



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I496523 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 08 月 11 日

(21)申請案號：099122222

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 07 月 06 日

(51)Int. Cl. : H05K3/38 (2006.01) B32B15/08 (2006.01)

(71)申請人：艾希歐尼克公司(美國)ESIONIC CORP. (US)

美國

(72)發明人：魏任傑 WEI, JEN CHIEH (TW)；劉志明 LIU, ZHIMING (CN)；石 史蒂芬 SHI, STEVEN Z. (CA)；庫爾 華納 KUHR, WERNER G. (US)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

TW I230187

TW I246123

TW 200708395A

CN 1606481A

審查人員：巫韋倫

申請專利範圍項數：44 項 圖式數：14 共 57 頁

(54)名稱

處理銅表面以增進其對用於印刷電路板之有機基材之黏著的方法

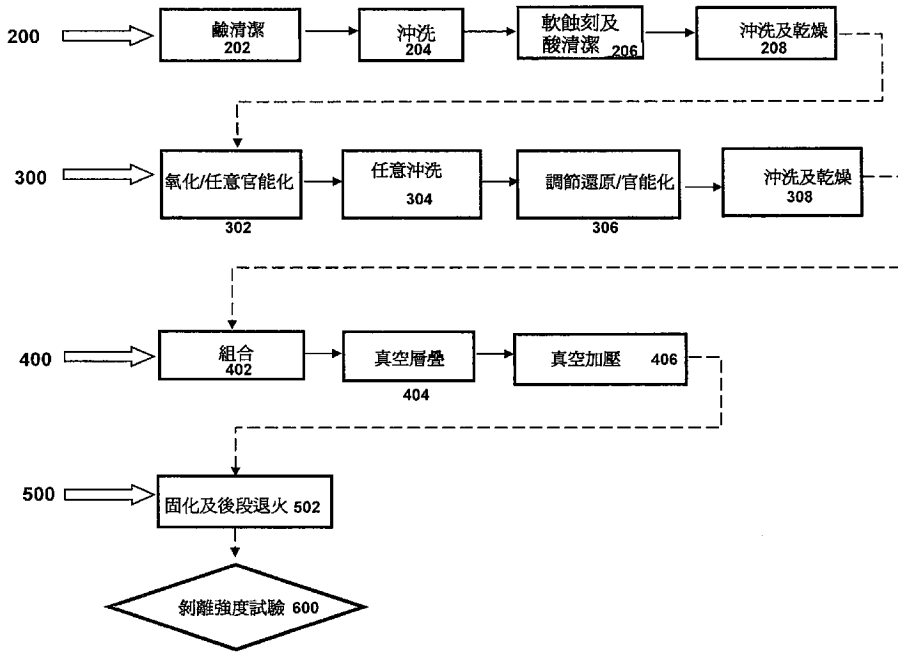
METHODS OF TREATING COPPER SURFACES FOR ENHANCING ADHESION TO ORGANIC SUBSTRATES FOR USE IN PRINTED CIRCUIT BOARDS

(57)摘要

本發明之具體實施例大體上關於印刷電路板(PCB's)或印刷線路板(PWB's)的製造且特別是關於用於處理平滑銅表面以提高銅表面與有機基材之間的黏著(adhesion)之方法。更特別是，本發明之具體實施例關於達成 PCBs 之改善的黏合強度而不會使該銅表面之形貌粗糙化的方法。該經處理之銅與該 PCB 的樹脂層之間的黏合介面顯現對熱、濕氣及後續層疊處理步驟中所涉及之化學藥品的優良耐性。

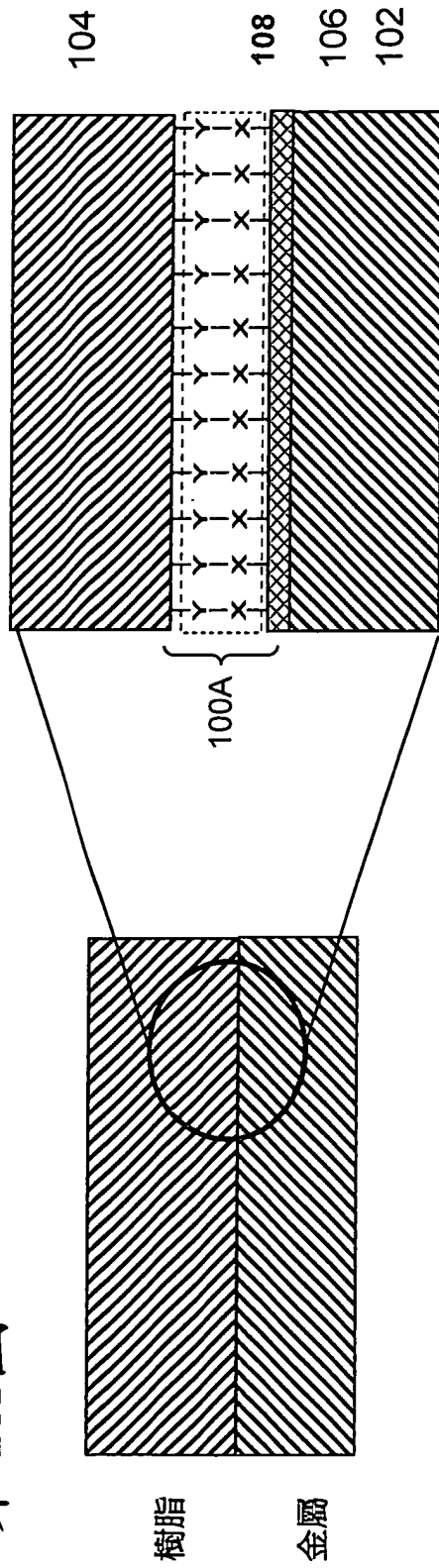
Embodiments of the present invention relates generally to the manufacture of printed circuit boards (PCB's) or printed wiring boards (PWB's), and particularly to methods for treating smooth copper surfaces to increase the adhesion between a copper surface and an organic substrate. More particularly, embodiments of the present invention related to methods of achieving improved bonding strength of PCBs without roughening the topography of the copper surface. The bonding interface between the treated copper and the resin layer of the PCB exhibits excellent resistance to heat, moisture, and chemicals involved in post-lamination process steps.

第2圖

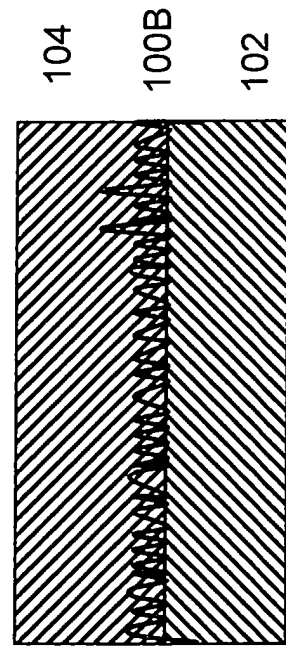


- 200 . . . 表面預處理
- 202 . . . 鹼性清潔
- 204 . . . 沖洗
- 206 . . . 軟質蝕刻及酸清潔
- 208 . . . 沖洗並乾燥該基材
- 300 . . . 表面安定化及調節
- 302 . . . 表面氧化
- 304 . . . 沖洗
- 306 . . . 任意官能化之還原
- 308 . . . 沖洗並乾燥該基材
- 400 . . . 真空形成
- 402 . . . 層疊膜裝配
- 404 . . . 真空層疊
- 406 . . . 任意真空加壓
- 500 . . . 熱處理
- 502 . . . 層疊組合作件固化或退火
- 600 . . . 剝離強度測試

