



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 119256110 A

(43) 申请公布日 2025. 01. 03

(21) 申请号 202380042735.8

(22) 申请日 2023.06.01

(30) 优先权数据

2022-113456 2022.07.14 JP

2022-113460 2022.07.14 JP

2023-060962 2023.04.04 JP

2023-060964 2023.04.04 JP

2023-060966 2023.04.04 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.11.25

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/020559 2023.06.01

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/014170 JA 2024.01.18

(71) 申请人 JX金属株式会社

地址 日本东京都港区虎之门二丁目10番4号

(72) 发明人 太田明光 长俊介 中川康太朗

(74) 专利代理机构 北京戈程知识产权代理有限公司 11314

专利代理师 程伟 张家宁

(51) Int.Cl.

G22F 1/08 (2006.01)

G22C 9/00 (2006.01)

G22F 1/00 (2006.01)

H05K 1/02 (2006.01)

H05K 1/03 (2006.01)

H05K 1/09 (2006.01)

权利要求书1页 说明书13页 附图2页

(54) 发明名称

压延铜箔、覆铜层叠板、覆铜层叠板的制造方法、柔性印刷线路板的制造方法以及电子部件的制造方法

(57) 摘要

提供一种在经FPC化时具有比以往更高的弯曲性的压延铜箔。压延铜箔含有99.9质量%以上的Cu,余量由不可避免的杂质构成,在以260°C的干燥器的器内温度、30分钟的加热保持时间进行了热处理时测定的Cube面积率为94.0%以上。

1. 一种压延铜箔,其含有99.9质量%以上的Cu,余量由不可避免的杂质构成,所述压延铜箔当以260℃的干燥器的器内温度、30分钟的加热保持时间进行了热处理时,所测定的Cube面积率为94.0%以上。

2. 一种压延铜箔,其含有99.9质量%以上的Cu,余量由不可避免的杂质构成,所述压延铜箔当以260℃的干燥器的器内温度、30分钟的加热保持时间进行了热处理时,测定任意2点所得到的Cube面积率的算术平均值为94.0%以上。

3. 一种压延铜箔,其含有99.9质量%以上的Cu,余量由不可避免的杂质构成,所述压延铜箔当以260℃的干燥器的器内温度、30分钟的加热保持时间进行了热处理时,测定任意1点以及沿压延垂直方向与该点分别等间隔距离5mm的2点即共计3点所得到的Cube面积率的中间值为94.0%以上。

4. 一种压延铜箔,其含有99.9质量%以上的Cu,余量由不可避免的杂质构成,所述压延铜箔当以260℃的干燥器的器内温度、30分钟的加热保持时间进行了热处理时,测定任意1点以及沿压延垂直方向与该点分别等间隔距离5mm的2个以上的点并且去掉最大值和最小值而得到的Cube面积率的算术平均值为94.0%以上。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的压延铜箔,其还含有100~360质量ppm的Ag。

6. 根据权利要求1~5中任一项所述的压延铜箔,其厚度为4~35 μm 。

7. 根据权利要求1~6中任一项所述的压延铜箔,其厚度为6~35 μm 。

8. 一种覆铜层叠板,其具有Cube面积率为94.0%以上的压延铜箔。

9. 一种覆铜层叠板的制造方法,其包括:将根据权利要求1~7中任一项所述的压延铜箔与基材进行接合的步骤,并且在所述步骤中进行加热处理。

10. 一种柔性印刷线路板的制造方法,其包括:将通过根据权利要求9所述的覆铜层叠板的制造方法制造的覆铜层叠板用作材料并形成线路的步骤。

11. 一种电子部件的制造方法,其包括:制造电子部件的步骤,所述电子部件具有通过根据权利要求10所述的柔性印刷线路板的制造方法制造的柔性印刷线路板。

压延铜箔、覆铜层叠板、覆铜层叠板的制造方法、柔性印刷线路板的制造方法以及电子部件的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种压延铜箔、覆铜层叠板、覆铜层叠板的制造方法、柔性印刷线路板的制造方法以及电子部件的制造方法。

背景技术

[0002] 柔性印刷线路板(FPC)是将作为导电层的金属与以树脂薄膜为代表的柔软性绝缘基板进行接合而得到的。通常导电层使用铜箔,在特别需要弯曲性的用途中,使用弯曲性优良的压延铜箔。

[0003] 通常的FPC制造步骤如下。首先将铜箔与树脂薄膜进行接合。关于接合,存在在铜箔上涂覆例如包含聚酰亚胺树脂的前体的清漆并且施加热处理从而进行酰亚胺化的方法(铸造法),和将具有粘合力的树脂薄膜与铜箔重叠并进行层压的方法(层压法)。将通过这些步骤接合的带有树脂薄膜的铜箔称作覆铜层叠板(CCL)。之后,通过蚀刻形成线路,完成FPC。

[0004] 如上所述,用于FPC的压延铜箔需要弯曲性。在专利文献1中,为了提供一种在树脂粘合剂的固化温度下容易进行退火并且退火后的耐弯曲性(弯曲疲劳寿命)非常好的用于FPC的压延铜箔,提出了使得最终冷轧的加工度为90%以上。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开平4-228553号公报。

发明内容

[0008] 本发明要解决的技术问题

[0009] 然而,随着近年来智能手机等电子设备的轻薄短小化以及高性能化,压延铜箔所需要的弯曲性也逐年变得严格。与之伴随,使用现有的技术制造的铜箔逐渐无法满足顾客的需求。

[0010] 因此,本发明在一个实施方案中,目的在于提供一种在经FPC化时具有比以往更高的弯曲性的压延铜箔。

[0011] 解决技术问题的方法

[0012] 本发明人等进行了各种研究探讨,结果发现,通过规定的条件下对压延铜箔进行了热处理时使其Cube面积率为94.0%以上,能够得到具有高弯曲性的压延铜箔,并创造出如下例示的发明。

[0013] [1]

[0014] 一种压延铜箔,其含有99.9质量%以上的Cu,余量由不可避免的杂质构成,所述压延铜箔当以260℃的干燥器的器内温度、30分钟的加热保持时间进行了热处理时,所测定的Cube面积率为94.0%以上。

