[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
C25D 3/58
C25D 7/06

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 95100815.3

[45] 授权公告日 2003 年 9 月 17 日

[11] 授权公告号 CN 1121513C

[22] 申请日 1995.2.24 [21] 申请号 95100815.3

[30] 优先权

[32] 1994. 2.24 [33] JP [31] 49972/1994

[71] 专利权人 日本电解株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 阿曾和义 野口昌巳 小林胜己 山岸武

审查员 梁金奎

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 林蕴和

权利要求书 3 页 说明书 17 页 附图 1 页

[54] 发明名称 新的铜锌电镀液，印刷电路板铜箔及其表面处理方法

[57] 摘要

一种具有含碳的铜锌层的印刷电路板铜箔，其中含碳的铜锌层含有 40 – 90 原子%铜，5 – 50 原子%锌以及 0.1 – 20 原子%碳。 它的生产方法如下：将铜箔浸入不含氰化物的铜锌电镀液中，该电镀液包含一种含有下列物质的水溶液：一种铜盐，一种锌盐，一种羟羧酸或其盐，一种脂族二羧酸或其盐，以及硫氰酸或其盐；在不含氰化物的铜锌电镀液中，以铜箔为阴极进行电解，从而在铜箔的表面上形成含碳的铜锌层。

ISSN1008-4274

1. 一种不含氰化物的铜锌电镀液，其特征在于，包括含有下列物质的水溶液：一种铜盐，一种锌盐，一种羟羧酸或其盐，一种脂族二羧酸或其盐以及硫氰酸或其盐。

2. 如权利要求 1 所述的不含氰化物的铜锌电镀液，其特征在于，铜盐浓度为 5-60g/l ，锌盐浓度为 2-30g/l ，羟羧酸或其盐浓度为 20-120g/l ，脂族二羧酸或其盐浓度为 20-120g/l ，以及硫氰酸或其盐浓度为 1-20g/l 。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的不含氰化物的铜锌电镀液，其特征在于，铜盐是 $CuSO_4$，锌盐是 $ZnSO_4$，羟羧酸盐是葡庚糖酸钠，脂族二羧酸的盐是草酸钾，以及硫氰酸的盐是硫氰酸钾。

4. 一种印刷电路板铜箔的表面处理法，其特征在于，包括将铜箔浸入不含氰化物的铜锌电镀液中，该电镀液包含一种含有下列物质的水溶液：一种铜盐，一种锌盐，一种羟羧酸或其盐，一种脂族二羧酸或其盐，以及硫氰酸或其盐；以及在不含氰化物的铜锌电镀液中，以铜箔为阴极进行电解，从而在铜箔的至少一个表面上形成含碳的铜锌镀层。

5. 如权利要求 4 所述的方法，其特征在于，在不含氰化物的电镀液中，铜盐浓度为 5-60g/l ，锌盐浓度为 2-30g/l ，羟羧酸或其盐浓度为 20-120g/l ，脂族二羧酸或其盐浓度为 20-120g/l ，以及硫氰酸或其盐浓度为 1-20g/l 。

6. 如权利要求 4 或 5 所述的方法，其特征在于，铜盐是 $CuSO_4$，锌盐是 $ZnSO_4$，羟羧酸盐是葡庚糖酸钠，脂族二羧酸的盐是草酸钾，以及硫氰酸的盐是硫氰酸钾。

7. 一种印刷电路板铜箔的表面处理法，其特征在于，包括将铜箔浸入不含氰化物的铜锌电镀液中，该电镀液包含一种含有下列物质

的水溶液：一种铜盐，一种锌盐，一种羟羧酸或其盐，一种脂族二羧酸或其盐，以及硫氰酸或其盐；在不含氰化物的铜锌电镀液中，以铜箔为阴极进行电解，从而在铜箔的至少一个表面上形成含碳的铜锌镀层；以及在含六价铬离子的水溶液中，以铜箔为阴极进行电解，从而在含碳的铜锌镀层上形成铬酸盐处理层。

8. 如权利要求 7 所述的方法，其特征在于，在不含氰化物的电镀液中，铜盐浓度为 5-60g/l，锌盐浓度为 2-30g / l，羟羧酸或其盐浓度为 20-120g/l，脂族二羧酸或其盐浓度为 20-120g/l，以及硫氰酸或其盐浓度为 1-20g/l。

9. 如权利要求 7 或 8 所述的方法，其特征在于，铜盐是 $CuSO_4$，锌盐是 $ZnSO_4$，羟羧酸盐是葡庚糖酸钠，脂族二羧酸的盐是草酸钾，以及硫氰酸的盐是硫氰酸钾。

10. 一种印刷电路板铜箔的表面处理法，其特征在于，包括将铜箔浸入不含氰化物的铜锌电镀液中，该电镀液包含一种含有下列物质的水溶液：一种铜盐，一种锌盐，一种羟羧酸或其盐，一种脂族二羧酸或其盐，以及硫氰酸或其盐；在不含氰化物的铜锌电镀液中，以铜箔为阴极进行电解，从而在铜箔的至少一个表面上形成含碳的铜锌镀层；在含六价铬离子的水溶液中，以铜箔为阴极进行电解，从而在含碳的铜锌镀层上形成铬酸盐处理层，以及将一种硅烷耦合剂的水溶液施涂于铬酸盐处理层上，从而形成硅烷耦合剂层。