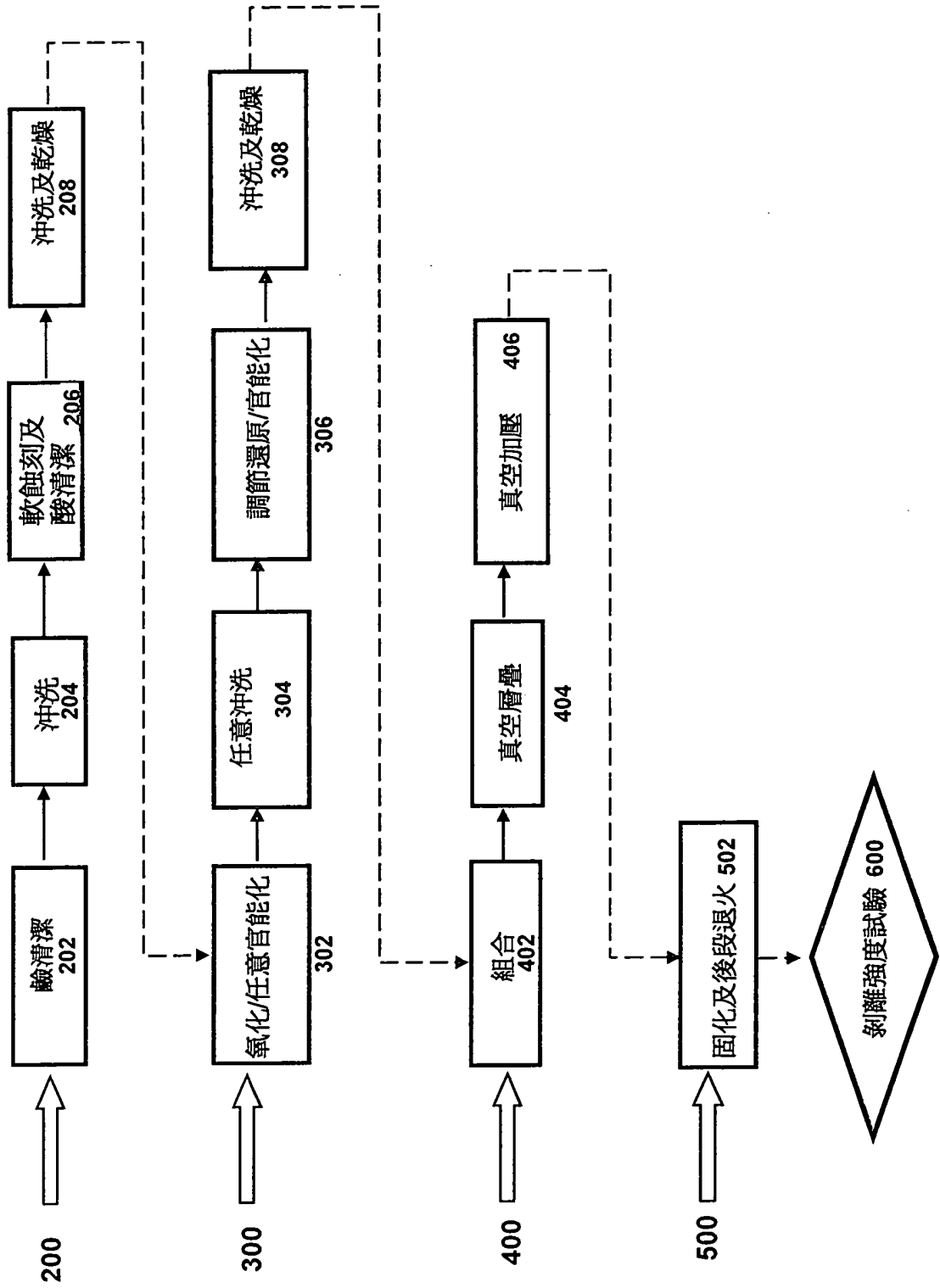
第1A圖 經處理之平滑金屬-樹脂介面



第1B圖 經粗糙化之金屬-樹脂介面



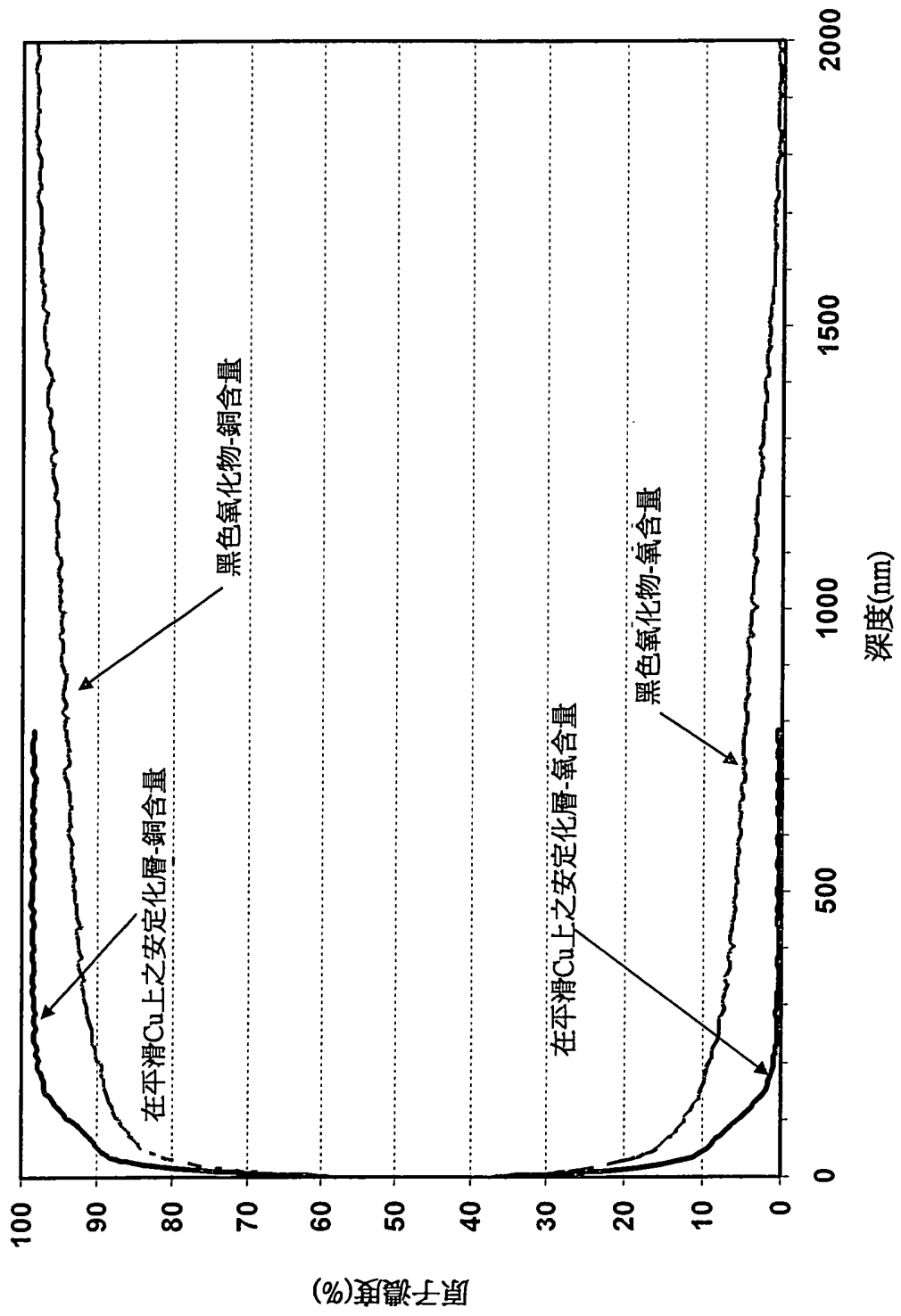
第2圖



粗糙度	剛鍍著好之平滑Cu	經處理之平滑Cu	黑色氧化物粗糙化Cu	微蝕刻粗糙化Cu
Ra (μm)	0.13	0.14	0.49	0.47
Rz (μm)	1.31	1.45	5.20	4.50

