子微细, 其粒径偏差比现有技术的小。其结果是, 具有通过与现有技术的低轮廓电解铜箔同等的低轮廓而形成有光泽的析出面, 并且, 具有极大的机械强度。另外, 该机械强度即使加热也不会太降低, 制造后经时变化也小。因此, 采用该电解铜箔得到的表面处理电解铜箔, 也可具有同样大的机械强度及低轮廓表面。如采用该表面处理电解铜箔, 可优先确保基板强度, 其结果是, 即使是不能减薄铜箔层的印刷布线板, 也能既确保与要求的水平吻合的基板强度又能使铜箔层变薄。因此, 在形成精细间距电路的同时可使基板重量减轻。

[0042] 而且, 该电解铜箔及表面处理电解铜箔的制造方法, 其特征在于, 使用的铜电解液的组成。因此, 不需新的设备, 使用现有技术的设备, 也不会引起生产效率的降低。而且, 该铜电解液, 由于溶液稳定性优良, 可以耐长时间连续使用, 故经济性也优良。

[0043] 另外, 采用该表面处理电解铜箔得到的覆铜层压板, 即使板的厚度变薄, 由于电解铜箔具有极大的机械强度, 故操作时的垂度、变形也小, 操作也容易。特别是该电解铜箔与作为绝缘层形成材料的膜进行贴合可形成挠性覆铜层压板, 如其在要求精细间距严格的 TAB 基板上使用, 则由于电解铜箔的机械强度极大, 故可以制造具有现有技术不能实用化的细的飞线的 TAB 基板。

附图说明

[0044] 图 1 是表示采用具有飞线的 TAB 的 LCD 面板驱动用的器件 (IC) 的安装例的示意图。

[0045] 图 2 是表示采用具有膜形成的衬里的 COF 的 LCD 面板驱动用器件 (IC) 的安装例的示意图。

[0046] 附图标记的说明

[0047] 1 飞线

- [0048] 2、2' 由铜箔形成的电路
- [0049] 3 粘接剂
- [0050] 4、4' 基膜（聚酰亚胺膜）
- [0051] 5、5 焊料保护膜
- [0052] 6 里侧焊料保护膜
- [0053] 7、7' 器件（IC 芯片）
- [0054] 8、8' IC 连接部（图 1 中又称器件孔）
- [0055] 9 同轴结合用支撑台
- [0056] 10、10' 第 1 端子部（与液晶显示器面板的连接部）
- [0057] 11、11' 第 2 端子部（与印刷布线板的连接部）
- [0058] 12、12' 弯曲部

具体实施方式

[0059] 本发明涉及的电解铜箔的实施方式：下面，在对本发明涉及的电解铜箔进行说明前，为了容易理解说明，先介绍一般的电解铜箔的制造方法。所谓本发明涉及的“电解铜箔”，是指处于未进行任何表面处理的状态的电解铜箔，有时称作“未处理铜箔”、“淀积箔”等。在本说明书中，将其仅称作“电解铜箔”。在该电解铜箔制造时，一般可采用连续生产法，在形成鼓状的旋转阴极与沿该旋转阴极的形状对置的铅类阳极或尺寸稳定性阳极（Dimension Stable Anode :DSA）之间，流过硫酸系铜电解液，利用电解反应使铜在旋转阴极表面析出，将析出成薄膜状的铜作为箔从旋转阴极连续剥离、卷取。

[0060] 该电解铜箔从与旋转阴极的接触状态剥离侧的表面形状，复印上研磨处理过的旋转阴极表面的形状，由于具有光泽，故将该面称作“光泽面”。反之，处于析出侧的表面形状，由于析出的铜的结晶成长速度因各个结晶面而异，通常多显示山形凹凸形状，故将该面称作“粗糙面”。然而，在本发明中由于形成平滑的形状，故称该侧为“析出面”。

[0061] 对这样得到的电解铜箔实施粗糙化处理或防锈处理等表面处理，以使与绝缘层构成材料的粘接力通过机械锚合效果而增强或用于防止氧化，形成市场上流通的表面处理电解铜箔。另一方面，根据用途也可不实施粗糙化处理而加以使用。

[0062] 本发明涉及的电解铜箔，具有常态拉伸强度值为 $70\text{kg f/mm}^2 \sim 100\text{kgf/mm}^2$ 的现有技术没有的极大的机械强度。所谓该常态拉伸强度，是指于室温下以一定速度进行拉伸试验，测定直至断裂时的荷重的变化，从最大荷重计算得到的机械特性。而且，上述拉伸强度值，是对从旋转阴极剥离的电解铜箔没有进行任何处理的原样状态下进行测定所得到的值。通过该测定，也可同时得到常态拉伸率的测定结果。现有技术的电解铜箔，通常的常态拉伸强度值在 60kg f/mm^2 以下（一般处于 $30\text{kg f/mm}^2 \sim 45\text{kg f/mm}^2$ 的范围），不存在呈现大于 70kg f/mm^2 的常态拉伸强度值的制品。即，本发明涉及的电解铜箔，常态拉伸强度值为 $70\text{kg f/mm}^2 \sim 100\text{kg f/mm}^2$ ，具有与磷青铜硬材料（质量等级：EH）同等或高的高水平拉伸强度。而且，如后所述，其特征在于，即使加热铜箔，其拉伸强度值的降低也少。

[0063] 而且，本发明涉及的电解铜箔，具有非常微细而均匀的晶粒。因此，由于晶粒微细，故析出面形成平坦、高光泽的表面。另外，由于蚀刻优先溶解晶粒边界，故晶粒愈微细，布线的侧面蚀刻性愈提高，形成的布线的直线性愈提高。

[0064] 另外,考虑金属箔的耐折性能测定及供给拉伸试验时的断裂机理。认为是,在试验中试片或电路的边缘部发生微型裂缝,在该微型裂缝上集中了耐折应力或拉伸应力,引起裂缝传播而产生断裂。此时的裂缝传播,主要是沿晶粒边界的传播。因此,当具有微细的晶粒时,成为裂缝传播路线的晶粒边界距离加长,裂缝传播即断裂阻力加大。结果是,呈现高于 70kg f/mm^2 的高的拉伸强度值。而且,按照更优选的实施方式,可以得到高于 80kg f/mm^2 的拉伸强度值。