11. 如权利要求 10 所述的方法，其特征在于，在不含氰化物的电镀液中，铜盐浓度为 5-60g/l，锌盐浓度为 2-30g / l，羟羧酸或其盐浓度为 20-120g/l，脂族二羧酸或其盐浓度为 20-120g/l，以及硫氰酸或其盐浓度为 1-20g/l。

12. 如权利要求 10 或 11 所述的方法，其特征在于，铜盐是 $CuSO_4$，锌盐是 $ZnSO_4$，羟羧酸盐是葡庚糖酸钠，脂族二羧酸的盐是草酸钾，以及硫氰酸的盐是硫氰酸钾。

13. 一种用权利要求 4 所述方法生产的印刷电路板铜箔， 其特征在于， 包括铜箔和覆于铜箔的至少一个表面上的含碳的铜锌镀层。

14. 一种用权利要求 7 所述方法生产的印刷电路板铜箔，其特征在于， 包括铜箔， 覆于铜箔的至少一个表面上的含碳的铜锌镀层， 和覆于含碳的铜锌镀层上的铬酸盐处理层。

15. 一种用权利要求 10 所述方法生产的印刷电路板铜箔， 其特征在于， 包括铜箔， 覆于铜箔的至少一个表面上的含碳的铜锌镀层，覆于含碳的铜锌层上的铬酸盐处理层，以及覆于铬酸盐处理层上的硅烷耦合剂层。

16. 如权利要求 13 所述的印刷电路板铜箔， 其特征在于， 所述 的 含碳的铜锌镀层含有 40-90 原子%铜， 5-50 原子%锌以及 0.1-20 原子%碳。

17. 如权利要求 14 所述的印刷电路板铜箔，其特征在于，所 述的 含碳的铜锌镀层含有 40-90 原子%铜， 5-50 原子%锌以及 0.1-20 原子%碳。

18. 如权利要求 15 所述的印刷电路板铜箔，其特征在于，所 述的 含碳的铜锌镀层含有 40-90 原子%铜， 5-50 原子%锌以及 0.1-20 原子%碳。

新的铜锌电镀液，印刷电路板铜箔及其表面处理方法

本发明涉及用于印刷电路板的铜箔，以及适合生产该印刷电路板的表面处理方法。

本发明还涉及一种不含氰化物的铜锌电镀液，它适合用于印刷电路板铜箔的表面处理。

随着安装在印刷电路板上的电子元件的小型化，致密化和性能的改进，对用作导体电路材料的铜箔的质量的要求也变得更严格，需要更可靠的性能。

所要求的最基本的性能是铜箔与树脂基材之间应有高粘合强度。除了应保证铜箔层和树脂基材的层压件在受到热和压力下能有高粘合强度之外，在暴露于苛刻的环境条件，如浸于化学品(如酸或碱)或加热之后，仍能维持高粘合强度是十分重要的，要获得高质量的可靠性应解决该问题。

一种传统的解决上述问题的方式是将准备与树脂基材粘合的铜箔的粘合面的表面弄糙，例如，用铜电镀液将铜粒电沉积于阴极铜箔表面。这样处理后，铜箔的表面积变大，从而和铜颗粒的“锚效应”一起，显著增加粘合强度。

但是，单独的表面糙化不能改良其他的粘合强度性能，如耐化学性或耐热性，而且粘合强度的劣化速度如此之快以致不能满足实际应用。

为了降低粘合强度的劣化速度，在糙化表面上形成了多种表面处理层。已提出多种铜箔糙表面的表面处理法。例如，提出了一种在糙表面上有铬酸盐涂层的铜箔［日本专利出版号No.61-33908］，以及一种在糙表面上依次具有锌涂层和铬酸盐涂层的铜箔［日本专利出

版号 No.61-33906]。这些传统的铜箔改良了某些上述性能，但是在某些情况下都适得其反地产生有害效果。

具体而言， 长时间加热后， 具铬酸盐层的铜箔不能显著增加粘合强度。在锌涂层上具有铬酸盐层的铜箔在加热后会提高一些粘合强度， 但是浸于盐酸后粘合强度会严重下降(耐酸是一种基本的耐化学性能)， 而且下降速度不能满足为了达到高质量和高可靠性所需的实用水平。

除了粘合强度性能，用于印刷电路板的铜箔还有电性能方面的严格要求。考虑到印刷电路板的铜箔导体电路的宽度和间隔变得越来越窄和越精细， 而且树脂绝缘层变得越来越薄， 因此， 作为基本电性能之一的优越的耐迁移性是基本的条件。

例如，对于金属基印刷电路板，其基底是金属，如铝板或铁板，在金属基板和铜箔之间有一薄的绝缘层，如树脂绝缘层。在使用具有上述传统的表面处理层的铜箔生产电路板的情况下，存在部分因为薄的绝缘层使金属基板与铜箔的层间绝缘性不太好而导致迁移现象发展迅速的缺点。

迁移是一种现象， 其中电路铜箔在潮湿或水存在下， 因印刷电路板的电路或电路层间的电位差而离子化并熔解，而且随着时间的推移，熔解的铜离子被还原成金属或化合物并以树枝状形式生长。当树枝生长到达其他金属材料， 便会导致质量的致命缺陷， 即短路。 这就是因铜离子迁移而造成的短路。