第4圖

第5圖



六、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明之具體實施例關於印刷電路板(PCB's)或印刷線路板(PWB's)的製造，總括稱作 PCB's 且特別是關於用於處理銅表面以提高銅表面與 PCB 中所用的有機基材之間的黏著(adhesion)之方法。在本發明的一些具體實施例中，提供達成改善黏合強度而不會使平滑銅表面之形貌粗糙化的方法。由此方法所獲得的銅表面提供對樹脂層的強力黏合。該該經處理之銅與該 PCB 的樹脂層之間的黏合介面顯現對熱、濕氣及層疊後之處理步驟中所涉及之化學藥品的耐性。

【先前技術】

消費電子裝置之微型化、可攜性及一直在提高的功能性持續驅使印刷電路板製造朝向更小且更緻密包裝的板。增加之電路層數目、降低之核心及疊層體厚度、降低之銅線寬度及間隔、直徑較小之貫穿孔及微導孔為高密度互連件(HDI)封裝件或多層 PCB's 的一些關鍵特性。

典型藉由減去法或疊加法或其組合製造形成該 PCB 之電路設計的銅電路。在該減去法中，藉由自層疊之薄銅箔向下蝕刻至介電基材形成希望之電路圖案，其中以光阻劑覆蓋該銅箔並在曝光之後在該阻劑中形成希望電路的潛像，在阻劑顯影劑中洗掉該阻劑之非電路區域並藉由蝕刻劑蝕刻掉下方的銅。在該疊加法中，自光阻劑所形成之電

路圖案的通道中之裸介電基材向上建構銅圖案。其他銅電路層係藉由局部固化之介電樹脂黏合在一起，經常叫做“預浸體”，以形成銅電路導電層與介電樹脂絕緣層交替的多層組合作件。接著對該組合作件施以熱及壓力以將該局部固化之樹脂固化。鑽取貫穿孔並以銅鍍著以電氣連接所有電路層並由此形成多層 PCB。多層 PCB's 之製造方法在此技藝中係眾所周知並於許多刊物中描述過，例如，“Printed Circuits Handbook”，第 6 版，由 C. F. Coombs 編著，McGraw-Hill Professional，2007 及“Printed Circuit Board Materials Handbook”，由 M.W. Jawitz 編著，McGraw-Hill，1997。不管 PCB 構造及製造方法，重要的是達成該銅電路層與樹脂絕緣層之間的良好黏著。黏著不足之電路板無法受得住焊料迴流及後續焊接，導致該板子脫層及電氣故障。

經圖案化之銅電路表面係平滑的；然而，此平滑面無法令人滿意地黏於該樹脂層。理論上已知增加該二不同材料之間的接觸面積將會提高黏著強度。為改善銅與樹脂之間的黏合，大部分習用方法仰賴創造高度粗糙化之銅表面以提高其表面積並將微谷及微脊導入扮作促進對該樹脂之黏著的機械黏合錨之表面。

最廣為人知及使用之方法之一為所謂的“黑色氧化物法”，其中將具有粗糙面之黑色氧化物層形成在該銅面頂部上。該黑色氧化物由氧化亞銅及長度至多 5 微米之氧化銅之混合物的針形樹枝狀晶體或晶鬚構成。此大型結晶性

構造提供高表面積及機械錨固效應，及因而良好之黏合性。准予 Meyer 之美國專利第 2,364,993 號、第 2,460,896 號及第 2,460,898 號首先描述使用鹼性亞氯酸鹽溶液將銅表面氧化成黑色氧化物層。早期致力於將此方法應用於 PCB's 中之銅-樹脂黏合的一些示範性揭示內容包括美國專利第 2,955,974 號、第 3,177,103 號、第 3,198,672 號、第 3,240,662 號、第 3,374,129 號及第 3,481,777 號。

儘管此針形氧化物層大幅提高表面積及黏合性，但是在層疊處理時該等樹枝狀晶體既脆又容易受傷，於是導致該氧化物層內之黏合失敗。隨後對該氧化物方法之修正專注於降低晶體尺寸及因此該氧化物層之厚度以藉由將藥劑濃度及其他處理參數最適化而改善機械安定性。關於此之一些值得注意的修正以美國專利第 4,409,037 號及第 4,844,981 號為代表，其中描述於指定濃度及氫氧化物對亞氯酸鹽比例之鹼性亞氯酸鹽溶液的配方。美國專利第 4,512,818 號描述在鹼性亞氯酸鹽溶液中添加水溶性或分散性聚合物添加物以造成減小厚度及較高均質性之黑色氧化物塗層。美國專利第 4,702,793 號描述利用硫氧酸還原劑預處理銅表面以促進銅氧化物迅速形成之方法。其他用於形成黑色氧化物層之方法包括利用美國專利第 3,434,889 號所述的過氧化氫、美國專利第 3,544,389 號所述的鹼性高錳酸鹽、美國專利第 3,677,828 號所述的熱氧化、美國專利第 3,833,433 號所述的磷酸-重鉻酸鹽溶液氧

化該銅表面。

還有一個與此氧化物粗糙化方法有關之問題為銅氧化物可溶於酸；及在涉及酸之使用的後續處理時發生黏合介面之嚴重脫層。例如，如早先已提到貫穿孔係鑽過多層板並利用銅鍍著以提供電路層之互連。樹脂渣滓經常形成於鑽探之洞孔表面上並必須藉由除渣方法移除，該除渣方法涉及高錳酸鹽蝕刻接著酸中和。該酸可自該洞孔表面向內溶解該銅氧化物至多數毫米，這由屬於下方銅之粉紅色的貫穿孔周圍之粉紅環的形成得到證實。粉紅環之形成相當於局部化脫層並表示該 PCB's 中之嚴重缺陷。這些缺陷已變成製造多層 PCB's 之瓶頸並在尋找該氧化物層之其他改善時擴大深入研究以使該多層 PCB's 不易受酸侵蝕及此局部化脫層影響。

解決該粉紅環問題之方法主要涉及該銅氧化物之後處理。例如，美國專利第 3,677,828 號描述先氧化該銅表面以形成氧化物層及接著利用磷酸處理該氧化物層以形成導致高黏合強度及耐酸性之玻璃狀磷酸銅膜之方法。美國專利第 4,717,439 號描述藉著使該銅氧化物與含有兩性元素之溶液接觸改善銅氧化物之耐酸性的方法，該兩性元素形成酸性氧化物如二氧化硒。美國專利第 4,775,444 號描述先形成銅氧化物層及接著利用鉻酸處理以安定化及/或預防該銅氧化物分解於酸中之方法。

許多研究已顯示該耐酸性係藉著先在該銅表面上形成氧化銅並隨後將該氧化銅還原成氧化亞銅或富銅表面。美

國專利第 4,642,161 號描述使用通式 BH_3NHRR' 所示之硼烷還原劑還原該氧化銅之方法，其中 R 及 R' 係各自選自由 H、 CH_3 及 CH_2CH_3 所組成的群組。美國專利第 5,006,200 號描述選自由二胺 (N_2H_4)、甲醛 (HCHO)、硫代硫酸鈉 ($Na_2S_2O_3$) 及硼氫化鈉 ($NaBH_4$) 所組成的群組之還原劑。美國專利第 5,721,014 號、第 5,750,087 號、第 5,753,309 號及 WO 99/02452 描述由環狀硼烷化合物，如嗎啉硼烷、吡啶硼烷、六氫吡啶硼烷等等所構成之還原劑。還原氧化銅以形成氧化亞銅之最常用方法為藉由使用還原劑二甲基胺硼烷 (DMAB)。此方法將該粉紅環之半徑減小至一定程度，但是仍然有限制且尚未完全解決此問題，因為氧化亞銅並非完全不溶於酸。