[0065] 作为呈现这样大的常态拉伸强度值的铜箔,存在加工度提高的压延铜箔。然而,压延铜箔易发挥通过加热引起的退火效果,机械强度容易降低。反之,当采用本发明的电解铜箔时,即使加热,拉伸强度值的降低也小。即,本发明涉及的电解铜箔, $180^\circ\text{C} \times 60$ 分钟加热后的拉伸强度值,能够保持常态拉伸强度值的 85% 以上,更优选保持 90% 以上。在此,所谓加热后拉伸强度值,系指本发明涉及的电解铜箔在 $180^\circ\text{C} \times 60$ 分钟的大气环境中加热,然后放置冷却至室温而测定的拉伸强度。当采用现有技术的电解铜箔时, $180^\circ\text{C} \times 60$ 分钟加热后的拉伸强度值,通常为常态拉伸强度值的 60% 以下。本发明涉及的电解铜箔加热后的拉伸强度值降低少,是由于本发明涉及的电解铜箔的晶粒微细,同时晶粒的粒径偏差小,在电解时内部包含的添加剂成分在晶粒边界上分布均匀所致。该添加剂成分,在加热时具有金属铜的扩散障碍的功能,能抑制晶粒的粗大化,因此,即使在加热后也可以保持晶粒微细化的效果。还有,选择 $180^\circ\text{C} \times 60$ 分钟的加热条件是由于接近最通常的覆铜层压板制造时采用的热压温度条件。

[0066] 另外,本发明涉及的电解铜箔,优选制造后经过 30 天后的常态拉伸强度值为 65kg f/mm^2 以上。一般情况下,作为电解铜箔的质量保证期间,要求最少 3 个月,因此,优选采用制造后经过 3 个月后的常态拉伸强度进行品质保证。然而,电解铜箔的机械特性,有下述倾向,即,即使于室温下保存,也从刚制造后开始发生经时变化,当制造后经过 30 天而稳定化,其后只要于室温保存,就不会发生显著的机械特性变化。因此,测定制造后经过 30 天的常态拉伸强度,则对本发明涉及的电解铜箔进行品质保证在事实上成为可能。在这里,未示出制造后经过 30 天后的常态拉伸强度值的上限,但由于晶粒愈微细,经时变化愈小,因而可以认为与常态拉伸强度值同程度的 100kgf/mm^2 。

[0067] 另外,本发明涉及的电解铜箔,常态伸长率值为 3%~15% 的范围。如常态伸长率值在 3% 以上,则在制造贯穿孔基板时,即使通过机械钻在覆铜层压板上进行冲孔加工,也不发生箔裂缝。本发明涉及的电解铜箔的常态伸长率值上限,由于晶粒微细,经验值为 15% 左右。然而,如考虑上述机械钻孔的加工性,更优选 10% 以下。

[0068] 另外,本发明涉及的电解铜箔,其特征在于, $180^\circ\text{C} \times 60$ 分钟加热后的伸长率值,比常态伸长率值低。这里所说的加热后伸长率,意指本发明涉及的电解铜箔,于 $180^\circ\text{C} \times 60$ 分钟的大气环境中加热,然后放置冷却至室温后测定的伸长率。许多现有技术的电解铜箔,当加热时呈现退火效果。其中,采用低温退火性良好的电解铜箔时,已发现,在 $180^\circ\text{C} \times 5$ 分钟~15 分钟左右加热下,伸长率值降低,但降低率低于 5% 的水平,当进行 $180^\circ\text{C} \times 60$ 分钟的加热时,加热后伸长率值比常态伸长率值大。与此相对,本发明涉及的电解铜箔, $180^\circ\text{C} \times 60$ 分钟加热后的伸长率值与常态伸长率值作基准进行比较,呈现低的值,所以,通过加热的伸长率变化,与现有技术的电解铜箔不同。

[0069] 更具体地说,本发明涉及的电解铜箔的加热后伸长率值,当以常态伸长率值作为

100%时,伸长率值在5%~50%范围内降低。这种加热则拉伸强度值与伸长率值降低的现象,可以认为与展铜制品(伸铜品)领域所述的退火固化现象相同。因此,当进一步继续加热时,加热后拉伸强度值继续降低,加热后伸长率从某个时点转变成向上升的方向。

[0070] 另外,考虑上述电解铜箔的制造方法,可知所得到的晶粒微细而均匀能发挥其析出面的凹凸形状为平滑的效果。作为表示本发明涉及的电解铜箔的析出面的平滑性的指标,采用光泽度,则其析出面的光泽度[Gs(60°)]为80以上。以采用下述制造方法为前提,当该光泽度[Gs(60°)]为80以上时,则呈现常态拉伸强度值为70kg f/mm²~100kg f/mm²、180℃×60分钟加热后的加热后拉伸强度值为常态拉伸强度值的85%以上、更优选为90%以上的机械特性。

[0071] 本发明涉及的表面处理电解铜箔:本发明涉及的表面处理电解铜箔,系上述电解铜箔表面实施粗糙化处理、防锈处理、硅烷偶合剂处理的任何1种或2种以上处理的电解铜箔。对本发明涉及的表面处理电解铜箔实施各种表面处理,考虑根据用途所要求的特性,对表面实施为了赋予粘接强度、耐药品性及耐热性等的粗糙化处理、防锈处理、硅烷偶合剂处理等。

[0072] 这里所述的粗糙化处理,是用物理法提高与绝缘层构成材料的密接性的处理,一般在析出面上实施。具体的是,可以采用在电解铜箔表面附着形成微细的金属粒子,或用蚀刻法形成粗糙表面的任何方法。一般采用前者的附着形成微细的金属粒子的粗糙化处理工序。而且,该粗糙化处理工序,通常由在电解铜箔析出面上析出附着微细的铜粒子的过度电镀工序以及为了防止该微细的铜粒子脱落的被覆电镀工序构成。

[0073] 接下来,对防锈处理加以说明。该防锈处理,在覆铜层压板及印刷布线板等制造过程中,设置用以防止表面处理电解铜箔的表面被氧化腐蚀的被覆层。防锈处理的方法,可以采用使用苯并三唑、咪唑等的有机防锈,或使用锌、铬酸盐、锌合金等的无机防锈的任何一种而无问题,选择最适合使用目的的防锈方法即可。而且,作为防锈层的形成方法,当采用有机防锈时,可以采用有机防锈剂的浸渍涂布方法、喷淋涂布法、电解沉积法等方法。当采用无机防锈时,可以采用电解法、非电解电镀法、溅射法及置换析出法等,防锈元素可在电解铜箔层表面上析出。