为了防止这种现象，对于与铜箔一起形成层结构的聚合物绝缘层或基材可以使用完全不吸湿的材料，或者形成没有水渗透的条件，这两种方法是合乎需要的， 但是目前几乎不可能办到。

已有带铜合金涂层的铜箔， 它具有相对较好的耐迁移性能。 例如， 已知一种在表面具有黄铜涂层(铜-锌合金涂层)的铜箔［日本专利申请公开号 No.51-35711 ］。 尽管铜箔基本满足了所需性能要求，

如粘合强度，但仍有改进余地。至于耐迁移性能，铜箔在绝缘性能的改进方面似乎无能为力，因为黄铜涂层是铜锌合金，以铜为主成份而且没有措施防止铜离子的迁移。此外，铜箔在性能及生产铜箔时会涉及安全和环境卫生问题，如污染环境的高风险，因为黄铜涂层是用含氰化物的电镀液电沉积而成的。

在日本专利申请出版号No.59-50191中公开了另一种用电镀液在铜箔上镀上铜锌合金的方法，但是该电镀液的缺点是电镀液不稳定会形成沉淀。

本发明的目的之一是解决上述的传统已有技术中存在的问题，并且提供一种印刷电路板铜箔，它在铜箔和树脂基材之间维持高粘合强度，并且具有出色的耐迁移性能。

本发明的目的之二是提供一种印刷电路板铜箔的表面处理法，它适合用于生产上述的印刷电路板铜箔，而且不使用剧毒的氰化物。

本发明的目的之三是提供一种不含氰化物的铜锌电镀液，它非常稳定而且适用于上述的印刷电路板铜箔的表面处理方法。

本发明人进行研究，以解决上述的传统已有技术中的问题，并且已经完成了本发明。

即本发明提供一种印刷电路板铜箔，它包括铜箔和覆于铜箔的至少一个表面上的含碳的铜锌镀层，含碳的铜锌镀层含40-90原子%铜，5-50原子%锌和0.1-20原子%碳。

本发明还提供一种印刷电路板铜箔，它在含碳的铜锌镀层上还含有铬酸盐处理涂层。还提供了一种印刷电路板铜箔，它在含碳的铜锌镀层上依次含有铬酸盐处理镀层和硅烷耦合剂镀层。

图1为用于评估耐迁移性能的测试设备的截面图。

用于本发明的铜箔的典型例子是电解铜箔或辊轧铜箔。其他例子包括在铝或塑料膜表面上通过电镀、化学镀、真空镀或喷镀而形成一层非常薄的，约1-10μm厚的铜层而制得的复合铜箔。

使用在至少一个表面上已用电化学法或机械方法糙化的铜箔是合乎要求的。印刷板铜箔经加热，再与树脂基材一起压制(下面将详细描述)形成覆铜层压板。具糙化表面的铜箔增加了铜箔与树脂基材之间的粘合强度。

铜箔厚度并无特别限制，通常为 3-70 μ m。超过 70 μ m 的铜箔也可使用，取决于用途。而且应选择厚度以适应用途。

本发明的印刷电路板铜箔在其至少一个表面上有含有上述比例的铜、锌和碳的含碳的铜锌镀层。较佳地，含碳的铜锌镀层是一薄层，其厚度使得糙化表面(毛表面)的粗糙度没有失去，即糙化表面能充分施加锚效应从而增加铜箔和树脂基材之间的粘合强度。较佳的厚度为 0.05-1.0 μ m，更佳为 0.1-0.5 μ m。含碳的铜锌镀层的耐化学性能十分出色，甚至浸于盐酸水溶液或氰化钾水溶液之后，仍有效地减缓粘合强度的劣化，即粘合强度的下降速度放慢了。该层的耐热性也很出色，甚至在高温下长时间加热后也能防止粘合强度的下降。同样其耐迁移性能也很出色。

含碳的铜锌镀层中所含的元素的优选含量为 45-70 原子%铜，25-40 原子%锌和 5-15 原子%碳。

每种元素的作用如下所述。如果铜含量小于 40 原子%，则耐盐酸能力下降，而若大于 90 原子%，则耐迁移性会下降。若锌含量小于 5 原子%，则耐迁移性会下降，而若大于 50 原子%，则铜箔颜色会变灰且耐盐酸能力下降。若碳含量小于 0.1 原子%，则耐迁移能力下降，而若大于 20 原子%，则会破坏耐湿绝缘性能。

此处，三种元素中任一种的原子百分比通过 ESCA(用于化学分析的电子光谱)，使用 X 射线光电子分析仪而测定。

本发明还提供一种印刷电路板铜箔，它在含碳的铜锌层上还有一层铬酸盐处理层。还提供一种印刷电路板铜箔，它在含碳的铜锌层上还依次含有铬酸盐处理层和硅烷耦合剂层。

关于印刷电路板铜箔要说明的是，覆于含碳的铜锌层上的铬酸盐处理层不仅增加了耐蚀性和粘合强度，而且也降低了浸于碱溶液或酸溶液之后耐化学性和粘合强度的劣化速度。覆在铬酸盐处理层上硅烷耦合剂涂层进一步增加粘合强度性能，从而显著改变了印刷电路板的铜箔的质量可靠程度。