為了克服上述問題，美國專利第 5,492,595 號及第 5,736,065 號描述將銅氧化物還原成銅同時保持該氧化物之針狀構造之方法。然而，此針狀構造具有機械不安定性且會在層疊處理時被壓碎。隨後研發出替代性氧化物塗佈方法。一些示範方法係描述於美國專利第 5,532,094 號、第 6,946,027B2 號、第 5,807,493 號、第 6,746,621B2 號、第 5,869,130 號、第 6,554,948 號及第 5,800,859 號。這些替代性方法藉由結合傳統氧化方法與受控制之蝕刻製造高度粗糙化銅表面，這些方法將下方銅表面粗糙化同時將該下方銅表面氧化。在許多案例中，同時塗佈有機層以扮作腐蝕抑制劑或黏著促進劑。在美國專利第 5,800,859 號中，描述利用包含過氧化氫、無機酸及腐蝕抑制劑如三

唑之蝕刻劑的微粗糙化方法。美國專利第 6,716,281B2 號、第 6,946,027B2 號、第 7,108,795 B2 號、第 7,211,204 B2 號及第 7,351,353 B1 號描述利用包含氧化劑、pH 調節劑、形貌改質劑、均勻度增進劑及唑抑制劑之組成物提供粗糙化銅表面的類似方法。為了該目的，美國專利第 5,532,094 號、第 5,700,389 號、第 5,807,493 號、第 5,885,476 號、第 5,965,036 號、第 6,426,020B1 號及第 6,746,621B2 號描述由氧化劑像是過氧化氫、銅離子源、有機酸、鹵離子源及唑型抑制劑所構成之微蝕刻組成物。這些方法已提高耐酸性；然而，介面黏合主要藉由機械錨達成且當經處理之銅表面之表面粗糙度降低時黏著強度迅速減弱。

容易見到的是，儘管為了改善該銅表面與 PCB's 中所用之介電樹脂之間的黏著已經開發出許多方法，但是該等方法全仰賴創造高度粗糙化表面以促進黏著。在先前技藝中一般認為為了黏合或黏著於環氧樹脂或介電樹脂，必須將該銅表面粗糙化以提高表面積。然而此方法蒙受嚴格之限制，因為銅線之寬度及/或間隔受限因此妨礙該 PCB 電路進一步小型化。現在朝具有較細線電路和增加層數之較高密度 PCBs 的發展方向衍然產生銅對介電樹脂之較高黏合度及保持平滑表面之需求。很清楚地，PCBs 需要進一步之進步及發展，如但不限於提高黏合強度又不會使銅表面粗糙化之銅表面處理方法。

【發明內容】

因此，本發明有一些具體實施例提供藉由處理平滑銅表面以提高銅表面與有機基材之間的黏著而製造印刷電路板(PCBs)之方法。由本發明之具體實施例所提供之提高黏合強度又不會明顯使銅表面粗糙化之銅表面處理方法為完全背離習用先前技術，且與習用先前技藝技術相違。

在本發明其他具體實施例中提供黏合平滑銅表面及PCB中之樹脂之方法，其中該黏合介面具有對熱、濕氣及後續層疊處理步驟中所涉及之化學藥品的所欲耐性。

在一些具體實施例中，提供形成PCB之方法，該方法包含下列步驟：以鹼及/或過氧化物溶液預清潔平滑銅表面；藉由在該銅表面上形成銅氧化物層使該表面安定化；以還原劑及任意耦合分子調節該氧化物層以獲得所欲之形態、均勻性及黏合部位；及藉由，例如，熱及加壓將該經處理之銅表面與樹脂黏在一起。在一些具體實施例中，可將一或多個分子耦合於該銅氧化物層，該一或多個有機分子包含帶有一或多個經配置以接合該銅氧化物表面之接合基團及一或多個經配置以附接於該樹脂之附接基團的熱安定基底。

在另一個具體實施例中，提供製造PCB之方法，該方法包含下列步驟：以鹼及/或過氧化物溶液預清潔銅表面；藉由在該銅表面上形成銅氧化物層使該銅表面安定化；藉由該銅氧化物與一或多種抑制劑化合物之間的自我限制反應終止該銅氧化物之形成；及以樹脂黏合該經處理

之銅表面。在一些具體實施例中，可將一或多個分子耦合於該銅氧化物層，該一或多個有機分子包含帶有一或多個經配置以接合該銅氧化物表面之接合基團及一或多個經配置以附接於該樹脂之附接基團的熱安定基底。

【實施方式】

咸能理解前述一般描述及下列描述均為示範及說明且不會侷限文中所述之方法和裝置。在本案中，除非另行指明，否則單數之用途包括多數。而且，除非另行指明，否則“或”之用途意指“及/或”。類似地，“包含”、“包括”及“具有”不意味著限制。

在一些具體實施例中，提供一種製造印刷電路板(PCB)以促進銅表面與有機基材之間的黏著或黏合之方法，該方法包含下列步驟：藉由在該銅表面上形成銅氧化物層使該銅表面安定化；藉由以還原劑還原該銅氧化物而調節該銅氧化物層。

特別有利的是，該銅氧化物層，有時候也稱作安定化層，顯現獨特之特性。在一些具體實施例中經調節之後該銅氧化物層具有約 200 奈米及更小的厚度。在一些具體實施例中該銅氧化物具有實質不定形構造之形態。

在示範具體實施例中該銅氧化物層具有晶粒，及經調節之後該等晶粒具有在 250 奈米及更小的範圍中之尺寸。在其他具體實施例中該銅氧化物層具有晶粒，及經調節之後該等晶粒具有在 200 奈米及更小的範圍中之尺寸。在一

些具體實施例中該銅氧化物具有晶粒，及經調節之後該等晶粒係實質上不規則取向。

該銅表面係藉由將該銅表面暴露於氧化劑而安定化。在示範具體實施例中該氧化劑係選自下列任一或多者：氯化鈉、氫氧化鈉、過氧化氫、高錳酸鹽、臭氧或其混合物。將該銅表面安定化之步驟可於介於室溫至 80°C 的溫度下進行。

經安定化之後，以還原劑調節該銅氧化物層。在一些具體實施例中該還原劑係選自下列任一或多者：環狀硼烷類、嗎啉硼烷、吡啶硼烷、六氫吡啶硼烷或二甲基胺硼烷 (DMAB)。

特別有利的是，本發明之具體實施例提供由“平滑”銅基材製造 PCBs 之方法，該銅基材意指未先經粗糙化之銅基材。例如，適用於本發明方法中之銅基材包括，但不限於，電解或電鍍銅、無電銅及軋軋銅，且不受製造該銅基材之方法侷限。

在一些具體實施例中該銅基材或表面具有約 0.13 μm Ra 之粗糙度。在一些具體實施例中該銅氧化物，或也稱作經處理之平滑銅表面或安定化層，具有約 0.14 μm Ra 或更低之粗糙度。

在另一個方面中，本發明提供製造印刷電路板之方法，該方法包含下列步驟：以鹼及/或過氧化物溶液預清潔銅表面；藉由在該銅表面上形成銅氧化物層使該銅表面安定化；以還原劑調節該銅氧化物層；及以樹脂黏合該經