[0074] 然而,所谓硅烷偶合剂处理,系在粗糙化处理、防锈处理等终止后,用化学法提高与绝缘层构成材料的密接性的处理。作为这里所述的硅烷偶合剂处理中使用的硅烷偶合剂,未作特别限定,考虑所使用的绝缘层构成材料、印刷布线板制造工序使用的电镀液的性质,可从环氧类硅烷偶合剂、氨基类硅烷偶合剂、巯基类硅烷偶合剂等中任意选择使用。而且,为了形成硅烷偶合剂层,可以采用使用硅烷偶合剂溶液的浸渍涂布、喷淋涂布、电解沉积等方法。

[0075] 本发明涉及的电解铜箔的制造方式:本发明涉及的电解铜箔的制造方法,采用硫酸系铜电解液,通过电解法制造电解铜箔,其特征在于,该硫酸系铜电解液中含有下列添加剂A~添加剂C。而且,这里所述的硫酸系铜电解液中的铜浓度为50g/L~120g/L、更优选的范围是50g/L~80g/L。另外,游离的硫酸浓度为60g/L~250g/L、更优选的范围是80g/L~150g/L的水平。下面,依次说明添加剂。

[0076] 添加剂A的最上位概念是含N与S的化合物,优选的是具有含苯环与N的杂环,且在该杂环上结合了巯基的结构化合物。该添加剂A,其作用是对得到的电解铜箔赋予高的

拉伸强度值。添加剂 A, 在电解铜箔的电极沉淀时, 在晶粒边界易均匀分布, 促进析出铜的晶粒微细化的效果优良, 有利于电解铜箔制造的稳定化。与此相对, 已知作为添加剂显示同样效果的硫代尿素, 其缺点是, 硫代尿素的分解物为低分子量, 去除困难, 因而包含在电极沉淀出的电解铜箔中及使铜的析出状态难以稳定。因此, 当采用基本具有苯环等的稳定结构的、含 N 的杂环结构的添加剂时, 由于具有在硫酸铜溶液中难以分解的稳定结构, 因而优选。而且, 如果具有巯基结合在杂环上、磺基结合在苯环上的结构, 则极性大, 容易在水溶液系中溶解, 可以保持作为硫酸系铜电解液中使用的添加剂的效果及其稳定性。

[0077] 而且, 不具有与上述添加剂 A 同样结构 (具有含苯环与 N 的杂环, 该杂环上结合了巯基的结构) 的硫代尿素类化合物, 也可以见到同样的效果。例如, 两端具有碳原子数 2 以上的链烷基的硫代尿素类化合物, 硫代尿素的极性由于链烷基而变弱。因此, 认为, 在与铜离子的反应性保持具有 $[=S]$ 结构的效果的同时, 在电解反应时难以显示硫代尿素等的分解行为。因此, 如果采用这些硫代尿素类化合物, 则难以产生采用硫代尿素本身时的不良情况。

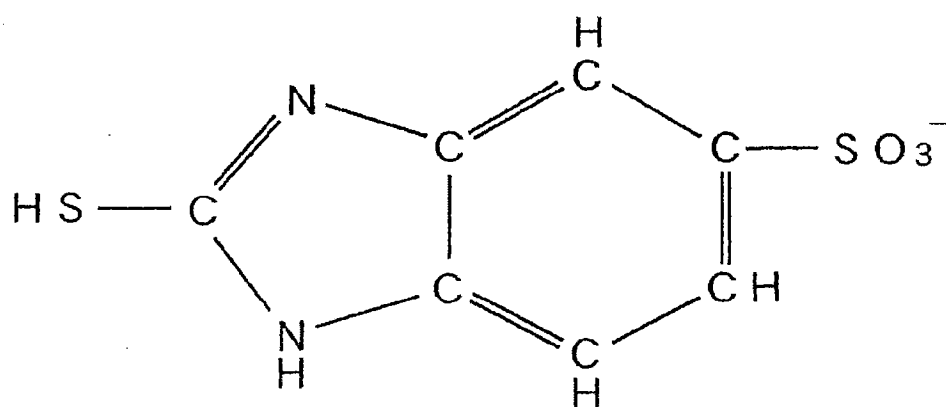
[0078] 而且, 更具体地, 上述具有含苯环与 N 的杂环, 并具有在该杂环上结合了巯基的结构添加剂 A, 为咪唑类化合物、噻唑类化合物及四唑类化合物, 三唑类化合物及噁唑类化合物等也属于同样的范畴。而且, 硫代尿素类添加剂 A 是具有碳原子数 2 以上的官能基的硫代尿素类化合物。在实际使用时, 优选采用上述 1 种或 2 种以上。

[0079] 另外, 也优选采用上述添加剂 A 的苯环上结合了磺酸基的结构的化合物。作为苯环上结合了磺酸基的结构的化合物, 在硫酸系铜电解液中显示极好的稳定性, 电解状态稳定, 溶液寿命也延长。

[0080] 作为具有上述结构的添加剂 A 的咪唑类化合物、噻唑类化合物及四唑类化合物等中, 作为上述具有含苯环与 N 的杂环、并在该杂环上具有结合了巯基结构的化合物, 优选采用 2—巯基—5—苯并咪唑磺酸 (下面称作“2M—5S”)、3—(5—巯基—1H—四唑基) 苯磺酸酯 (下面称作“MSPMT—C”) 或 2—巯基苯并噻唑 (下面称作“WM”)。下面, 2M—5S 的结构式如式 1 所示, MSPMT—C 的结构式如式 2 所示, 而 WM 的结构式如式 3 所示。而且, 在实际使用时, 采用容易得到的易水溶性盐类, 例如, 现实使用与下述实施例同样的 Na 盐等。