[0015] [2]

[0016] 一种压延铜箔,其含有99.9质量%以上的Cu,余量由不可避免的杂质构成,所述压延铜箔当以260°C的干燥器的器内温度、30分钟的加热保持时间进行了热处理时,测定任意2点所得到的Cube面积率的算术平均值为94.0%以上。

[0017] [3]

[0018] 一种压延铜箔,其含有99.9质量%以上的Cu,余量由不可避免的杂质构成,所述压延铜箔当以260°C的干燥器的器内温度、30分钟的加热保持时间进行了热处理时,测定任意1点以及沿压延垂直方向与该点分别等间隔距离5mm的2点即共计3点所得到的Cube面积率的中间值为94.0%以上。

[0019] [4]

[0020] 一种压延铜箔,其含有99.9质量%以上的Cu,余量由不可避免的杂质构成,所述压延铜箔当以260°C的干燥器的器内温度、30分钟的加热保持时间进行了热处理时,测定任意1点以及沿压延垂直方向与该点分别等间隔距离5mm的2个以上的点并且去掉最大值和最小值而得到的Cube面积率的算术平均值为94.0%以上。

[0021] [5]

[0022] 根据[1]~[4]中任一项所述的压延铜箔,其还含有100~360质量ppm的Ag。

[0023] [6]

[0024] 根据[1]~[5]中任一项所述的压延铜箔,其厚度为4~35 μm 。

[0025] [7]

[0026] 根据[1]~[6]中任一项所述的压延铜箔,其厚度为6~35 μm 。

[0027] [8]

[0028] 一种覆铜层叠板,其具有Cube面积率为94.0%以上的压延铜箔。

[0029] [9]

[0030] 一种覆铜层叠板的制造方法,其包括:将根据[1]~[7]中任一项所述的压延铜箔与基材进行接合的步骤,并且在所述步骤中进行加热处理。

[0031] [10]

[0032] 一种柔性印刷线路板的制造方法,其包括:将通过根据[9]所述的覆铜层叠板的制造方法制造的覆铜层叠板用作材料并形成线路的步骤。

[0033] [11]

[0034] 一种电子部件的制造方法,其包括:制造电子部件的步骤,所述电子部件具有通过根据[10]所述的柔性印刷线路板的制造方法制造的柔性印刷线路板。

[0035] 发明的效果

[0036] 根据本发明的一个实施方案,能够提供一种在经FPC化时具有比以往更高的弯曲性的压延铜箔。

附图说明

[0037] 图1是示出实施例6以及比较例4~5中的IPC滑动弯曲试验的测定方法的概略图。

[0038] 图2是基于实施例6以及比较例4~5以在260°C热处理30分钟后的Cube面积率为横轴且以IPC滑动弯曲次数为纵轴而绘制的图表。

具体实施方式

[0039] 本发明不限于在下文中说明的各个实施方案,在不脱离其要旨的范围内,能够对组成要素进行变形并具体化。另外,能够通过适当地组合各个实施方案中公开的多个组成要素,从而形成各种发明。

[0040] 需要说明的是,本说明书中的“Cube取向”是指{001}面平行于压延面并且<100>晶向平行于压延方向(RD)的晶粒的取向,用{001}<100>的指数表示。另外,“Cube面积率”表示Cube取向{001}<100>的面积率。另外,“压延方向”是指与压延对象穿过成对的工作辊之间的方向平行的方向。另外,“压延垂直方向”是指在压延面中垂直于压延方向的方向。

[0041] [1.压延铜箔]

[0042] (成分)

[0043] 本发明的压延铜箔在一个实施方案中,含有99.9质量%以上的Cu,余量由不可避免的杂质构成。在另一个实施方案中,该压延铜箔可以由纯Cu构成。

[0044] 还在另一个实施方案中,基于当经FPC化时更可靠地获得比以往更高的弯曲性并且控制在合适的再结晶温度的观点,该压延铜箔还可以含有共计100~360质量ppm的Ag作为合金元素。特别地,优选对于JIS H 3100 (C1100)标准的韧铜(TPC)或者JIS H 3100 (C1020)的无氧铜(OF),含有上述添加元素。

[0045] 当Ag浓度超过360质量ppm时,在压延铜箔的再结晶温度升高的影响下,即使实施铸造法或层压法中的热处理,有时再结晶也不充分。如果假设压延铜箔内残留有未再结晶晶粒,则FPC的弯曲性会显著降低。另外,如果Ag浓度在100质量ppm以上,则引入的压延应变会增多,因此CCL热处理后的立方体织构容易生长,弯曲性容易变高。

[0046] 需要说明的是,压延铜箔中的氧含量的上限例如为500质量ppm以下。另外,压延铜箔中的氧含量的下限例如为0质量ppm以上。基于减少材料中的氧化铜(CuO)的量的观点,氧含量优选为50质量ppm以下,通常认为氧化铜(CuO)会给FPC的弯曲性带来不良影响。

[0047] 本发明的压延铜箔的成分能够通过作为干式分析的荧光X射线分析来测定。具体地,荧光X射线分析使用株式会社理学制造的Simultix14进行测定。分析面可以使用以表面最大高度粗糙度Rz (JIS B 0601:2013)为6.3 μ m以下的方式进行了切削或机械研磨的表面。在从该压延铜箔的制造过程的溶解铸造中的熔液采取分析用样品的情况下,在铸造成30~40mm Φ ,厚度50~80mm左右的形状之后,切断成厚度为10~20mm左右,并且将切断面用作分析面。对分析面重复进行切削或机械研磨,直到表面最大高度粗糙度Rz (JIS B 0601:2013)为6.3 μ m以下为止。

[0048] 需要说明的是,除了使用荧光X射线分析的测定之外,压延铜箔的成分还可以使用作为湿式分析的ICP发光分光分析法。具体地,能够使用株式会社日立高新技术科学制造的ICP发光分光分析装置(ICP—OES)SPS3100进行测定。在ICP发光分光分析法的情况下,将样品溶解在硝酸水溶液(以容积比计,硝酸:水=1:1)并稀释进行使用。

[0049] (Cube面积率)