處理之銅表面。

轉向第 1A 及 1B 圖，例示平滑銅-樹脂黏合介面 100A 之簡化圖解之一示範具體實施例，該介面 100A 包含黏合於平滑樹脂基材 104 之平滑銅基材 102。在該銅頂部上形成緻密氧化物層或有機層之安定化層 106 以預防該銅表面腐蝕或化學侵蝕，該腐蝕或化學侵蝕為介面失效之主因。在一些具體實施例中吾人所欲可，但非必要，藉由另外以有機分子層調節該安定化層 106 或為該安定化層 106 塗底以形成能與該樹脂 104 中之官能基 Y 反應形成共價鍵的活性黏合部位 X 而促成化學黏合。在此示範具體實施例中，該等平滑銅-樹脂介面比起主要藉由機械錨達成介面黏合之先前技藝中已知的粗糙化銅-樹脂介面 100B 具有優異之黏著強度及對熱、濕氣及化學侵蝕之耐性。

對照第 2 圖，為了進一步例示本發明之特徵，示範性實驗流程以圖解例示並包含 4 個主要步驟：(1)表面預處理 200，(2)表面安定化及調節 300，(3)真空形成 400，及(4)熱處理 500。具體數據及結果僅為了例示目的而顯示且並非意欲以任何方式限制本發明之範圍。第 2 圖也顯示進行剝離強度試驗之方法，然而此方法僅為了例示測試程序才顯示。本發明之寬廣的方法步驟不包括剝離試驗步驟。

在第 2 圖所示之示範方法中，表面預處理係藉由鹼性清潔 202、沖洗 204、軟質蝕刻及酸清潔 206 及沖洗並乾燥該基材 208 進行。

接下來該表面係藉由表面氧化 302 及沖洗 304 安定

化。接著該表面係藉由可包括任意官能化之還原 306，接著沖洗並乾燥該基材 308 而調節。

在該調節步驟 306 之後，真空層疊係藉由將該層疊膜裝配 402 在該安定化基材上面，真空層疊 404，及任意真空加壓 406 進行。

接下來進行熱處理以將該層疊組合作件固化或退火 502，接著剝離強度測試 600。

此外，本發明之一些具體實施例準備使該金屬表面與一或多個有機分子接觸，該一或多個有機分子包含帶有一或多個經配置以接合該金屬表面之接合基團及一或多個經配置以附接於該有機基材之附接基團的熱安定基底。在示範具體實施例中該一或多個表面改質劑分子為表面活性部分。

特別有利的是，該 PCB 包括顯現獨特特性之銅氧化物層，有時候也稱作安定化層。在一些具體實施例中經調節之後該銅氧化物層具有約 200 奈米及更小之厚度。在一些具體實施例中該銅氧化物具有包含實質不定形構造之形態。

在示範具體實施例中該銅氧化物層具有高度分散之晶粒構造，及經調節之後該等晶粒具有在 200 奈米及更小之範圍中的尺寸。在一些具體實施例中該銅氧化物層具有晶粒，及經調節之後該等晶粒具有在 100 奈米及更小之範圍中的尺寸。在一些具體實施例中該銅氧化物層具有晶粒，及經調節之後該等晶粒係實質上不規則取向。

該銅表面係藉由將該銅表面暴露於氧化劑而安定化。在示範具體實施例中該氧化劑係選自下列任一或多者：亞氯酸鈉、過氧化氫、高錳酸鹽、高氯酸鹽、過硫酸鹽、臭氧或其混合物。將該銅表面安定化之步驟可於介於室溫至 80°C 的溫度下進行。或者，該銅表面可藉由熱氧化及電化學陽極氧化安定化。

經安定化之後，以還原劑調節該銅氧化物層。在一些具體實施例中該還原劑係選自下列任一或多者：甲醛、硫代硫酸鈉、硼氫化鈉、通式 $\text{BH}_3\text{NHRR}'$ 所示之硼烷還原劑（其中 R 及 R' 係各自選自由 H、 CH_3 及 CH_2CH_3 所組成的群組，如二甲基胺硼烷 (DMAB)、環狀硼烷化合物（如嗎啉硼烷、吡啶硼烷、六氫吡啶硼烷）。

該銅氧化物層之調節可於介於室溫至約 50°C 之溫度進行。在一些具體實施例中整個方法係進行介於約 2 至 20 分鐘之時間。

此外，本發明之一些具體實施例準備，在調節之後，使該銅氧化物表面與一或多個有機分子接觸，該一或多個有機分子包含帶有一或多個經配置以接合該金屬表面之接合基團及一或多個經配置以附接於該有機基材之附接基團的熱安定基底。在示範具體實施例中該一或多個有機分子為表面活性部分。

任何適合之表面活性部分均可使用。在一些具體實施例中該表面改質劑部分係選自由下列所組成的群組：巨環狀前驅配位子 (macrocyclic proligand)、巨環狀錯合物、夾

層配位錯合物及其聚合物。或者該表面改質劑部分可包含卟啉。

該一或多個有機分子可選自下列群組：卟啉、卟啉巨環、膨脹卟啉、收縮卟啉、線性卟啉聚合物、卟啉夾層配位錯合物、卟啉陣列、矽烷、四有機-矽烷、胺、糖或上述者之任何組合。

在一些具體實施例中該一或多個附接基團包含芳基官能基及/或烷基附接基團。當該附接基團為芳基時，該芳基官能基可包含選自下列任一或多者之官能基：醋酸酯/根、烷胺基、烯丙基、胺、胺基、溴基、溴甲基、羰基、羧酸酯/根、羧酸、二羥基磷醯基、環氧化物、酯、醚、乙炔基、甲醯基、羥基、羥甲基、碘基、巰基、巰甲基、Se-乙醯硒基、Se-乙醯硒甲基、S-乙醯硫基、S-乙醯硫甲基、硒基(selenyl)、4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧硼環戊-2-基、2-(三甲基矽基)乙炔基、乙烯基及其組合。

當該附接基團包含烷基時，該烷基附接基團包含選自下列任一或多者之官能基：醋酸酯/根、烷胺基、烯丙基、胺、胺基、溴基、溴甲基、羰基、羧酸酯/根、羧酸、二羥基磷醯基、環氧化物、酯、醚、乙炔基、甲醯基、羥基、羥甲基、碘基、巰基、巰甲基、Se-乙醯硒基、Se-乙醯硒甲基、S-乙醯硫基、S-乙醯硫甲基、硒基、4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧硼環戊-2-基、2-(三甲基矽基)乙炔基、乙烯基及其組合。

在替代性具體實施例中該至少一個附接基團包含醇或

膦酸/酯/根。在其他具體實施例中，該至少一個附接基團可包含下列任一或多者：胺類、醇類、醚類、其他親核劑、苯基乙炔類、苯基烯丙基、膦酸/酯/根及其組合。

一般，在一些具體實施例中該有機分子包含帶有一或多個黏合基團 X 及一或多個附接基團 Y 的熱安定單元或基底。在特定具體實施例中，該有機分子為耐熱性金屬接合分子，並可包含一或多個“表面活性分子”，在相關申請案中也可稱作“氧化還原活性部分”或“ReAMs”。一般，在一些具體實施例中有數種可用於本發明之表面活性部分，均以多牙前驅配位子為底，其包括巨環狀及非巨環狀部分。