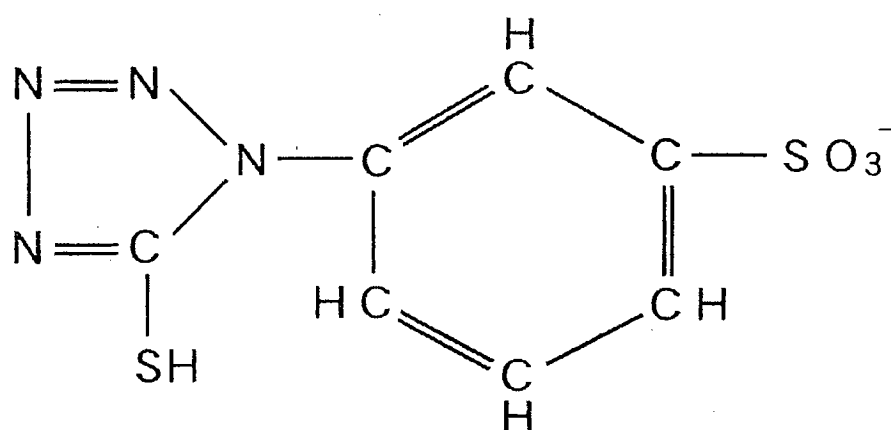
[0081] 而且, 两端具有碳原子数 2 以上的链烷基的硫代尿素类化合物, 优选从其结构稳定性考虑, 采用 N,N—二乙基硫代尿素 (下面称作“EUR”)。EUR 的结构式如式 4 所示。EUR, 因为与硫代尿素同样的结构含有 N 及 S, 明显具有作为添加剂的效果。另外, 可以认为由于两端具有乙基, 末端基的活性弱, 在电解液中的稳定性良好。另外, 上述添加剂, 仅是例示已确认有效果的添加剂的例子, 但也可以采用任何一种只要具有同样的结构的可以确认效果的化合物。

[0082]



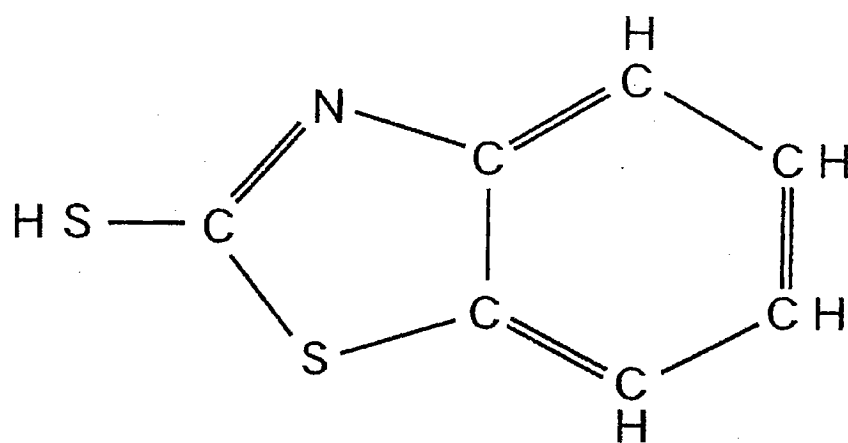
[0083] 式 1

[0084]



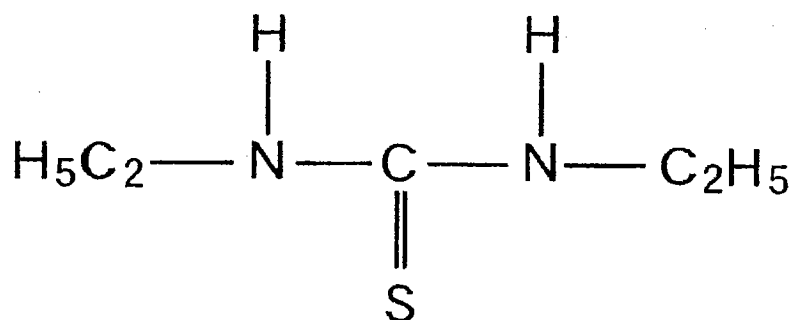
[0085] 式 2

[0086]



[0087] 式 3

[0088]

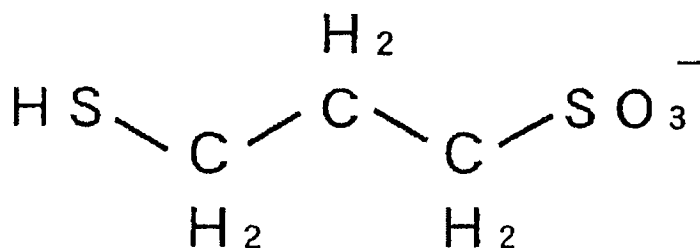


[0089] 式 4

[0090] 而且,该添加剂 A 在硫酸系铜电解液中的总浓度优选 1ppm ~ 50ppm,更优选 3ppm ~ 40ppm。当硫酸系铜电解液中的该添加剂 A 的总浓度低于 1ppm 时,进入通过电解析出的电解铜箔的添加剂 A 的量不足,所得到的电解铜箔经过长时间难以保持大的机械强度。另一方面,当该添加剂 A 的总浓度大于 50ppm 时,有损于电解铜箔的析出面的光滑性,光泽度降低,难以得到大的机械强度。该铜电解液中的添加剂 A 的含量,可采用 HPLC(高效液相色谱法)确认。

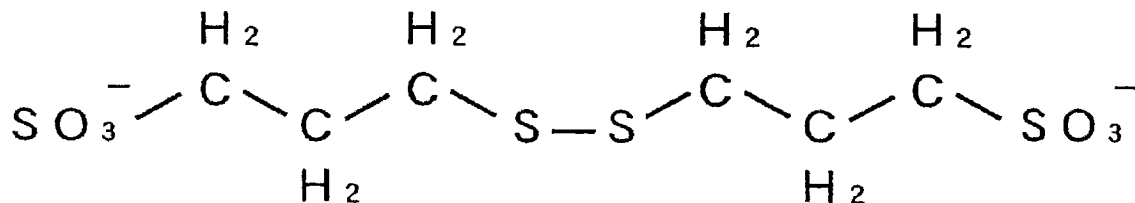
[0091] 添加剂 B,是活性硫化合物的磺酸盐。该添加剂 B 具有促进所得到的电解铜箔的表面光泽化的作用。而且,更具体地说,添加剂 B 优选采用 3—巯基—1—丙磺酸(下面称作“MPS”)或双(3—巯丙基)二硫化物(下面称作“SPS”)的任何一种或混合物。在该电解液中作为光泽剂发挥效果的可认为是 SPS。然而,该 SPS,也可能是通过在硫酸系铜电解液中添加 MPS 在该溶液中二聚体化而生成。因此,也可不直接添加 SPS 而添加 MPS。在这里,MPS 的结构式示于下列式 5、SPS 的结构式示于下列式 6。从这些结构式的比较可知,SPS 为 MPS 的二聚体。

[0092]



[0093] 式 5

[0094]