[0050] 本发明的压延铜箔在一个实施方案中,在对以260°C的干燥器的器内温度,30分钟的加热保持时间进行热处理后的压延铜箔使用下文所述的方法进行测定时,Cube面积率为94.0%以上。具体地,使用该压延铜箔的一部分作为样品,在保持为260°C的干燥器(研华东洋有限公司制造:DRH453WA)内放入样品,在大气气氛中进行30分钟的热处理之后,从干燥

器中取出样品并在大气气氛中进行放置冷却。需要说明的是,放入前的该样品,为了防止在大气气氛中氧化或者为了防止从干燥器取出时产生弯折-褶皱,用2张磷青铜(JIS H 3110 (C5210))的板(厚度:0.2mm)夹住压延铜箔以形成层叠体,进而使用充分地退火后的韧铜的压延箔(厚度:33 μ m)包裹住上述层叠体进行密封之后,放入干燥器内。

[0051] 规定的热处理条件下的Cube取向变得发达的速度比较高,Cube面积率在规定值以上的压延铜箔在弯曲时位错难以朝向材料中的结晶晶界积累。由此,抑制了成为断裂的原因的裂纹的产生,所以弯曲性优良,例如可得到不依赖于覆铜层叠板制造时的加热条件的、稳定的弯曲性。上述Cube面积率的下限优选为95.0%以上,还优选为95.5%以上,更优选为96.0%以上,再优选为96.5%以上,又优选为96.6%以上,进一步优选为97.0%以上,更进一步优选为97.5%以上,还更进一步优选为97.8%以上,再更进一步优选为98.0%以上,又更进一步优选为98.5%以上,又更进一步优选为99.0%以上,又更进一步优选为99.5%以上,又更进一步优选为99.6%以上,又更进一步优选为99.7%以上。另一方面,上述Cube面积率的上限为100.0%以下。

[0052] 本发明人发现,为了提高热处理后的Cube面积率,最终退火后的平均结晶粒径的控制和最终冷轧的加工度很重要。关于最终退火后的平均结晶粒径和最终冷轧的加工度的各种条件,在下文说明不再赘述。

[0053] (Cube面积率的测定方法)

[0054] 接着,对Cube面积率的测定方法的一例进行说明。在如上文所述以260℃、30分钟进行热处理后的压延铜箔的样品表面上,通过EBSD测定Cube取向{001}<100>的面积率。这里,EBSD(Electron Back Scatter Diffraction:电子背散射衍射)是指利用在SEM(Scanning Electron Microscope:扫描电子显微镜)内对样品照射电子束时产生的反射电子的菊池线衍射(菊池图)对结晶取向进行分析的技术。

[0055] 按照下述的电解液和试验条件进行电解抛光,从样品表面除去1 μ m左右的厚度之后,对于以观察视野的一边与压延方向平行的方式任意地设定的1000 μ m $\times$ 1000 μ m的观察范围,使用3 μ m的步幅尺寸进行扫描,测定结晶取向分布。避开异常部位在2个以上的位置实施测定。需要说明的是,如果在任意的2个位置的Cube面积率的算术平均值为94.0%以上,则压延铜箔整体具有弯曲性较高的倾向。其原因是,虽然在制造步骤中,某种程度上在压延铜箔内的制造条件会产生一些偏差,但是对该制造步骤所得到的压延铜箔进行规定条件的热处理后测定的Cube面积率大致被控制在所需的范围内。因此,在任意2个位置的Cube面积率的算术平均值为94.0%以上的情况下,虽然存在压延铜箔内产生一部分的Cube面积率小于94.0%的部位的可能性,但是可以设想这样的部位不会太多,大部分成为了所需的金属组织,能够解决本发明的技术问题。

[0056] 进一步地,由于制造、压延铜箔的处理(例如,测定用样品的切取等)的情况,会在局部产生油坑非常多的位置、有异物附着、有压延条纹等的异常部位。在测定Cube面积率的情况下,应当避开与异常部位相对应的位置来设定测量位置。通过使用SEM(观察倍率:100倍)观察电解抛光前的样品等,能够掌握异常部位。如上文所述的压延铜箔整体应当被控制在规定的范围内,因此Cube面积率的测定可以对避开异常部位的任意2点进行观察和测定,可以对间隔5mm以上的位置进行观察和测定。

[0057] 需要说明的是,可以基于测定任意1点以及沿压延垂直方向与该点分别等间隔距

离5mm的2个以上的点并且去掉最大值和最小值的n-2个点的算术平均值(在测定点是任意1点以及沿压延垂直方向与该点分别等间隔距离5mm的2点即共计3点的情况下,为中间值),求出Cube面积率。在测定位置与异常部位重叠的情况下,避开异常部位对共计3个以上的点进行测定。这里,“n”是指测定点的总数。测定点的总的数量可以是3以上且10以下,也可以是3以上且5以下。另外,测定点的合计数量可以是3、4、5、6、7、8、9或10中的任一个。

[0058] <电解液的调配(一例)>

[0059] • 蒸馏水:250ml

[0060] • 磷酸:125ml

[0061] • 尿素:2.5g

[0062] • 乙醇1级:125ml

[0063] • 1-丙醇:25ml

[0064] <电解抛光条件>

[0065] 施加电压:10V

[0066] 电解时间:10秒

[0067] <EBSD的测定条件等>

[0068] • SEM条件

[0069] 装置:日本电子株式会社制造的扫描电子显微镜(JSM—IT500HR或与其等同的装置)

[0070] 电子枪的种类:电解放射型电子枪(肖特基型)

[0071] 电子枪的发射极:ZrO钨阴极

[0072] 物镜的种类:外镜型

[0073] 聚焦校正的有无:有(动态聚焦:50)