適合之前驅配位子分兩類：使用氮、氧、硫、碳或磷原子(取決於金屬離子)作為配位原子之配位子(在文獻中一般稱作 σ (a) 供體)及有機金屬配位子如二茂金屬配位子。

此外，單表面活性部分具有二或更多個氧化還原活性次單元，並利用卟吩類及二茂鐵類。

在一些具體實施例中，該表面活性部分為巨環狀配位子，該巨環狀配位子包括巨環狀前驅配位子及巨環狀錯合物。文中“巨環狀前驅配位子”意指含有經定向所以可接合於金屬離子之供體原子(文中有時候稱作“配位原子”)且大到足以環繞該金屬原子的環狀化合物。一般，該等供體原子為雜原子，該雜原子包括，但不限於，氮、氧及硫，且前者尤其佳。然而，熟於此藝之士明白，不同金屬

離子優先接合於不同雜原子，且因此所用之雜原子可取決於希望的金屬離子。此外，在一些具體實施例中，單巨環可含有不同類型之雜原子。

“巨環狀錯合物”為帶有至少一個金屬離子之巨環狀前驅配位子；在一些具體實施例中該巨環狀錯合物包含單金屬離子，但是如下所述，預計也納入多核錯合物，該多核錯合物包括多核巨環狀錯合物。

本發明中可使用多變之巨環狀配位子，其包括電子共軛者或沒有電子共軛者。在一些具體實施例中，環、鍵及取代基係經選擇以導致該化合物產生電子共軛，及最起碼具有至少兩個氧化態。

在一些具體實施例中，本發明之巨環狀配位子係選自由卟啉類（特別是下文所界定之卟啉衍生物）及環楞胺（cyclen）衍生物所組成的群組。本發明適合之巨環的特佳子集包括卟啉類，該卟啉類包括卟啉衍生物。此衍生物包括帶有單邊稠合（ortho-fused）或單邊互稠（ortho-perifused）於該卟啉核之外環的卟啉類、該卟啉環之一或多個碳原子被另一種元素之原子取代（骨架取代）的卟啉類、該卟啉環之氮原子被另一種元素之原子取代（氮之骨架取代）的衍生物、具有位於該卟啉周圍之中位、3-或核心原子處的氫以外之取代基的衍生物、該卟啉之一或多個鍵飽和的衍生物（氫卟啉類，例如，葉綠三酸類、菌綠素、異菌綠素、十氫卟啉類、咕吩類（corphins）、吡咯並咕吩類等等）、一或多個原子（包括吡咯和吡咯亞甲基單元）插入該卟啉環的衍

及/或其氮化物，及/或其合金，及/或其混合物。

有許多以環楞胺衍生物為底之巨環，寬鬆地包括以環楞胺/環胺(cyclam)衍生物為底之巨環前驅配位子，可包括經由包括獨立選擇之碳或雜原子所造成的骨架擴張。在一些具體實施例中，至少一個 R 基團為表面活性次單元，較佳與該金屬電子共軛。在一些具體實施例中，包括當至少一個 R 基團為表面活性次單元時，二或多個相鄰的 R₂ 基團形成環狀基團或芳基。在本發明中，該至少一個 R 基團為表面活性次單元或部分。

再者，在一些具體實施例中，使用仰賴有機金屬配位子之巨環狀錯合物。除了作為表面活性部分之純有機化合物，及多種不同帶有 σ -鍵結之有機配位子，該有機配位子具有作為雜環狀或環外取代基之供體原子，的過渡金屬配位錯合物以外，可取得帶有 π -鍵結之有機配位子的多變化過渡金屬有機金屬化合物(參見 *Advanced Inorganic Chemistry*, 5th Ed., Cotton & Wilkinson, John Wiley & Sons, 1988, 第 26 章；*Organometallics*, A Concise Introduction, Elschenbroich 等人，第 2 版，1992, 30 VCH；及 *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, A Review of the Literature 1982-1994, Abel 等人編著，第 7 卷，第 7、8、10 及 11 章，Pergamon Press，在此以引用方式明確地併入本文)。此等有機金屬配位子包括環狀芳族化合物如環戊二烯化合物離子 [$C_5H_5(-1)$] 及多種不同經環取代和經環稠合之衍生物，如茛化合物 (-1) 離子，其產

生一種雙(環戊二烯基)金屬化合物，(即二茂金屬類)；參見例如 Robins 等人，*J. Am. Chem. Soc.* 104: 1882-1893 (1982)；及 Gassman 等人，*J. Am. Chem. Soc.* 108:4228-4229 (1986)，在此以引用方式併入。這些當中，二茂鐵 $[(C_5H_5)_2Fe]$ 及其衍生物為曾在多變之化學 (Connelly 等人，*Chem. Rev.* 96:877-910 (1996)，以引用方式併入本文) 和電化學 (Geiger 等人，*Advances in Organometallic Chemistry* 23: 1-93；及 Geiger 等人，*Advances in Organometallic Chemistry* 24:87，以引用方式併入本文) 反應中使用的典型實範。其他可能適合之有機金屬配位子包括環狀芳烯類如苯，以產生雙(芳烯)金屬化合物及其經環取代之和經環稠合之衍生物，當中雙(苯)鎢為原型實例。其他丙烯酸系 n -鍵結的配位子如烯丙基(-1)離子或丁二烯產生可能適合之有機金屬化合物，且所有此等配位子，與其他 η^5 -鍵結和 η^6 -鍵結之配位子共軛構成一般分類之具有金屬對碳鍵的有機金屬化合物。帶有架橋有機配位子和其他非架橋配位子，及有和沒有金屬-金屬鍵的化合物之多種不同二聚物和寡聚物的電化學研究全都有用。

在一些具體實施例中，該等表面活性部分為夾層配位錯合物 (sandwich coordination complexes)。該等措辭 "夾層配位化合物" 或 "夾層配位錯合物" 表示式 $L-M_n-L$ 之化合物，其中各個 L 為雜環狀配位子 (如下所述)，各個 M 為金屬， n 為 2 或更大，最佳為 2 或 3，且各個金屬係位於一對配位子之間且鍵結至各個配位子中之一或多個雜原子

(且典型為多個雜原子，例如，2個、3個、4個、5個)(取決於該金屬的氧化態)。因此夾層配位化合物並非有機金屬化合物如二茂鐵，其中該金屬係鍵結至碳原子。該夾層配位化合物中的配位子一般係佈置為堆疊取向(即，一般係共面取向且與另一個配位子軸對齊，但是該等配位子可或可不圍繞關於另一個配位子之軸旋轉)(參見，例如，Ng and Jiang (1997) *Chemical Society Reviews* 26: 433-442)，以引用方式併入本文。夾層配位錯合物包括，但不限於"雙層夾層配位化合物"及"三層夾層配位化合物"。美國專利第 6,212,093 號；第 6,451,942 號；第 6,777,516 號中詳細說明夾層配位化合物之合成及用途；且 WO 2005/086826 說明這些分子之聚合，將其全部含括於本文，特別是可用於夾層錯合物和"單一巨環"錯合物的個別取代基。

此外，這些夾層化合物之聚合物也可使用；這包括 U.S.S.N. 6,212,093；6,451,942；6,777,516 中所述之"dyads"及"triads"；及 WO 2005/086826 中所述的這些分子之聚合，在此以引用方式將其全文併入並含括於本文。