铬酸盐处理层含氧化铬和氢氧化铬，而且较好含有 10-90 μ g / dm^2， 最好 30-70 μ g / dm^2的金属铬。

硅烷耦合剂层理想地是通过施涂 0.001 至 5 %(重量)浓度的硅烷水溶液(下面将详述)，然后干燥而成。从改善上述的粘合特性及成本角度出发， 硅烷耦合剂水溶液的特别优选的浓度为 0.01 至 3 %(重量)。

本发明的印刷电路板铜箔的表面处理法包括：将铜箔浸于不含氰化物的铜锌电镀液中， 该电镀液包含一水溶液， 其中含有铜盐， 锌盐， 羟羧酸或其盐， 脂族二羧酸或其盐， 以及硫氰酸或其盐；和在不含氰化物的铜锌电镀液中使用铜箔作为阴极进行电解，从而在铜箔的至少一个表面形成含碳的铜锌层。

本发明还提供一种印刷电路板铜箔的表面处理法，通过在含有六价铬离子的水溶液中，用带有含碳的铜锌层的铜箔作为阴极，经电解在上述的含碳的铜锌层上形成铬酸盐处理层。还提供一种印刷电路板铜箔的表面处理法， 其中再在铬酸盐处理层上形成硅烷耦合剂层。

在下文，将详细描述本发明的印刷电路板铜箔的表面处理法。首先， 按要求将上述材料的铜箔的表面糙化。 例如， 制备表面糙化的铜箔可以通过将电解铜箔浸于硫酸铜电镀液，焦磷酸铜电镀液，氨基磺酸铜电镀液或柠檬酸铜电镀液，将铜箔作为阴极进行电解从而在铜箔的至少一个表面上电沉积形成所需形状的铜颗粒， 如树枝状或粒状。 然后在铜箔的糙表面(毛表面)上形成含碳的铜锌层。

从大规模生产和成本角度考虑，用本发明方法生产本发明的印刷

电路板铜箔特别有利，其中含碳的铜锌层是用电镀法，尤其阴极电解法形成的。

根据本发明的表面处理法，含碳的铜锌层是用电镀法电沉积而成的。 首先制备电镀液。

用于本发明的不含氰化物的铜锌电镀液较佳地含有浓度为 5-60g/l，更佳为 10-30g/l 的铜盐，浓度为 2-30g/l，更佳为 5-1 5g/l 的锌盐，浓度为 20-120g/l，更佳为 30-90g/l 的羟羧酸或其盐，浓度为 20-120g/l 。更佳为 30-60g/l 的脂族二羧酸或其盐，以及浓度为 1-20g/l，更佳为 1-10g/l 的硫氰酸或其盐。

使用的铜盐可以是任一种已知的作为电镀液铜离子源的铜盐。一些例子包括：焦磷酸铜，硫酸铜，氨基磺酸铜，醋酸铜(II)，碱式碳酸铜，磷酸铜和柠檬酸铜(II)。

使用的锌盐可以是任一种已知的作为电镀液锌离子源的锌盐。一些例子包括：焦磷酸锌，硫酸锌，氯化锌，氨基磺酸锌，碱式碳酸锌，草酸锌和乳酸锌。

一些可使用羟羧酸的例子包括：羟基乙酸，乳酸，苹果酸，柠檬酸，葡糖酸，酒石酸和葡庚糖酸。一些可使用的羟羧酸的盐的例子包括上述羟羧酸的钠盐，钾盐，锂盐，铜盐和锌盐。

一些可使用的脂族二羧酸的例子包括：草酸，丙二酸，丁二酸，马来酸和富马酸。一些可使用的脂族二羧酸的盐的例子包括：上述脂族二羧酸的钠盐、钾盐、铜盐和锌盐。

一些可使用的硫氰酸盐的例子包括：硫氰酸钠，硫氰酸钾，硫氰酸铜和硫氰酸锌。

每个种类的这些成份可以单独使用，或两者或两者以上混合使用。

这些试剂溶于预定数量的水中，再用例如 NaOH 或 KOH 调节 pH 值，得到的溶液用作电镀液用于含碳的铜锌层的电沉积。

将铜箔浸于这样制备的电镀液中，将铜箔作为阴极进行电解，形成含碳的铜锌层。电镀液组合物的优选例子如下，特别优选的范围在括号中给出。

$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	5-60 g/1 (10-30 g/1)
$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	2-30 g/1 (5-15 g/1)
葡庚糖酸钠	20-120 g/1 (30-90 g/1)
草酸钾	20-120 g/1 (30-60 g/1)
硫氰酸钾	1-20 g/1 (1-10 g/1)
浴 温	20-60 ℃(20-50 ℃)
pH	9-14(10-13)
阴极电流密度	1-50 A / dm^2(3-20 A / dm^2)
电解时间	2-100sec (5-50 sec)
阳 极	不可溶的氧化铱阳极
阴 极	电解铜箔或辊轧铜箔

维持含碳的铜锌层中的元素含量落于上述范围中是至关重要的。含碳的铜锌层中元素含量通常用适当调节电镀液中试剂的浓度，阴极电流密度，电压，电解时间，pH，浴温，搅拌等来加以调整。在大规模生产中，定期测定含碳的铜锌层中元素含量以及电镀液中各成份的含量，从而按要求补充电镀液中的成份以及改变电解条件，这是合乎要求的。