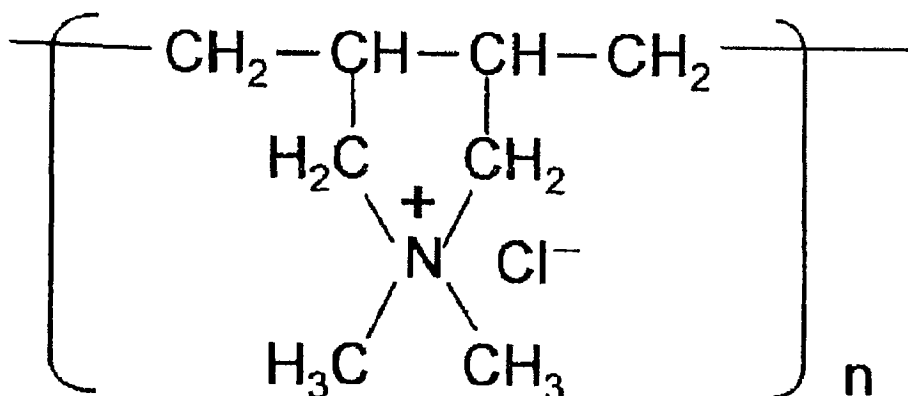
[0095] 式 6

[0096] 而且,该 MPS 及 / 或 SPS 在硫酸系铜电解液中的浓度优选 1ppm ~ 80ppm、更优选的范围为 10ppm ~ 70ppm,尤其优选的范围为 10ppm ~ 60ppm。当该浓度低于 1ppm 时,电解铜箔的析出面难以得到光泽,难以稳定得到大机械强度的电解铜箔。另一方面,当该浓度大于 80ppm 时,铜的析出状态有不稳定的倾向,难以稳定得到大机械强度的电解铜箔。另外,SPS 浓度,为容易地进行浓度计算,采用换算成目前最易得到的 MPS 的钠盐(下面称作“MPS—

Na⁺) 的值。

[0097] 添加剂 C, 为具有环状结构的季铵盐聚合物。而且, 该添加剂 C 具有促进所得到的电解铜箔的表面的平滑化的作用。而且, 具体的是, 作为添加剂 C, 优选采用二烯丙基二甲基氯化铵 (下面称作“DDAC”) 聚合物。DDAC, 在形成聚合物结构时构成环状结构, 环状结构的一部分由季铵的氮原子构成。然而, DDAC 聚合物中存在上述环状结构为 5 元环或 6 元环等多种形态, 实际的聚合物, 根据合成条件可以是这些中的任何一种或混合物。因此, 在这里, 以这些聚合物内采取 5 元环结构的化合物作为代表, 其以氯离子作为抗衡离子的化合物, 示于下式 7。所谓该 DDAC 聚合物, 是指如下式 7 所示, DDAC 为 2 聚体以上的聚合物结构的聚合物。

[0098]



[0099] 式 7

[0100] 而且, 该 DDAC 聚合物在硫酸系铜电解液中的浓度优选 0.5ppm ~ 100ppm, 更优选的范围为 10ppm ~ 80ppm, 尤其优选的范围为 20ppm ~ 70ppm。当硫酸系铜电解液中的 DDAC 聚合物浓度低于 0.5ppm 时, 平滑化的效果不充分, 不管 SPS 浓度怎么高, 电极沉淀铜的析出面也变粗糙, 难以得到用于得到大的机械强度所必须的低轮廓表面。另一方面, 即使该 DDAC 聚合物的浓度大于 100ppm, 也无法提高铜的析出面的平滑化效果, 反而析出状态变得不稳定, 难以稳定得到大的机械强度。

[0101] 另外, 上述硫酸系铜电解液中的上述添加剂 B 的浓度与上述添加剂 C 的浓度之比 [(B 浓度)/(C 浓度)] 值优选 0.07 ~ 1.4。如上所述, 添加剂 B 与添加剂 C 同时为高浓度时, 析出状态变得不稳定, 但该不稳定的倾向, 仅一方成分为高浓度时被发现。因此, 通过使上述添加剂 B 的浓度与上述添加剂 C 的浓度之比 [(B 浓度)/(C 浓度)] 值为 0.07 ~ 1.4, 两添加剂可以发挥稳定的效果。而且, 如 [(B 浓度)/(C 浓度)] 值为 0.07 ~ 1.4, 则易发挥下述添加氯的效果, 因而更优选。

[0102] 该上述硫酸系铜电解液中的上述添加剂 A ~ 添加剂 C 成分的平衡是最重要的。当这些量的平衡偏离上述范围时, 平滑而光泽的析出面变粗糙, 不能保持低轮廓, 其结果是导致难以得到大的机械强度。因此, 通过良好地保持这些的平衡, 可以稳定地制造本发明涉及的具有极大的机械强度的电解铜箔。

[0103] 而且, 上述硫酸系铜电解液中的氯浓度, 在添加剂 A ~ 添加剂 C 的添加结束的状态下, 优选为 5ppm ~ 100ppm, 更优选为 20ppm ~ 60ppm。当该氯浓度低于 5ppm 时, 电解铜箔的机械强度容易降低。另一方面, 当大于 100ppm 时, 由于电解铜箔的电极沉淀状态不稳定, 则难以稳定得到大的机械强度。而且, 在该氯浓度调整时, 优选采用盐酸或氯化铜。这是由

于可不使硫酸系铜电解液的性质发生变动。

[0104] 本发明涉及的覆铜层压板及印刷布线板的实施方式：本发明提供一种由上述表面处理电解铜箔与绝缘层构成材料贴合成的覆铜层压板。关于这些覆铜层压板的制造方法，如是刚性覆铜层压板，则可以采用热压式或连续层压式进行制造。如是挠性覆铜层压板，则可以采用作为现有技术的辊筒层压式或浇铸式。

[0105] 上述绝缘层构成材料，在采用含有骨架材料的材料的刚性覆铜层压板时，对使用的铜箔的厚度未作特别限定，通常使用 $9\mu\text{m} \sim 300\mu\text{m}$ 左右厚度的铜箔。与此相对，作为上述绝缘层构成材料，在采用具有挠性的挠性原材料构成的挠性覆铜层压板上，总的说来，为了形成精细间距的电路，优选采用 $8\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$ 厚度的铜箔。