包含非巨環狀螯合劑之表面活性部分係鍵結至金屬離子以形成非巨環狀螯合化合物，因為該金屬之存在使多個前驅配位子能一起鍵結而給予多個氧化態。

在一些具體實施例中，使用提供氮之前驅配位子。適合之提供氮的前驅配位子為此技藝中眾所周知並包括，但

不限於，NH₂；NFIR；NRR'；吡啶；吡嗪；異菸鹼醯胺；咪唑；雙吡啶和雙吡啶之經取代的衍生物；三吡啶和經取代的衍生物；菲繞啉類，特別是 1,10-菲繞啉(縮寫為 phen)和菲繞啉之經取代的衍生物，如 4,7-二甲基菲繞啉和雙吡啶酚[3,2-a:2',3'-c]吩嗪(縮寫為 dppz)；雙吡啶並吩嗪；1,4,5,8,9,12-六氮三苯聯伸三苯(縮寫為 hat)；9,10-菲醌二胺(縮寫為 phi)；1,4,5,8-四氮菲(縮寫為 tap)；1,4,8,11-四氮環十四烷(縮寫為 cyclam)及異氰化物。經取代之衍生物(包括經稠合之衍生物)也可使用。應該要注意為了此目的將未使該金屬離子配位飽和且必需加入另一個前驅配位子之巨環狀配位子視為非巨環狀。熟悉此技藝者明白，可共價附接大量"非巨環狀"配位子以形成配位飽和之化合物，但是其缺乏環狀骨架。

使用碳、氧、硫和磷之適合提供 σ 的配位子為此技藝中習知者。例如，Cotton and Wilkenson, *Advanced Organic Chemistry*, 第 5 版, John Wiley & Sons, 1988 中可找到適合的 σ 碳供體，在此以引用方式併入本文；例如，參見 38 頁。類似地，適合之氧配位子包括冠醚類、水和其他此技藝中習知者。磷類和經取代之磷類也適合；參見 Cotton and Wilkenson 的 38 頁。

該提供氧、硫、磷和氮之配位子係附接使得該等雜原子能作為配位原子。

此外，一些具體實施例利用形成多核之配位子的多牙配位子，例如彼等能接合多於一個金屬離子。這些可為巨

環狀或非巨環狀。文中該等分子元素也可包含上文概述之表面活性部分的聚合物；例如，可利用卟啉聚合物(包括卟啉錯合物之聚合物)、巨環錯合物聚合物、包含兩個表面活性次單元之表面活性部分，等等。該等聚合物可為均聚物或雜聚物，且可包括任何數目之單體分子的不同混合物(摻雜物)，其中"單體"也可包括包含二或更多個次單元之表面活性部分(例如，夾層配位化合物、以一或多個二茂鐵類取代之卟啉衍生物，等等)。WO 2005/086826 中有描述表面活性部分聚合物，在此以引用方式將其全文明確地併入本文。

在特定具體實施例中，該附接基團 Y 包含芳基官能基及/或烷基附接基團。在特定具體實施例中，該芳基官能基包含選自下列任一或多者之官能基：胺基、烷胺基、溴基、溴甲基、碘基、羥基、羥甲基、甲醯基、溴甲基、乙烯基、烯丙基、S-乙醯硫甲基、Se-乙醯硒甲基、乙炔基、2-(三甲基矽基)乙炔基、巰基、巰甲基、4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧硼環戊-2-基及二羥基磷醯基。在特定具體實施例中，該烷基附接基團包含選自下列任一或多者之官能基：溴基、碘基、羥基、甲醯基、乙烯基、巰基、硒基、S-乙醯硫甲基、Se-乙醯硒基、乙炔基、2-(三甲基矽基)乙炔基、4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧硼環戊-2-基及二羥基磷醯基。在特定具體實施例中，該附接基團包含醇或膦酸/酯/根。

在一些具體實施例中，該等表面活性部分為矽烷類，

其特徵為此式， $A(4-x)SiB_xY$ ，其中各個 A 獨立地為可水解基團，例如羥基或烷氧基，其中 $x=1$ 至 3，且 B 獨立地為可或可不含有上述附接基團，Y，之烷基或芳基。

在一些具體實施例中，本發明提供用平滑銅基材製造 PCB 之方法，該銅基材意指未先經粗糙化之銅基材。例如，適用於本發明方法中之銅基材包括，但不限於，電解或電鍍銅、無電銅及軋軋銅，且不受製造該銅基材之方法侷限。

在其他方面中，提供包含聚合物材料(如環氧樹脂)之印刷電路板，該印刷電路板可含有實質量之填料(如玻璃、二氧化矽或其他材料)，為了促成聚合物複合材料與金屬層之間的強大黏著，該填料表面上以實質改變其對金屬(如但不限於銅)之化學親和力的化學黏著材料(如卞啞)改質。該化學黏著層之第二層可施塗於該金屬表面，以促進該金屬表面與後續聚合物(環氧樹脂/玻璃)層之間的黏著。在一些具體實施例中，該 PCB 為多層導電構造。

在另一個方面中，本發明提供製造印刷電路板之方法，該方法包含下列步驟：以鹼及/或過氧化物溶液預清潔銅表面；藉由在該銅表面上形成銅氧化物層使該銅表面安定化；藉由該銅氧化物與一或多種抑制劑化合物之間的自我限制反應終止該銅氧化物之形成；及以樹脂黏合該經處理之銅表面。在一些具體實施例中，可將一或多個分子耦合於該銅氧化物層，該一或多個有機分子包含帶有一或多個經配置以接合該銅氧化物表面之接合基團及一或多個

經配置以附接於該樹脂之附接基團的熱安定基底。

實驗

依下文所述方式進行許多實驗。這些實施例係僅為了例示目的而顯示且不意欲以任何方式限制本發明。

實施例

實施例 1：平滑銅基材之處理

本實施例例示根據本發明一些具體實施例之用於處理平滑銅基材之一示範方法。如上文所討論，本發明之方法能使用平滑銅基材，意指沒有事先粗糙化之銅基材。此銅基材可來自多變之來源。例如，適用於本發明之方法的銅基材包括，但不限於，電解或電鍍銅、無電銅及軋軋銅，且不受製造該銅基材之方法侷限。在此實施例 1 中，先以於 50°C 之 40 g/L 氫氧化鈉溶液清潔電解銅基材 2 分鐘，並接著以水沖洗。另外在 1 重量%過氧化氫溶液中清潔(於室溫 1 分鐘，及於室溫之 3 重量%硫酸溶液 1 分鐘)，並接著水沖洗。接著在具有於 60°C 之 12 g/L 氫氧化鈉的 140 g/L 氯化物溶液中藉由氧化 6 分鐘將該基材安定化，接著水沖洗。接著於 35°C 下在 pH 經調節至 12.6 之 40 g/L 二甲基胺硼烷(DMAB)的還原浴中處理該樣品 2 分鐘。接著沖洗該樣品並藉由熱空氣乾燥。該安定化層之表面形態及厚度可藉由變化該等處理溶液之濃度、溫度及期間而加以調節，並藉由 SEM、XRD 及歐傑縱深分佈界定其特徵。

第 3A 圖為於 50,000 倍放大倍率之示範性 SEM 顯微照片，其顯示帶有團塊狀晶粒及反映結晶性構造之長程有序 (long range order) 的定向晶粒生長之習用電解銅表面 (即平滑銅表面，或換句話說沒經過粗糙化之銅表面) 之典型形態。相比之下，第 3B 圖顯示經根據本發明之方法處理的電解銅表面之形態。很明顯地，在第 3B 圖之經處理之銅表面上的安定化層顯示較細緻晶粒、單向晶粒生長及較高均勻性之形態。對照之下，第 3C 圖顯示習用黑色氧化物表面，該表面顯現更厚許多且易碎之纖維構造。第 3D 圖為習用經微蝕刻之銅表面的示範性 SEM 顯微照片，該照片顯示高度均勻性微谷及微脊之形態。