在一个形成含碳的铜锌层的表面处理方法的合乎要求的例子中，使具有所需厚度和宽度的铜箔卷，按固定速度通过处理铜箔的设备，该设置包括：按照要求配置的，一个脱脂浴，一个酸浸浴，一个水洗浴，这三个浴，以及依次排列的一个用于表面糙化的铜电镀液，一个水洗浴，一个形成含碳的铜锌铜箔层的电镀液，一个水洗浴和一个干燥器。这样可连续地绕成卷状加以制造。

在本发明方法中，在形成含碳的铜锌层和水洗之后，在含碳的铜锌层上形成铬酸盐处理层或者铬酸盐处理层和硅烷耦合剂层。

具体而言，铬酸盐处理层的形成是通过使用含六价铬离子的水溶液。尽管可以只通过浸渍处理法而形成铬酸盐处理层，但优选的方法是本发明的阴极电解法。优选的电镀液组合物及电解条件的例子如下。特别优选的范围列于括号中。

重铬酸钠，	0.1-50 g/l (1-5 g/l)
铬酸或铬酸钾	
pH	1-13 (3-12)
(用 H_2SO_4 或 NaOH 调节)	
浴温	0-60 ℃(10-40 ℃)
阴极电流密度	0.1-50 A / dm^2(0.2-5 A / dm^2)
电解时间	0.1-100sec (1-10 sec)

用上述程序在含碳的铜锌层上形成铬酸盐处理层之后，进行干燥，获得本发明的铜箔。

根据本发明的另一方法，在干燥之后，再在铬酸盐处理层上形成硅烷耦合剂层。一些能用于形成硅烷耦合剂层的硅烷耦合剂的例子已由我们在日本专利申请出版号 No.60-15654 中提出并公开，包括：3-氨基丙基三乙氧基硅烷，3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷(3-glycidoxypropyltrimethoxysi lane)，3-巯基丙基三甲氧基硅烷和 N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷。其中至少使用一种水溶液形式的硅烷耦合剂。硅烷耦合剂的浓度通常为 0.001-5 %(重量)，较佳为 0.01-3 %(重量)。将水溶液通过如喷镀或浸渍法施涂于铬酸盐处理层上，在施涂之后便干燥，得到本发明的铜箔，它依次具有含碳的铜锌层，铬酸盐处理层，和硅烷耦合剂涂层。

单独形成铬酸盐处理层或者和硅烷耦合剂层一起形成会更有效

地进一步增加实际的粘合强度性能。如果需要，可以在形成铬酸盐处理层的电镀液中加入 0.1-10g/l 其他金属离子，如锌离子，钼酸盐离子， 镍离子或钴离子， 以形成含锌、钼或类似物的铬酸盐处理层。

在生产各种覆铜层压板中，可将根据本发明而得的铜箔用作印刷电路板铜箔，并与树脂基材一起热压。一些可使用的树脂基材的例子包括， 如纸， 玻璃， 玻璃布， 玻璃编织布， 与热固性树脂如环氧树脂， 酚醛树脂， 聚酰亚胺树脂， 不饱和聚酯或硅氧烷硅树脂， 或者热塑树脂如聚乙烯，饱和聚酯或聚醚砜一起浸渍而成的基材，以及聚酰亚胺一聚酯膜和那些具有金属板底板如铝板或铁板的基材。

下面结合实施例详细阐述本发明。

实施例 1

将 35 μ m 厚的电解铜箔浸于硫酸铜电镀液中， 其中将铜箔作为阴极进行电解， 从而通过颗粒状铜的电沉积而糙化铜箔的一个表面。再将铜箔浸入电镀液中， 该电镀液的组分如下所示， 也列于表 1 ，其中使用表面糙化的铜箔， 并在 pH11 ， 浴温 40 ℃， 电流密度： 5A / dm^2 以及电解时间： 15 秒的电解条件下进行电解，从而在毛表面上形成含碳的铜锌层。

$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	20g/l
$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	8g/l
葡庚糖酸钠二水合物	50g/l
硫氰酸钾	5g/l
草酸钾	30g/l

立即用水洗铜箔，再浸于已调至 pH5.7 和 26 ℃的含 3.5g/l 重铬酸钠($Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$)的水溶液中， 其中将铜箔作为阴极进行电解，电流密度为 0.5A / dm^2， 时间 5 秒， 从而在含碳的铜锌层上形成铬

酸盐处理层。用足量水洗涤铜箔后，在铬酸盐处理层上喷涂 0.15 %(重量)的 3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷的水溶液(液体温度： 25 ℃)， 再在 100 ℃干燥 5 分钟， 获得本发明的铜箔， 在它的毛表面上依次涂有含碳的铜锌层， 铬酸盐处理层和硅烷耦合剂层。

从获得的铜箔上切取一测试样品， 用 ESCA 分析仪作定量分析以测定在含碳的铜锌层中所含的元素的量。 结果如下， 同时也列于表 1 。

铜	65 原子%
锌	27 原子%
碳	8 原子%

ESCA 分析条件如下。

分析仪：岛津 ESCA-750 ，

1. X 射线源： Mg 锥状阳极

2. 测试样品尺寸： 6mm Φ

3. X 射线照射面积：测试样品的全部表面

4. 测定室真空度：≤ 2 × 10 -5Pa.