[0106] 上述刚性覆铜层压板，作为多层印刷布线板材料，采用尽可能减薄绝缘层的厚度的安装，要求导体层薄的低轮廓。然而，即使是采用铜箔夹住绝缘层的结构，当使用的铜箔的厚度薄到 $12\mu\text{m}$ 以下时，层压板的机械强度也不足，在操作时有时发生弯折。然而，采用本发明涉及的电解铜箔的覆铜层压板，由于铜箔的机械强度为通常的电解铜箔 2 倍以上的水平，例如，即使贴合 $12\mu\text{m}$ 铜箔时，仍可以得到与贴合通常的 $35\mu\text{m}$ 铜箔近似相等的机板强度，操作性得到提高。

[0107] 采用上述本发明涉及的上述刚性覆铜层压板得到的刚性印刷布线板，由于电解铜箔层的机械强度极大，所以，可形成通过物理外力引起的刮痕、断线不良等少的高质量的精细间距电路。另外，从覆铜层压板加工成印刷布线板时，可以使用，在覆铜层压板的铜箔表面上直接形成蚀刻保护膜，把不要部分的铜蚀刻去除的减法蚀刻；或，形成图案电镀用电镀保护膜后，在含贯穿孔部分的必要的布线部分实施电镀铜，然后，把不要的铜加以蚀刻去除的图案电镀法等公知的全部的蚀刻方法。

[0108] 另外，上述挠性覆铜层压板，可在要求其弯曲性与轻量性的挠性印刷布线板的制造中使用。而且，为了同时提高弯曲性与轻量性，谋求绝缘层构成材料的薄层化，挠性原材料的膜强度变小，由电解铜箔形成的导体的机械强度成为决定弯曲性与拉伸强度的重要原因。因此，采用本发明涉及的电解铜箔的挠性覆铜层压，由于形成的导体的机械强度极大，显示高弯曲性与大的拉伸强度。而且，本发明涉及的电解铜箔，由于是低轮廓，故也适合于挠性印刷布线板所要求水平的精细图案电路的形成。

[0109] 因此，采用本发明涉及的上述挠性覆铜层压板所得到的挠性印刷布线板，具有上述的精细间距电路，并且，适于作为负载较大负荷的布线板。更具体地说，适于结合 IC 芯片时的飞线的弯曲、由于 IC 等结合时的结合压力引起的伸长不成为问题的精细间距 TAB 等。

[0110] 上面对实施方式进行了说明，但为了更容易理解本发明涉及的电解铜箔，举出下列实施例。

[0111] 实施例

[0112] 实施例 1 ～ 实施例 7

[0113] 作为硫酸系铜电解液，采用调整至硫酸铜溶液的铜浓度 80g/L 、游离硫酸浓度 140g/L 的基本溶液，调整至表 1 所示的添加剂浓度。为进行浓度调整，采用 MPS—Na、DDAC 聚合物（ユニセンス FPA100L，センカ（株）制造）、作为添加剂 A 的选自 WM、MSPMT—C、2M—5S 及 EUR 中的 1 种以及盐酸。具体的是，作为实施例 1 ～ 实施例 7，采用添加剂配合不同的组成的硫酸系铜电解液，制造多种电解铜箔。上述实施例的溶液组成与比较例的溶液

组成一起示于后述的表 1。

[0114] 电解铜箔的制作,作为阴极,采用表面用 #2000 研磨纸进行研磨过的钛板电极,而阳极,采用 DSA,在实施例 1 中,用液温 50℃、电流密度 60A/dm² 进行电解,制造厚度 15 μm 的电解铜箔。在实施例 2 ~ 实施例 7 中,用液温 50℃、电流密度 51.5A/dm² 进行电解,制造厚度 12 μm 或 15 μm 的电解铜箔。为进行特性评价,进行连续电解,制成 3 块电解铜箔,采用第 3 块得到的电解铜箔。该电解铜箔的光泽面的表面粗糙度 (Rzjis) 为 0.84 μm、析出面的表面粗糙度 (Rzjis) 为 0.80 μm ~ 1.71 μm、光泽度 [Gs(60°)] 为 121 ~ 530。而且,常态拉伸强度值为 80.8kg f/mm² ~ 97.1kg f/mm²,常态伸长率值为 4.0% ~ 6.0%。该电解铜箔的加热后的拉伸强度值为 78.8kg f/mm² ~ 95.7kgf/mm²,降低至加热前的拉伸强度值的 89.1% ~ 98.6%。另外,加热后伸长率值为 3.2% ~ 4.5%,降低为加热前伸长率值的 58.9% ~ 85.0%。实施例中的结果的详情是,与比较例 1 ~ 比较例 3 的结果一并示于后述的表 2。还有,在表 2 中,这些加热后的值对加热前的值的百分率,用“保持率(%)”表示。

[0115] 比较例

[0116] 比较例 1

[0117] 在比较例 1 中,作为与实施例同样的基本溶液,调整至硫酸铜溶液的铜浓度 80g/L、游离硫酸浓度 140g/L。为进行添加剂的浓度调整,采用 MPS—Na、DDAC 聚合物 (ユニセンス FPA100L, センカ (株) 制造) 及盐酸,除不含添加剂 A 以外,制成与实施例同样的电解液组成。上述溶液的组成与实施例的溶液组成一并示于后述的表 1。

[0118] 电解铜箔的制作,作为阴极,采用表面用 #2000 研磨纸进行研磨过的钛板电极,阳极采用 DSA,用液温 50℃、电流密度 60A/dm² 进行电解,制造厚度 15 μm 的电解铜箔。为进行特性评价,与实施例同样进行连续电解,制成 3 块电解铜箔,采用第 3 块得到的电解铜箔。该电解铜箔的光泽面的表面粗糙度 (Rzjis) 为 0.88 μm、析出面的表面粗糙度 (Rzjis) 为 0.44 μm、光泽度 [Gs(60°)] 大于 600。而且,常态拉伸强度值为 35.4kgf/mm²,常态伸长率值为 14.3%。另外,该电解铜箔加热后的拉伸强度值为 30.7kgf/mm²、降低至加热前拉伸强度值的 86.7%。而且,加热后伸长率的值为 14.8%,上升至加热前伸长率值的 103.5%。实施例及比较例 2、比较例 3 的结果一并示于后述的表 2。

[0119] 比较例 2

[0120] 在比较例 2 中,对专利文献 2 公开的实施例 2 进行跟踪试验。具体的是,配制硫酸浓度 100g/L、硫酸铜五水合物浓度 280g/L 的硫酸系硫酸铜水溶液,配制含有作为添加剂的羟乙基纤维素 80mg/L、聚乙烯亚胺 30mg/L、3—巯基—1—丙磺酸钠 170 μmol/L、乙炔二醇 0.7mg/L 及氯离子 80mg/L 的电解液。