[0074] 电子束条件

[0075] 加速电压:15kV

[0076] 工作距离:15mm

[0077] 照射电流量:15nA

[0078] SEM探针直径:0.5~2nm

[0079] 观察倍率:90倍

[0080] • EBSD装置条件

[0081] 检测器:株式会社TSL Solutions制造的慢扫描CCD相机

[0082] • 数据处理条件

[0083] 数据收集软件:株式会社TSL Solutions制造的OIM Data Collection Phase (相):铜

[0084] CCD相机的像素数:1394×1040像素

[0085] Binning(像素组合):8×8

[0086] Exposure(暴露时间):8毫秒

[0087] Gain(增益):0.9~0.95

[0088] 有无背景处理:有

[0089] 测定点的扫描方法:六方晶格

- [0090] • Hough变换(霍夫变换)
- [0091] (1)Hough Type(霍夫类型):经典
- [0092] (2)Hough Resolution(霍夫分辨率):低
- [0093] (3)Classic Hough(经典霍夫)
- [0094] • Convolution Mask(卷积掩蔽): 9×9
- [0095] • Min Peak Magnitude(最小峰强度):5
- [0096] • Min Peak Distance(最小峰间距离):23
- [0097] • Peak Symmetry(峰对称性):0.75
- [0098] • Vertical Bias(垂直偏差):0
- [0099] (4)General Parameter(一般参数)
- [0100] • Binned Pattern Size(压缩图案尺寸):120
- [0101] • Theta Step Size(角度步幅): 1°
- [0102] • Rho Fraction(Rho分数):90%
- [0103] • Max Peak Count(最大峰个数):8
- [0104] • Min Peak Count(最小峰个数):3
- [0105] 然后,进行结晶取向密度函数的分析,将具有与Cube取向相差 15° 以内的取向的晶粒的面积除以测定面积,用作面积率。以上的测定数据的收集使用株式会社TSL Solutions制造的OIM Data Collection,数据分析使用株式会社TSL Solutions制造的OIM Analysis V8。需要说明的是,在EBSD的取向分析中得到的信息包括电子束进入样品数10nm的深度的取向信息,但是与测定的范围相比足够小,因此记载为面积率。
- [0106] <OIM Analysis V8的数据分析条件>
- [0107] • New Map(新图)窗口
- [0108] Map类型(图类型)
- [0109] Grayscale(灰度):选择<无>。
- [0110] Color Coded(颜色编码):选择Crystal Orientation(晶体取向)。
- [0111] Boundaries(晶界)
- [0112] Second Partition(第二分区):选择<无>。
- [0113] • Crystal Orientation(晶体取向)窗口(点击Map Style窗口的Color Coded的Edit(编辑)时显示的画面)
- [0114] • 显示方式(Representation):选择Euler Angles(欧拉角)(Bunge)。
- [0115] • Enforce Orthotropic Sample Symmetry(增强正交各向异性样品对称性)的复选框:勾选。
- [0116] • Add Crystal Orientation Range(增加晶体取向范围)窗口(点击Crystal Orientation(晶体取向)窗口的Add时显示的画面)
- [0117] Orientation(取向)标签
- [0118] Phase(相):选择铜。
- [0119] Euler Angles(欧拉角)(Bunge): $(\varphi 1, \Phi, \varphi 2) = (0, 0, 0)$
- [0120] hkl的各个输入值:001
- [0121] uvw的各个输入值:100

[0122] Tolerance(容差) 标签

[0123] 最小的输入值:0

[0124] 最大的输入值:15

[0125] 将在上述的设定条件下实施的Crystal Orientation(晶体取向)的测定结果中的Total fraction(总分数)的值用作Cube面积率。

[0126] (最终退火后的平均结晶粒径)

[0127] 在本发明的压延铜箔的一个实施方案中,下文所述的制造例中的、最终冷轧前且在再结晶退火3(最终退火)后的平均结晶粒径大于15 μm 且小于35 μm 是优选的。通常,结晶粒径越小,在最终冷轧时成为一次再结晶的驱动力的位错应变越容易积累。因此,通过使最终冷轧前且最终退火后的平均结晶粒径大于15 μm 且小于35 μm ,从而压延铜箔的热处理时立方体织构非常发达,弯曲性提高。另一方面,当最终退火后的平均结晶粒径为35 μm 以上时,最终压延时位错应变不容易积累,并且压延组织中的剪切带容易变得发达。剪切带在压延铜箔的热处理时容易成为非Cube取向的晶核的生成位点,因此立方体织构难以变得发达。

[0128] (平均结晶粒径的测定方法)

[0129] 接着,对平均结晶粒径的测定方法的一例进行说明。在最终退火后的样品表面,通过EBSD测定平均结晶粒径。

[0130] 按照上述条件进行电解抛光,在从样品表面除去1 μm 左右的厚度后,对于任意地设定的1000 μm ×1000 μm 的观察范围,以3 μm 的步幅尺寸进行扫描。之后,通过Area Fraction(面积分数)法进行分析,测量将结晶取向差大于5°的边界看作结晶晶界时的平均结晶粒径。以上的分析使用株式会社TSL Solutions制造的OIM Analysis V8。下文中没有示出的EBSD的测定条件等如上文所述。

[0131] <计算出平均结晶粒径时的OIM Analysis V8的详细设定>

[0132] • Partition Properties(分区属性)窗口的详细设定

[0133] Grain Size(晶粒尺寸) 标签

[0134] Grain Tolerance Angle(晶粒容差角度)的输入值:5

[0135] Minimum Size(最小尺寸) [点]

[0136] Grains(晶粒)的输入值:2

[0137] Anti-grains(非晶粒)的输入值:2

[0138] Minimum Confidence Index(最小置信指数)(CI值的最小值)的输入值:0

[0139] Apply partition before calculation(在计算前应用分区)的复选框:勾选。

[0140] Include grains at edges of scan in statistics(在统计中包括扫描边缘的晶粒)的复选框:勾选。

[0141] • Twin Boundaries(孪晶界)窗口(点击Partition Properties(分区属性)的Define(定义)时显示的画面)

[0142] Enforce matching between twin planes(K1) in grain A and grain B(在晶粒A和晶粒B的孪晶面(K1)之间的强制匹配)的复选框:勾选。

[0143] Allowed tolerance between twin planes(K1s) [degrees](孪晶面间的容差角度)的输入值:1

[0144] (排除的孪晶没有特别规定。结晶晶界包括孪晶。)

[0145] • 用于计算出平均结晶粒径的New Chart(新表格)窗口的详细设定

[0146] Type(类型):Grain Size(晶粒尺寸)(直径)