5. X 射线输出： 8kV ， 30mA

6. 离子蚀刻：

(1)使用气体：氩气， 纯度 99.999 %

(2)氩气压力： 5 × 10 $^{-4}$Pa

(3)放电电流： 20mA

(4)加速电压： 2kV

(5)离子电流： 8-12 μ V

(6)蚀刻速度： 50-100 / min

(7)蚀刻时间： 300 秒

铬金属含量用 ICP 发射光谱分析仪测量， 为 40 μ g / dm^2。

表面处理过的铜箔再与已用环氧树脂浸渍过的 FR-4 级玻璃基

材， 在 168 ℃， 于 38kg / cm^2 压力下一起层压， 制得覆铜层压板。

覆铜层压板经下列测试， 结果列于表 1 。

1.粘合强度测试(剥离宽度： 1mm， 根据 JIS C 6481)

(1)常态：层压后的粘合强度 A [a(kgf / cm)]

(2)浸入盐酸后的劣化率

b(kgf / cm)\浸于 6N HCl 水溶液(25 ℃)一小时后的粘合强度。

劣化率 B(%)= [(a-b) / a] × 100

(3)浸入氰化钾后的劣化率

c(kgf / cm):浸于 10 % KCN(70 ℃)半小时后的粘合强度。

劣化率 C(%)= [(a-c) / a] × 100

(4)加热后的劣化率

d(kgf / cm)：在 177 ℃的恒温槽中加热 240 ℃后的粘合强度。

(5)煮沸处理后的劣化率

e(kgf / cm)：在沸水中处理 2 小时后的粘合强度

劣化率 E(%)= [(a-e) / a] × 100

2.铜箔的颜色 G.

通过均匀合金化而得黄色的铜箔， 并且具有出色的性能。

3.测试耐迁移性 F

用图 1 所示设备评估耐迁移性 F，其中将用作阳极的铜箔测试样品一折为二，从而暴露位于毛表面处理上的涂层，对着由铁片 2 制成的阴极并且隔开 2mm 。 将阳极和阴极置于二块玻璃片 3 中间， 用蒸馏水 4 注满空隙。 在阳极和阴极之间施加恒定的电压(20V)， 测定使电流增加所需的时间 F(sec)。 时间 F 越短， 说明迁移进展越快， 这意味着绝缘性能的严重下降。

实施例 2

如实施例 1 所用的同样铜箔用如实施例 1 同样的方法进行表面糙化， 用表 1 中列出的电镀液组份和电解条件形成含碳的铜锌层之后，

如实施例 1 用水洗涤铜箔， 并干燥。 得到的铜箔如实施例 1 经过元素含量测定及各项试验。 结果列于表 1 。

实施例 3 、 7 和 8

如实施例 1 所用的同样铜箔用如实施例 1 同样的方法进行表面糙化， 用表 1 中列出的电镀液组份和电解条件形成含碳的铜锌层之后，用水洗涤铜箔，如实施例 1 。在上面形成铬酸盐处理层和硅烷耦合剂层。得到的铜箔如实施例 1 经过元素含量测定及多项试验。结果列于表 1 。

实施例 4

如实施例 1 所用的同样铜箔用如实施例 1 同样的方法进行表面糙化， 用表 1 中列出的电镀液组份和电解条件形成含碳的铜锌层之后，用水洗涤铜箔。 如实施例 1 ， 形成铬酸盐处理层之后， 用水洗， 干燥。得到的铜箔如实施例 1 经过元素含量测定及各项试验。结果列于表 1 。

实施例 5 ， 6 和 9

如实施例 1 所用的同样铜箔用如实施例 1 同样的方法进行表面糙化， 用表 1 中列出的电镀液组份和电解条件形成含碳的铜锌层之后，如实施例 1 用水洗涤铜箔， 并干燥。 得到的铜箔如实施例 1 经过元素含量测定及各项试验。 结果列于表 1 。

对比实施例 1 和 3

如实施例 1 所用的同样铜箔用如实施例 1 同样的方法进行表面糙化， 再采用表 1 中列出的电镀液组份和电解条件形成含碳的铜锌层。用水洗涤之后， 如实施例 1 ， 形成铬酸盐处理层和硅烷耦合剂层。得到的铜箔如实施例 1 经过元素含量测定及各项试验。 结果列于表 2 。 铬金属的含量如实施例 1 ， 为 40 μ g / dm^2 。

对比实施例 2 ， 5 ， 6 ， 7 和 8

如实施例 1 所用的同样铜箔用如实施例 1 同样的方法进行表面糙

化， 用表 1 中列出的电镀液组份和电解条件形成含碳的铜锌层之后，如实施例 1 用水洗涤铜箔， 并干燥。 得到的铜箔如实施例 1 经过元素含量测定及各项试验。 结果列于表 2 。

对比实施例 4

如实施例 1 所用的同样铜箔用如实施例 1 同样的方法进行表面糙化， 用表 1 中列出的电镀液组份和电解条件形成含碳的铜锌层之后，用水洗涤铜箔。 如实施例 1 ， 形成铬酸盐处理层之后， 用水洗， 并干燥。得到的铜箔如实施例 1 经过元素含量测定及各项试验。结果列于表 2 。