[0121] 该电解液的液温为 40℃、采用与实施例同样的装置,用电解电流密度 40A/dm² 进行电解,制成厚度 18 μm 的电解铜箔。为进行特性评价,进行连续电解制成 3 块电解铜箔,采用第 3 块得到的电解铜箔。该电解铜箔的光泽面的表面粗糙度 (Rzjis) 与实施例相同为 0.84 μm。而析出面的表面粗糙度 (Rzjis) 为 1.94 μm、常态拉伸强度值为 57.7kg f/mm²,常态伸长率值为 6.8%。另外,该电解铜箔的加热后拉伸强度值为 54.7kg f/mm²、降低至加热前拉伸强度值的 94.8%。另外,加热后伸长率值为 7.3%,上升至加热前伸长率值的 107.4%。实施例及比较例 1、比较例 3 的结果一并示于后述的表 2。

[0122] 比较例 3

[0123] 在比较例 3 中,对专利文献 2 公开的实施例 3 进行跟踪试验。具体的是,配制硫酸浓度 100g/L、硫酸铜五水合物浓度 280g/L 的硫酸系硫酸铜水溶液,配制含有作为添加剂的羟乙基纤维素 6mg/L、聚乙烯亚胺 12mg/L、3—巯基—1—丙磺酸钠 60 μmol/L、乙炔二醇 0.5mg/L 及氯离子 30mg/L 的电解液。

[0124] 该电解液的液温为 40℃,采用与实施例同样的装置,用电解电流密度 40A/dm² 进行电解,制成厚度 18 μm 的电解铜箔。为进行特性评价,进行连续电解制成 3 块电解铜箔,采用第 3 块得到的电解铜箔。该电解铜箔的光泽面的表面粗糙度 (Rzjis) 与实施例相同,为 0.84 μm。而析出面的表面粗糙度 (Rzjis) 为 1.42 μm、常态拉伸强度值为 57.8kg f/mm²,常态伸长率值为 6.4%。另外,该电解铜箔的加热后拉伸强度值为 55.0kg f/mm²、降低至加热前拉伸强度值的 95.2%。另外,加热后伸长率值为 8.4%,上升至加热前伸长率值的 131.3%。实施例及比较例 1、比较例 2 的结果一并示于下表 2。

[0125] 表 1

[0126]

	电 流 密 度 (A/dm ²)	基 本 组 成 (g/L)		添 加 剂 浓 度 (ppm)							
		Cu	H ₂ SO ₄	Cl	MPS	SPS	DDAC 聚 合 物	WM	MSP MT-C	2M- 5S	EU R
实 施 例 1	60.0	80	140	30	15	-	20	10	-	-	-
实 施 例 2	51.5			45	-	30	70	-	15	-	-
实 施 例 3				45	-	30	70	-	20	-	-
实 施 例 4				45	-	60	70	-	-	25	-
实 施 例 5				45	-	45	35	-	-	20	-
实 施 例 6				45	-	60	86	-	-	35	-
实 施 例 7				45	-	60	70	-	-	-	10
比 较 例 1	60.0	80	40	30	20	-	15	-	-	-	-
比 较 例 2	40.0	专 利 文 献 2 的 实 施 例 2 的 跟 踪 试 验									
比 较 例 3		专 利 文 献 2 的 实 施 例 3 的 跟 踪 试 验									
添 加 剂 省 略 符 号	MPS: 3—巯基—1—丙磺酸 SPS: 双 (3—巯丙基) 二硫化物 DDAC: 二烯丙基二甲基氯化铵 WM: 2—巯基苯并噻唑					MSPMT-C: 3— (5—巯基—1H—四唑基) 苯磺酸酯 2M-5S: 2—巯基—5—苯并咪唑磺酸 EUR: N, N—二乙基硫代尿素					

[0127] 表 2

[0128]

	铜箔厚度 (μm)	拉伸强度 (kgf/mm^2)			伸长率 (%)			析出面表面粗糙度 ($\text{Rzjis: } \mu\text{m}$)	光泽度 (60°)
		常态	加热后	保持率 (%)	常态	加热后	保持率 (%)		
实施例 1	15	80.8	78.8	97.5	4.5	3.3	73.3	0.88	244
实施例 2	12	90.5	84.2	93.0	5.6	4.1	73.2	1.71	142
实施例 3	12	91.2	83.6	91.7	6.0	3.5	58.9	1.32	197
实施例 4	12	91.3	87.6	95.9	4.0	3.4	85.0	1.46	181
实施例 5	12	90.8	88.9	97.9	5.3	4.4	82.4	1.50	315
实施例 6	15	97.1	95.7	98.6	5.6	4.5	80.6	0.80	530
实施例 7	12	88.4	78.8	89.1	4.4	3.2	71.5	1.49	121
比较例 1	15	35.4	30.7	86.7	14.3	14.8	103.5	0.44	>600
比较例 2	18	57.7	54.7	94.8	6.8	7.3	107.4	1.94	13
比较例 3	18	57.8	55.0	95.2	6.4	8.4	131.3	1.42	78

[0129] 实施例与比较例 1 的对比

[0130] 实施例与比较例 1 的不同点,如表 1 所示,在于有无添加剂,实施例中使用的电解液,由在比较例中使用的电解液中含有添加剂 A(WM、MSPMT—C、2M—5S、EUR) 而构成。因此,通过含有添加剂 A,所得到的电解铜箔的常态拉伸强度值加大,加热后的该值的降低变小。另外,实施例的常态伸长率较比较例的常态伸长率小,同时,在实施例中,呈现通过加热进一步使伸长率值降低的倾向。该现象还可以看到呈现退火固化的效果。即,实施例中得到的电解铜箔与比较例 1 中得到的电解铜箔不同,在表面粗糙度、光泽度以及能否呈现退火固化方面是明确的。