[0147] 将在上述设定条件下实施的Grain Size(晶粒尺寸)的测量结果中的Average(平均)内的Area(区域)的值(根据Area Fraction法的平均值)用作平均结晶粒径。

[0148] (厚度)

[0149] 在一个实施方案中,压延铜箔的厚度例如为4~35 μm ,又例如为6~35 μm 。该压延铜箔的厚度的上限例如为35 μm 以下,还例如为18 μm 以下,另外,其下限例如为4 μm 以上,还例如为6 μm 以上,又例如为9 μm 以上。

[0150] 需要说明的是,关于压延铜箔的厚度如下进行测定:例如在压延铜箔的表面侧设置X射线产生器,在另一侧的正面侧设置X射线检测器,根据测定的穿透X射线量求出压延铜箔导致的衰减量,并将其换算成压延铜箔的厚度。还例如,测量20cm的正方形的压延铜箔的重量,通过(重量(g)/(压延铜箔的密度(g/cm^3) $\times$ 压延铜箔的面积(cm^2))计算出压延铜箔的厚度(需要说明的是,关于压延铜箔的密度,作为一例,JIS H 3100(C1020)的无氧铜为8.94 g/cm^3)。又例如,使用数字测量机(作为一例,使用株式会社尼康制造的微数字MH-15M),在任意的2个以上的点进行测定,由各厚度的算术平均值计算出压延铜箔的厚度。

[0151] (压延铜箔的制造例)

[0152] 作为压延铜箔的制造方法的一例,首先使用熔解炉对铜等原料进行熔解,得到所需成分的熔液。然后,通过使该熔液流入铸模(铸造)中从而制造铸锭。为了防止铜的氧化损耗,熔解和铸造优选在真空中或者在非活性气体气氛中进行。之后,依次实施:均质化退火、热轧、冷轧1、再结晶退火1、表面切削、冷轧2、再结晶退火2、酸洗-研磨、冷轧3、再结晶退火3(最终退火)、最终冷轧,加工成具有所需的厚度和所需的特性的压延铜箔。即,在本发明中,压延铜箔可以说基本上是指最终冷轧后的铜箔。

[0153] 需要说明的,根据本发明人的经验推测得知,进行了260 $^{\circ}\text{C}$ 30分钟的热处理时的压延铜箔的Cube面积率,在根据下文所述的步骤进行制造的情况下,很大程度上受到最终退火后的平均结晶粒径和最终冷轧的加工度的影响。

[0154] (最终退火)

[0155] 为了提高进行了260 $^{\circ}\text{C}$ 30分钟的热处理时的Cube面积率,对最终退火的条件进行适当设定。具体地,可以适当地设定最终退火的条件,以使得最终退火后的平均结晶粒径大于15 μm 且小于35 μm 。该条件可根据铜材料的成分进行变动,基于本实施例、比较例所公开的退火条件,本领域技术人员能够在不过多的试错的情况下实验性地求出退火条件。

[0156] (最终冷轧)

[0157] 通过在加工度大于98%且小于99%的条件下进行最终冷轧,可得到压延铜箔。此时,该压延铜箔的厚度为4~35 μm 左右。需要说明的是,加工度的定义是,加工度(%)={ (最终冷轧前的厚度(mm)-最终冷轧后的厚度(mm))/最终冷轧前的厚度(mm)} $\times$ 100。

[0158] [2.覆铜层叠板的制造方法]

[0159] 在本发明的覆铜层叠板的制造方法的一个实施方案中,包括将如上文所述的压延铜箔与基材接合的步骤。作为这种基材,例如可列举树脂薄膜。为了将树脂薄膜与压延铜箔接合,能够采用几种方法。

[0160] 例如,能够使用如下方法:使用由环氧树脂等热固性树脂形成的粘合剂,将压延铜

箔与聚酰亚胺树脂薄膜贴合,进行加热处理。另外,能够使用如下方法:将含有作为聚酰亚胺树脂的前体的聚酰胺酸的清漆涂覆在压延铜箔的至少一侧的表面上并使其加热固化,在压延铜箔的至少一侧的表面上形成聚酰亚胺覆膜。

[0161] 另外,在双面层叠压延铜箔的情况下,存在形成单面覆铜层叠板之后通过热压制对压延铜箔层进行压接的方法,和在2片压延铜箔层之间夹着聚酰亚胺树脂薄膜并通过热压制进行压接的方法。这些加热处理通常在125~360℃、30~400分钟的条件下实施。

[0162] 进而,还有不经过热处理步骤而利用粘合剂来进行压延铜箔与树脂薄膜的层叠的方法。作为树脂薄膜的材料,可列举聚酯、聚酰亚胺、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯等,但不限于此。

[0163] 另外,在对压延铜箔和树脂薄膜进行层叠之前,能够对压延铜箔进行粗化处理。由此,能够提高树脂薄膜与压延铜箔的接合强度。例如,能够按照以下的条件进行粗化处理。

[0164] <粗化处理条件>

[0165] 液体成分:Cu:10~20g/L,Co:1~10g/L,Ni:1~15g/L

[0166] pH:1~4

[0167] 温度:30~50℃

[0168] 电流密度(Dk):20~50A/dm²

[0169] 时间:1~5秒

[0170] 根据该制造方法,由于上述加热处理使得Cube取向发达,因此能够制造具有Cube面积率为94.0%以上的铜箔(压延铜箔)与基材(树脂薄膜)的覆铜层叠板。需要说明的是,Cube面积率的测定方法与上文所述的方法相同。

[0171] [3.柔性印刷线路板的制造方法]

[0172] 在一个实施方案中,本发明的柔性印刷线路板的制造方法包括将通过如上文所述的覆铜层叠板的制造方法制造的覆铜层叠板用作材料并形成线路的步骤。此时,能够将该覆铜层叠板用作材料并按照公知的步骤形成线路来制造柔性印刷线路板(FPC)。例如可列举如下方法:在覆铜层叠板的压延铜箔面上将抗蚀剂仅仅涂覆在作为导体图案的必要部分,然后在压延铜箔面上喷射蚀刻液从而除去不需要的压延铜箔以形成导体图案,接着剥离或除去抗蚀剂,露出导体图案。在导体图案形成后,通常贴上保护用的覆盖薄膜。