对比实施例 9

如实施例 1 所用的同样铜箔用如实施例 1 同样的方法进行表面糙化， 再在下列条件下进行阴极电解， 在毛表面上形成铜锌合金层(粗略合金比例：铜 70 ， 锌 30)， 再用水洗。

电镀液组份

氰化钠	50g/l
氢氧化钠	60g/l
氰化铜	90g/l
氰化锌	5g/l

电解条件：

电流密度	5A / dm^2
pH	12
温度	80 ℃
电解时间	15 秒

再如实施例 1 ， 在铜箔上形成铬酸盐层， 用水洗， 形成硅烷耦

合剂层，再干燥。得到的铜箔如实施例 1 经过元素含量测定及各项试验。结果列于表 2 。

对比实施例 10

如实施例 1 所用的同样铜箔用如实施例 1 同样的方法进行表面糙化。再在 3.5g/l 重铬酸钠($Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$)水溶液的电镀液中，于条件：pH=5.7，液体温度：26 ℃，电流密度：0.5A / dm^2 和电解时间 5 秒下进行阴极电解，从而在铜箔的毛表面上形成铬酸盐处理层，再用水洗涤并干燥。得到的铜箔如实施例 1 那样经过元素含量测定及各项试验。结果列于表 2 。铬金属含量与实施例 1 相同，为 40 μ g / dm^2 。

对比实施例 11

如实施例 1 所用的同样铜箔用如实施例 1 同样的方法进行表面糙化。再在 3.5g/l 重铬酸钠($Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$)水溶液的电镀液中，于条件：pH：5.7，液体温度：26 ℃，电流密度：0.5A / dm 2 和电解时间 5 秒下进行阴极电解，从而在铜箔的毛表面上形成铬酸盐处理层，用水洗涤后，将 25 ℃的 0.15 %(重量)3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷喷淋于铬酸盐处理层上，然后立刻于 100 ℃干燥 5 分钟，得到带铬酸盐处理层和硅烷耦合剂层的铜箔。得到的铜箔如实施例 1 那样经过元素含量测定及各项试验。结果列于表 2 。铬金属含量与实施例 1 相同，为 40 μ g / dm 2 。

表 1

实施例 No.	电镀浴组份(g/l)					电解条件			
	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	葡庚糖酸钠二水合物	KSCN	草酸钾	电流密度 (A/dm^2)	电解时间 (sec)	pH	浴温 (℃)
1	20	8	50	5	30	5	15	11	40
2	20	8	50	5	30	5	15	11	40
3	30	10	60	8	20	5	20	11	40
4	30	10	60	8	20	5	20	11	40
5	25	10	110	5	25	5	25	11	40
6	30	10	80	5	25	5	20	11	40
7	25	6	30	5	10	10	20	11	40
8	20	10	60	10	40	5	15	11	40
9	25	10	100	10	20	8	20	12	50

实施例 No.	涂层元素含量(原子%)			性能测试结果						
	铜	锌	碳	A(kgf/cm)	B(%)	C(%)	D(%)	E(%)	F(sec)	G
1	65	27	8	1.98	2.7	6.0	51	8.5	440	黄色
2	65	27	8	1.95	3.5	6.5	51	9.0	440	黄色
3	61	31	8	2.00	2.9	5.8	50	8.1	410	黄色
4	61	31	8	1.96	3.8	6.0	50	10.0	410	黄色
5	48	39	13	1.95	4.5	5.5	53	8.5	400	黄色
6	58	33	9	1.98	3.0	5.8	51	9.0	450	黄色
7	70	25	5	2.00	2.5	5.9	48	8.1	390	黄色
8	59	30	11	2.04	3.0	6.0	50	8.0	440	黄色
9	54	36	10	1.93	3.5	6.0	52	8.0	450	黄色

表 2

对比实施例 No.	电镀浴组份 g/l					电解条件			
	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	葡庚糖酸钠二水合物	KSCN	草酸钾	电流密度 (A/dm^2)	电解时间 (sec)	pH	浴温 (℃)
1	3	10	60	10	40	5	20	11	40
2	3	10	60	10	40	5	20	11	40
3	20	40	120	10	40	5	20	11	40
4	20	40	120	10	40	5	20	11	40
5	20	10	60	0	30	5	20	11	40
6	20	10	60	5	0	5	20	11	50
7	20	10	20	5	30	5	20	11	40
8	20	10	45	0	0	5	20	11	40
9	形成氧化物型铜锌层					5	15	12	80
10	形成铬酸盐处理层								
11	形成铬酸盐处理层和硅烷耦合剂层								

对比实施例 No.	涂层元素含量(原子%)			性能测试结果						
	铜	锌	碳	A(kgf/cm)	B(%)	c(%)	D(%)	E(%)	F(sec)	G
1	51	39	10	1.98	20.0	6.5	52	9.5	220	灰色
2	51	39	10	1.95	21.2	7.0	58	28.2	220	灰色
3	38	50	12	1.98	26.8	5.3	53	10.1	260	淡棕色
4	38	50	12	1.95	27.5	7.1	56	24.2	260	淡棕色
5	64	28	8	2.00	18.0	5.5	62	29.3	200	棕色
6	71	26	3	2.02	15	6.0	58	29.0	250	暗绿色
7	67	28	5	2.06	21.4	4.8	53	28.5	200	暗绿色
8	70	25	5	1.96	13.5	8.9	59	28.6	280	暗绿色 *
9	71	29	0	1.98	4.0	6.0	53	10.2	250	黄色
10	—	—	—	1.95	3.0	6.0	98.0	31.5	80	红色
11	—	—	—	2.00	1.9	6.0	96.9	9.8	80	红色