[0131] 实施例与比较例 2 及比较例 3 的对比

[0132] 比较例 2 与比较例 3 中进行了专利文献 2 中记载的制造条件的跟踪试验。然而,如表 2 所示,得不到专利文献 2 的实施例中公开的常态拉伸强度。在专利文献 2 的实施例 2 中记载为了 890MPa,但仅得到 565MPa(由比较例 2 的结果进行单位换算而得)。另外,专利文献 2 的实施例 3 中记载为了 900MPa,但仅得到 567MPa(由比较例 3 的结果进行单位换算而得)。而且,在比较例 2 及比较例 3 中可以看到通过加热而引起的伸长率的上升。在该方面,呈现比较例 1 中得到的电解铜箔的常态拉伸强度值大,但关于机械特性,可以说是具有与比较例 1 得到的电解铜箔同样的特性倾向的电解铜箔。即,当与本发明的电解铜箔进行比较时,析出面的表面粗糙度同等,但光泽度与退火固化的呈现倾向明显不同。另外,比较例 2 及比较例 3,是作为电解铜箔领域中的从业人员的本发明人,在数个月中边调整条件边实施重复试验的最佳数据。

[0133] 还有,在上述实施例中,制成的电解铜箔的厚度分成 2 种,电解条件是在厚度 $15\mu\text{m}$ 的铜箔上采用高电流密度进行电解。而且,从业人员已认识到,为了管理表面粗糙度,采用高电流密度制造厚的物体是困难的,但是,上述中,采用 $15\mu\text{m}$ 的铜箔可以得到表面粗糙度小的数据。因此,可以认为电解条件对 $12\mu\text{m}$ 的铜箔与 $15\mu\text{m}$ 的铜箔的特性几乎无影响,可通过评价数据直接进行比较。另外,在制造本发明涉及的电解铜箔时,采用硫酸系铜电解液的铜浓度 $50\text{g/L} \sim 120\text{g/L}$ 、游离硫酸浓度 $60\text{g/L} \sim 250\text{g/L}$ 左右的电解液,可得到良好的效果,但实际操作时,考虑设备规格等,也可在最佳的范围内进行组成变更。而且,不拘泥于上述实施例中记载的添加剂 A 及 MPS、DDAC 聚合物等的添加方法或添加实施方式,也可采用其他碱金属或碱土类金属盐代替 MPS—Na,如果可能则优选采用 SPS 盐。

[0134] 而且,本发明涉及的硫酸系铜电解液,不否定其他添加剂类的存在,只要能更加提高上述添加剂类的效果,有助于连续生产时的质量稳定等,可任意添加。另外,为了去除工序内外的混入的杂质,也可适当采用过滤设备;以及担心添加剂类的分解生成物的影响,可适当采用活性炭吸附等方法。

[0135] 工业实用性

[0136] 本发明涉及的电解铜箔,析出的铜晶粒微细,其粒径偏差具有现有技术没有的小的程度。结果是,具有析出面,该析出面有与现有技术市场供给的低轮廓电解铜箔同等的低轮廓光泽,并且,具有极大的机械强度。因此,由于其极大的机械强度,故特别适于卷带自动结合(TAB)基板的精细间距布线的形成。另外,也可用作专利文献1示出的以锂离子电池为代表的非水电解液二次电池的集电体。特别适于充放电时的体积变化大的、使用含Si或Sn活性物质的负极集电体。

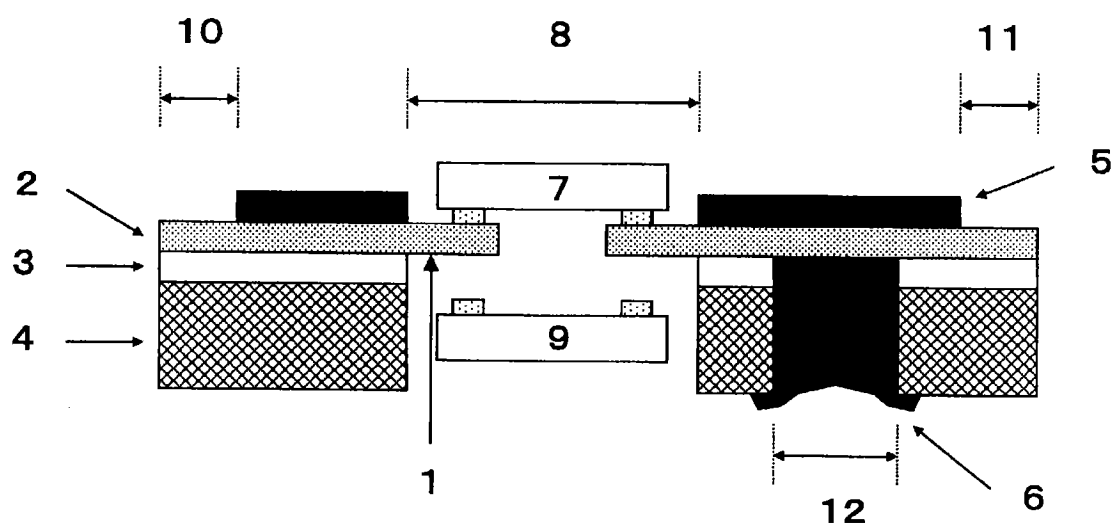


图 1

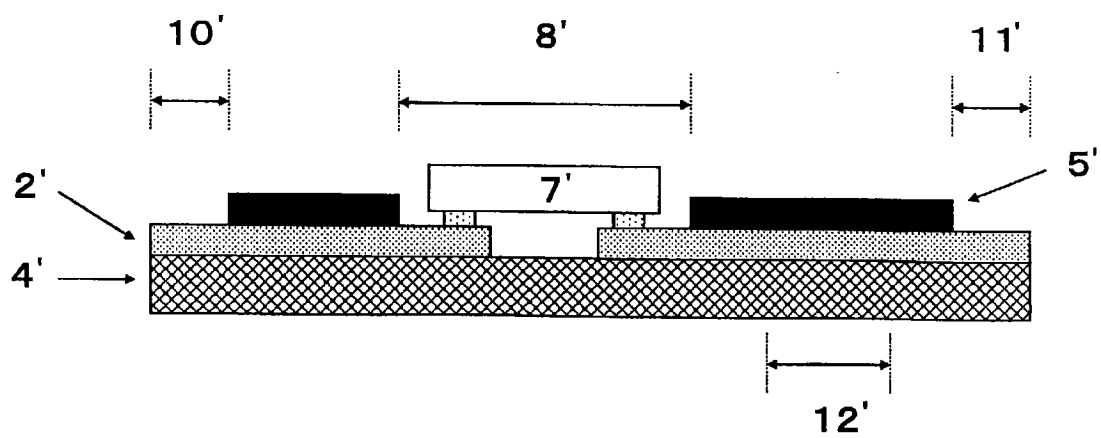


图 2