[0173] (用途)

[0174] 这样的FPC是在电子设备或电气设备等的电子部件中在硬盘内的可动部、移动电话的铰链部和滑动部、移动电话内部、印表的头部、光拾取部、便携式PC的可动部等中使用的FPC。需要说明的是,在电子部件的制造方法中,可以包括制造一种具备通过上述柔性印刷线路板的制造方法所制造的柔性印刷线路板的电子部件的步骤。

[0175] <实施例>

[0176] 基于实施例及比较例具体地说明本发明。以下的实施例及比较例的记载仅仅是为了容易理解本发明的技术内容而列举的具体示例,本发明的技术范围不限于这些具体例。

[0177] 需要说明的是,表1和表2中的“OFC”是JIS H 3100(C1020)标准的无氧铜,“TPC”是JIS H 3100(C1100)标准的韧铜。

[0178] [实施例1~5以及比较例1~3]

[0179] [压延铜箔的制造]

[0180] 首先,在实施例1~5以及比较例1~3中,熔解铸造铸锭,该铸锭具有在无氧铜中添加规定的金属而得到的表1所示的合金成分。需要说明的是,该铸锭的Ag含量通过上文所述的ICP发光分光分析法进行测定。将该铸锭按照下述步骤顺序进行加工以制作压延铜箔。需要说明的是,表1中的加工度是最终冷轧中的板厚减少率,其通过下式算出:加工度(%) = {(最终冷轧前的厚度(mm) - 最终冷轧后(最终产品)的厚度(mm)) / 最终冷轧前的厚度(mm)} × 100。

[0181] <步骤(1)~(11)>

[0182] (步骤1)均质化退火:将上述铸锭在920℃加热保持2.5小时。

[0183] (步骤2)热轧:将在920℃加热后的铸锭在室温下压延到厚度为16mm。之后,通过水冷急速冷却至室温,得到带状金属材料。

[0184] (步骤3)冷轧1:压延到厚度为10.5mm。

[0185] (步骤4)再结晶退火1:将上述带状金属材料在400℃加热保持7.5小时。

[0186] (步骤5)表面切削:透过表面切削除去表面上的氧化皮层。

[0187] (步骤6)冷轧2:压延到厚度为1.5mm。

[0188] (步骤7)再结晶退火2:在升温至750℃的炉内保持30~120秒。

[0189] (步骤8)酸洗-研磨:在硫酸与过氧化氢的混合酸中浸渍之后,通过进行抛光研磨除去材料表面的氧化膜。

[0190] (步骤9)冷轧3:压延至厚度为0.8mm。

[0191] (步骤10)再结晶退火3(最终退火):调节退火温度和保持时间,以得到规定的结晶粒径,对冷轧3后的带状金属材料分别进行加热保温。表1中记载了各个样品的退火条件。需要说明的是,上述带状金属材料为了防止氧化,将用充分退火后的韧铜(JIS H 3100(C1100))的压延铜箔(厚度:33μm)对该带状金属材料进行包裹密封而得到的密封体放入干燥器内。加热保温后,从干燥器中取出密封体在大气气氛中进行放置冷却。放置冷却后,从密封体中取出带状金属材料。然后,通过上述的方法测定最终退火后的平均结晶粒径。

[0192] (步骤11)最终冷轧:精加工成厚度为0.012mm(12μm)得到压延铜箔。在最终冷轧中,带状金属材料的压延方向上的两端侧不进行固定(自由端的状态),让带状金属材料穿过成对的工作辊之间,以张力不会在与压延方向平行的方向上作用的方式进行压延。

[0193] 需要说明的是,在实施例1~5以及比较例1~3中,在表1所记载的退火温度和保持时间下实施再结晶退火3。

[0194] [特性评价]

[0195] <Cube面积率的评价>

[0196] 接着,在实施例1~5以及比较例1~3中,采取通过上述制造得到的压延铜箔的一部分作为各个测定用样品,通过上文所述的方法,用2张磷青铜(JIS H 3110(C5210)标准)的板(厚度:0.2mm)夹住测定用样品得到层叠体,再用充分退火后的韧铜(JIS H 3100(C1100))的压延铜箔(厚度:33μm)将该层叠体包裹密封得到密封体,并将密封体放入干燥器,以260℃的该干燥器的器内温度和30分钟的加热保持时间,进行热处理。热处理后,从干燥器中取出并在大气气氛中放置冷却。放置冷却后,从密封体中取出作为测定用样品的压延铜箔。将热处理后的压延铜箔的样品表面当作测定对象,使用日本电子株式会社制造的扫描电子显微镜(JSM-IT500HR)通过上文所述的方法测定热处理后的压延铜箔的Cube取向

{001}<100>的面积率。需要说明的是,在表1和表2中,将避开异常部位测定的2点的Cube取向{001}<100>的面积率的算术平均值,作为Cube面积率示出。需要说明的是,对于最终冷轧后且进行260℃、30分钟的热处理之前的压延铜箔同样地尝试了测定Cube面积率,但是由于压延组织中的亚结晶粒和位错胞组织的尺寸小于EBSD测定条件的步幅尺寸(3μm),因此无法在与热处理后的压延铜箔的样品的测定条件相同的条件下进行测定。

[0197] <表1>

[0198]

	制造条件							260℃ ×30min 热处 理后的 Cube 面积率[%]
	原料成分		再结晶退火 3 (最终退火)		最终冷轧			
	Cu 原 料	Ag 含 量[质 量 ppm]	退火条件(退 火温度、保持 时间)	平均 结晶 粒径 [μm]	压延 前的 厚度 [mm]	最终 产品 的厚 度 [mm]	加工 度 [%]	
实施例 1	OFC	100	450℃、5min	20.9	0.80	0.012	98.5	96.6
实施例 2	OFC	180	450℃、5min	28.7	0.80	0.012	98.5	94.0
实施例 3	OFC	250	450℃、5min	25.3	0.80	0.012	98.5	99.6
实施例 4	OFC	250	500℃、60min	33.9	0.80	0.012	98.5	99.0
实施例 5	OFC	320	500℃、60min	28.9	0.80	0.012	98.5	97.8
比较例 1	OFC	100	600℃、60min	81.8	0.80	0.012	98.5	39.3
比较例 2	OFC	180	600℃、60min	54.6	0.80	0.012	98.5	45.6
比较例 3	OFC	320	600℃、60min	59.6	0.80	0.012	98.5	31.4