A:层压后的粘合强度　B:浸于 HCl 后的劣化率　C:浸于氰化钾后的劣化率　D:加热后的劣化率
E:煮沸处理后的劣化率　F:耐迁移性　G:铜箔的颜色　*:沉淀

典型地，本发明以仅形成含碳的铜锌层的铜箔(实施例 2， 5， 6 和 9)， 依次形成含碳的铜锌层和铬酸盐处理层的铜箔(实施例 4)以及依次形成含碳的铜锌层、铬酸盐处理层和硅烷耦合剂层的铜箔(实施例 1， 3， 7 和 8)三者为代表。 在实施例 2， 5， 6 和 9 中，常态下的粘合强度稍低于在其它实施例中所得的粘合强度，但是达到实用水平。此外，浸于盐酸和浸于 KCN 溶液后的劣化率与其他实施例同样降低了。此外，在这些实施例中生产的层压板具有出色的耐迁移性能(这是一个电学性能)，表明能长期防止因铜离子迁移而造成的绝缘性下降。由于这些出色性能，本发明的印刷电路板铜箔能忍受苛刻条件如高温和高温条件下的使用， 从而维持高质量的可靠性。

另一方面， 对比实施例 1 至 11 表明， 如果在电镀液中处理铜箔时在组成或浓度上与本发明不同，或者如果按传统方法在铜箔上涂以铜锌二元合金层， 不能同时满足表中所列的所需的不同性能。

如上所述， 本发明的印刷电路板铜箔对于生产覆铜层压板很有用， 因为当它与树脂基材层压时， 由于其上面有含碳的铜锌层， 所以铜箔会有力地与树脂基材粘合在一起而且甚至在苛刻条件(如加热或化学试剂)下也能维持高粘合强度。 本发明的印刷电路板铜箔还具有出色的耐迁移性能， 从而能改善印刷电路板的绝缘性能。

位于含碳的铜锌层上的铬酸盐处理层或者铬酸盐处理层和硅烷耦合剂层进一步提高了在耐热和耐化学药品时的粘合强度。

随着印刷电路板日益多层化， 致密化和精细化， 本发明的铜箔因为其满足印刷电路板所需的各种性能要求如耐热，耐化学物质，和耐迁移性， 所以适合用作各种印刷电路板的内部或表面电路的铜箔。本发明的不使用氰化物的铜箔表面处理法在安全性方面很出色，而且本发明的不含氰化物的铜锌电镀液的稳定性出色，所以两者都适合用于本发明的印刷电路板铜箔。

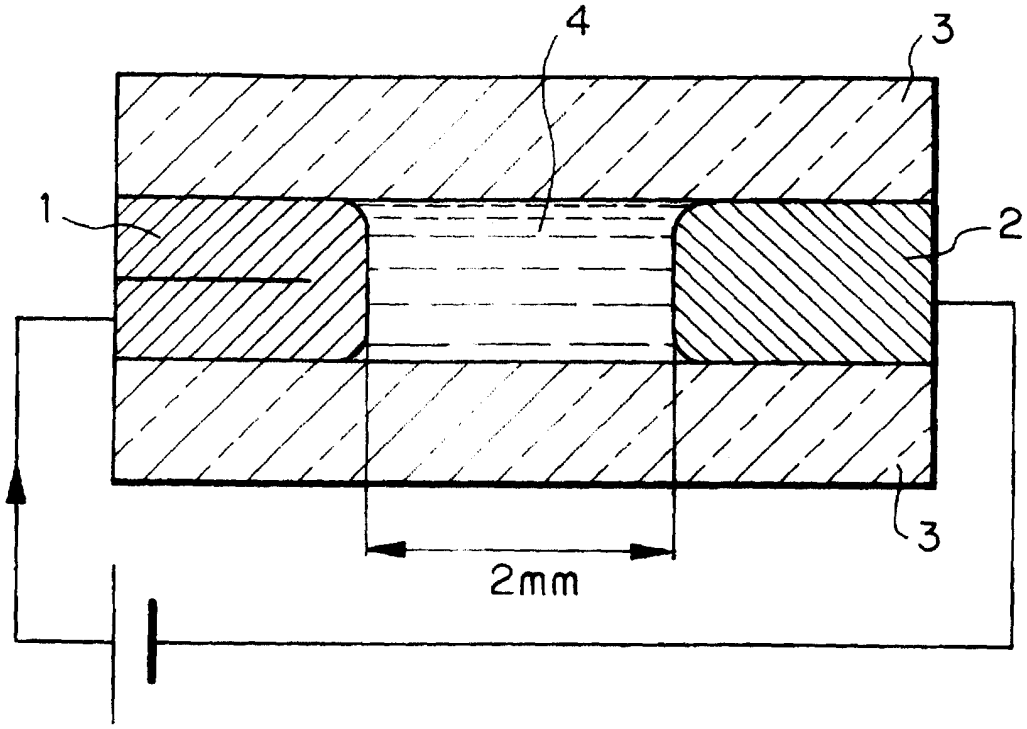

图 1