[0198] (实施例的考察1)

[0200] 将实施例1~5与比较例1~3进行比较,结果发现,在最终冷轧的加工度大于98%且小于99%的基础上,通过适当地设定最终退火后的平均结晶粒径,能够提高进行了260℃30分热处理后的压延铜箔的Cube面积率。另外,将实施例3与实施例4进行比较,结果能够确认,最终退火后的平均结晶粒径越小,进行了260℃30分钟热处理时的压延铜箔的Cube面积率有越高的倾向。

[0201] [实施例6以及比较例4~5]

[0202] 在实施例6以及比较例4~5中,为了确认Cube面积率与弯曲性的关系,分别准备进行了260℃30分钟的热处理时具有表2所记载的Cube面积率的压延铜箔。需要说明的是,与上述Cube面积率的评价同样地,将避开异常部位测量的2点的Cube取向{001}<100>的面积率的算术平均值作为Cube面积率。另外,对于最终冷轧后且进行260℃30分钟的热处理之前的压延铜箔,虽然尝试了测量Cube面积率,但是与实施例1同样地,无法在与热处理后的压延铜箔的样品的测定条件相同的条件下进行测定。

[0203] <IPC滑动弯曲试验>

[0204] 在实施例6以及比较例4~5中,采取进行260℃30分钟的热处理之前的、即最终冷

轧后的该压延铜箔的一部分作为各个测定用样品。在测定用样品的一侧的表面上,参照上述的粗化镀覆处理条件进行粗化镀覆处理后,在压延铜箔的粗化镀覆处理面侧层叠作为聚酰亚胺树脂薄膜的株式会社Kaneka公司制造的Pixio (商标)FRS等级(厚度25 μm),通过360 $^{\circ}\text{C}$ 、30分钟的热压制处理进行压接,从而制作由压延铜箔和聚酰亚胺树脂薄膜这2层构成的单面覆铜层叠板。之后,使用已知的光微影技术,以压延铜箔的电路宽度(Line)和相邻的电路彼此间的间隔(Space)为Line/Space=300 μm /300 μm 的方式形成线路,从而制作FPC。接着,以宽度为12.7mm、长度为130mm并且试验片的长度方向与压延方向平行的方式,从得到的FPC中切取出试验片。通过图1所示的IPC(美国印刷电路工业会)弯曲试验装置100,对该试验片进行IPC滑动弯曲次数的测定。该IPC弯曲试验装置100是振动驱动体10上结合有振动传递部件20的结构,试验片30通过箭头表示的螺丝40的部分和振动传递部件20的顶端部共计4点而被固定在装置上。当沿上下驱动振动传递部件20时,试验片30的中间部以规定的曲率半径r弯曲成弧状。关于IPC滑动弯曲试验,在曲率半径r为2.5mm(外半径),振动行程为20mm,振动速度为1500次/分钟的条件下进行。

[0205] 需要说明的是,在IPC滑动弯曲试验中,对在上述条件下重复进行弯曲时直到断裂为止的次数进行计数,将各个条件下的试验实施次数设为4次,以实施IPC滑动弯曲试验。将得到的直到断裂为止的次数的平均值用作IPC滑动弯曲次数并在表2中分别示出。需要说明的是,这里所说的断裂是指与IPC滑动弯曲试验前的FPC的电阻抗相比,电阻抗上升了20%。电阻抗用4端子法进行测定。

[0206] <表2>

	压延铜箔特性				FPC 特性
	Cu 原料	Ag 含量 [质量 ppm]	最终产品的厚度[mm]	260 $^{\circ}\text{C}$ ×30min 热处理后的 Cube 面积率 [%]	IPC 滑动弯曲次数 (r=2.5)
[0207] 实施例6	OFC	320	0.012	99.7	270144
比较例4	TPC	190	0.012	91.2	190969
比较例5	OFC	100	0.012	82.3	147613

[0208] (实施例的考察2)

[0209] 以实施例6得到的结果与比较例4~5得到的结果的比较为基础,可确认,在通过使用在260 $^{\circ}\text{C}$ 的干燥器的器内温度30分钟的加热保持时间下进行热处理后测定的Cube面积率高的压延铜箔制成FPC时,具有比以往更优良的弯曲性。

[0210] 需要说明的是,横轴为表2的各个样品进行260 $^{\circ}\text{C}$ 30分钟的热处理后的Cube面积率,并且纵轴为IPC滑动弯曲次数而绘制的结果如图2所示。另外,通过Microsoft (注册商标)Excel的近似曲线的直线近似功能,计算出近似直线的结果在图2中示出。直线的近似式与R的二次方一并示出。R的二次方越接近1,表示近似直线越恰当地示出了实验数据的倾向,可知进行了260 $^{\circ}\text{C}$ 30分钟热处理的Cube面积率与IPC滑动弯曲次数之间具有正比例的相关关系。

[0211] 基于图2的近似直线,当对IPC滑动弯曲次数与作为现有品的比较例4相比较增加了15%以上,即,IPC滑动弯曲次数为22万次以上的进行260℃30分钟热处理后的Cube面积率进行逆换算时,为93.5%,可推测,通过使用进行260℃30分钟热处理后的Cube面积率为94.0%以上的压延铜箔,能够提供在经进行FPC化时具有比以往更高的弯曲性的压延铜箔。另外,当对IPC滑动弯曲次数与作为以往产品的比较例4相比增加了20%以上(即,IPC滑动弯曲次数为23万次以上)的进行260℃30分钟热处理的Cube面积率进行逆换算时,为94.9%,可推测,通过使用进行260℃30分钟热处理后的Cube面积率为95.0%以上的压延铜箔,能够提供在经进行FPC化时具有比以往更高的弯曲性的压延铜箔。

[0212] 符号说明

[0213] 10:振动驱动体

[0214] 20:振动传递部件

[0215] 30:试验片

[0216] 40:螺丝

[0217] 100:IPC弯曲试验装置

[0218] r:曲率半径。

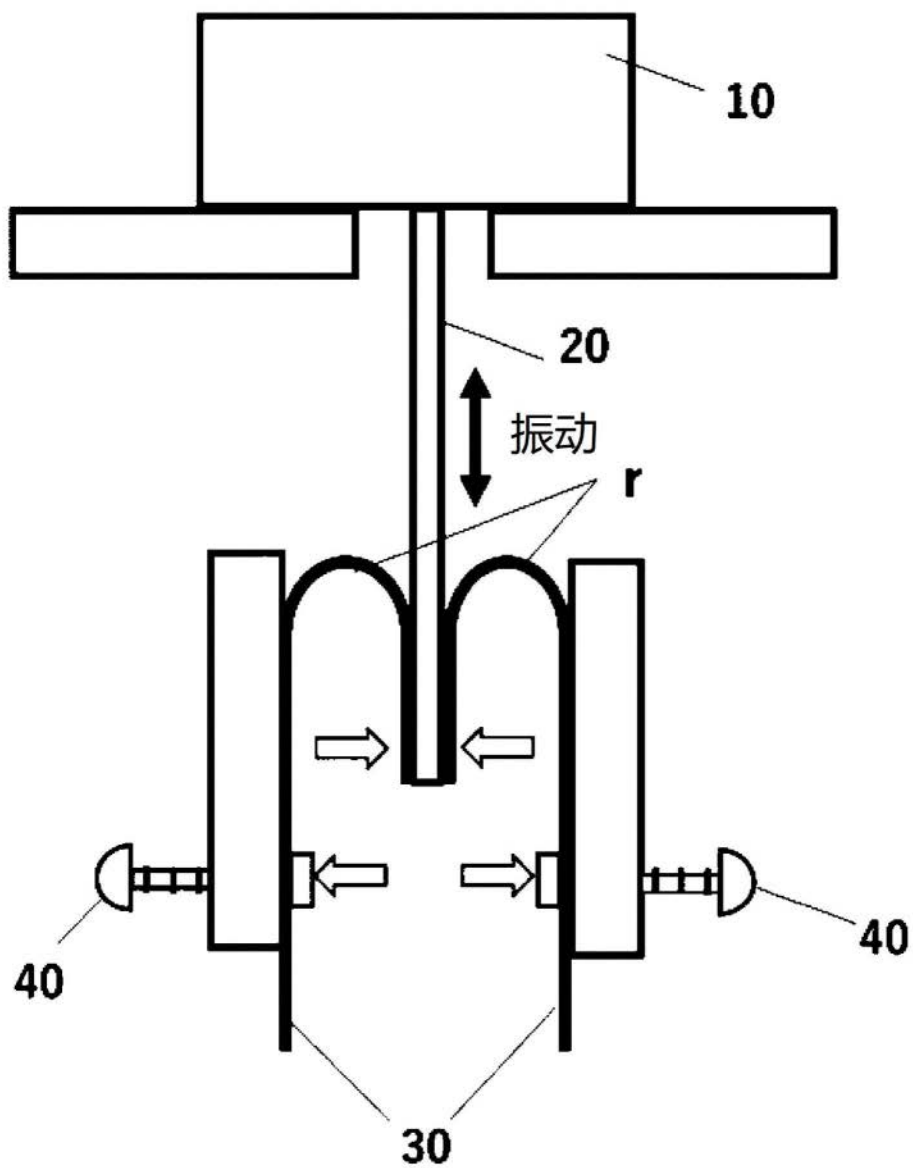
100

图1

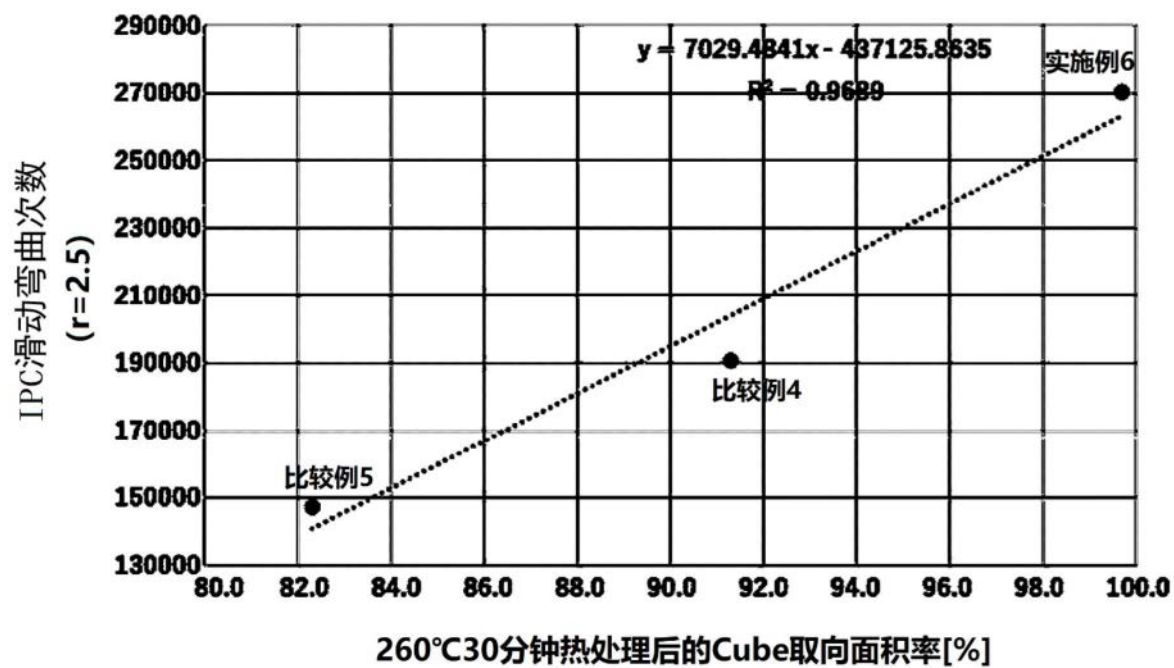


图2