第 4 圖之表列數據比較以 Ra 及 Rz 表示之表面粗糙度，並證明本發明之處理不會將該銅表面粗糙化。

另外藉由歐傑電子光譜學 (AES) 界定根據實施例 1 所製造之經處理之平滑銅表面的安定化層之特徵以測定該層之表面組成及厚度分佈。參照第 5 圖，用於該經處理之銅表面的歐傑縱深分佈顯示該安定化層含有混合銅及銅氧化物，也許是氧化亞銅，且其厚度為約 100 nm。對照之下，該習用黑色氧化物層延伸至高於 1000 nm 之距離。為了確保良好之黏合強度，該安定化層之厚度希望能在約 100 至 200 nm 之範圍以內。

實施例 2：在平滑銅上之樹脂黏合增強之證明

本實施例例示一個增進環氧樹脂在平滑銅表面之黏著

的示範性方法。如第 6 圖所例示將上述經處理之 Cu 測試條擺在臨時墊板上。如第 7A 至 7D 圖所例示將 35 μ m 厚度之工業用增層 (BU) 環氧樹脂 (或介電質) 層疊膜，其已經於周遭條件下安定化至少 3 小時，擺在該等 Cu 條頂部。該組合件接著於 100 $^{\circ}$ C、30 秒真空及於 3 Kg/cm² 壓著 30 秒下層疊。重複進行此層疊步驟 2 次以形成總共 3 層之 BU 膜。

值得注意的是該銅表面在表面處理之後從微紅色變成淡褐或綠色，並接著在層疊之後變成黑色，這暗示化學黏合反應已經發生。該樹脂表面經常含有化學反應性基團，如羥基、胺基、環氧基等，該等化學反應性基團會藉由形成鍵與富含氧之銅表面反應。

為了測定黏著強度，如第 7B 圖所例示把剛性墊板基材 (防撓材) 層疊在該 BU 膜頂部。該組合件接著於 180 $^{\circ}$ C 之對流烘箱中加熱處理或固化 90 分鐘。

接下來將該組合件切成小方塊以移除該臨時墊板基材並分成用於剝離強度測試及使用高加速應力試驗 (HAST) 之測試的個別試樣。藉由於 90 度剝離角之 10 mm 寬剝離條及 50 mm/min 之剝離速度藉由剝離試驗機之測力計測定所得的層疊體之黏著強度。明確地說，在基材最初形成時，及接著在預調節及迴流之後測試剝離強度。預調節於 125 $^{\circ}$ C 下進行 25 小時，接著 30 $^{\circ}$ C 及 60% 相對濕度 (RH) 192 小時。迴流於 260 $^{\circ}$ C 下進行 3 次。其後於 130 $^{\circ}$ C 及 85% RH 下進行 HAST 測試 96 小時。第 8A 及 8B 圖例示該處理對

於 HAST 測試後之剝離強度殘率的衝擊。沒有(即沒有根據本發明之安定化層)之平滑對照組在 HAST 後剝離強度中下滑 88%，且習用經粗糙化對照組顯示 40%損失。明顯對照之下該經處理之平滑銅基材(即帶有根據本發明所形成之安定化層)不僅顯示較高初始剝離強度，還有僅 11%損失之較高殘率。第 8B 圖之表列數據也證明已達成剝離強度安定性之增進而不會改變表面粗糙度。此結果係優異的，且根據先前技藝之教導無法預測。

將帶有安定化層的層疊之經處理的平滑銅表面與平滑對照組作比較之 SEM 斷面圖拍照並顯示本發明之方法並不會使該銅表面顯著粗糙化。

第 9A 及 9B 圖顯示根據本發明所形成之帶有安定化層的層疊之經處理的平滑銅表面，在 HAST 之前及之後，之 SEM 斷面圖，該斷面圖證明迴流及 HAST 可靠度試驗之後沒有脫層。

第 10A 及 10B 圖為經剝離之銅表面的示範性 SEM 顯微照片，其顯示對於平滑銅對照組(第 10A 圖)該銅-樹脂介面正好於銅表面處斷裂，而對於根據本發明所形成之帶有安定化層之經處理的平滑銅(第 10B 圖)該介面斷裂在該樹脂內。此驚人之結果證明該樹脂與本發明之經處理之銅表面之間的黏合強度係比整塊樹脂材料本身之黏合強度強。

實施例 3：細線圖案化及電氣絕緣可靠度之證明

裝置係為了證明藉由本發明之具體實施例能將細線圖案化而形成。明確地說，依照實施例 1 及實施例 2 所述之相同程序處理並層疊具有相等尺寸 (50/50、30/30、20/20、10/10 及 8/8 μm) 之線及間隔的梳形圖案。SEM 斷面圖再度確認本發明之方法不會使該等銅線粗糙化且於迴流及 HAST 試驗之後沒有脫層。在迴流及 HAST 之後該絕緣電阻於 2V 下仍舊高於 $10^{12} \Omega$ ，那比 PCB 製造規格之絕緣電阻高 7 個量級。下表 1 總結這些結果。所有這些構造均獲得良好之結果，這表示本發明之處理明顯改善於細線間隔下形成銅線圖案之能力，這是此技藝之一大進步。

線/間隔尺寸 (μm)	HAST 後沒有脫層	HAST 後於 2V 下之絕緣電阻 $\times 10^{12} \Omega$
50/50 微米	通過	1.27
30/30 微米	通過	1.30
20/20 微米	通過	1.43
10/10 微米	通過	1.29
8/8 微米	通過	1.10

實施例 4：環氧樹脂層疊 Cu 表面之雷射鑽孔及導孔清潔/鍍著相容性之證明

帶有雷射導孔之裝置係形成並接著進一步處理以證明處理相容性。明確地說，依照實施例 1 及實施例 2 所述之相同程序處理並層疊平滑銅基材。透過 CO_2 及 UV 雷射鑽孔製造 30、40、50、75、100、150 及 200 μm 直徑之導孔陣列。接著在無電銅鍍著接著電鍍之後對該等導孔構造施

以軟蝕刻及酸清潔或除渣處理。第 11 圖顯示形成在根據本發明之具體實施例形成之層疊的平滑經處理之銅表面上的雷射導孔之 SEM 斷面，該斷面證明除渣及鍍著處理之後沒有基蝕及脫層。

實施例 5：在平滑銅基材上之焊料阻劑黏合增強之證明

本實施例例示一個增進焊料阻劑黏著在平滑銅基材上的示範方法。該等平滑銅測試條係依照實施例 1 所述之相同程序處理並如第 6 圖所例示擺在臨時墊板上。如第 7A 圖所例示將 30 μm 厚度之工業用焊料阻劑 (SR) 層疊膜，其已經於周遭條件下安定化至少 3 小時，擺在該等 Cu 條頂部。該組合作件接著於 75°C、30 秒真空及於 1 Kg/cm^2 壓著 60 秒下真空層疊。接著對該組合作件施以 400 mJ/cm^2 UV 曝光，接著於 150°C 之對流烘箱中固化 60 分鐘及於 1000 mJ/cm^2 的後段 UV 固化。

為了測定黏著強度，如第 7B 圖所例示把剛性墊板基材 (防撓材) 層疊在該 SR 膜頂部。接著將該組合作件切成小方塊以移除該臨時墊板基材並接著分成用於剝離強度測試及高加速應力試驗 (HAST) 測試的個別試樣。明確地說，在基材最初形成時，及接著在預調節、迴流及 HAST 之後測試剝離強度。第 12A 及 12B 圖例示本發明之處理方法對於 HAST 測試後之剝離強度殘率的衝擊。沒有處理之平滑對照組在 HAST 後剝離強度中下滑 87%，且習用經粗糙

化對照組顯示 69% 損失。明顯對照之下根據本發明之具體實施例形成之經處理之平滑銅表面不僅顯示較高初始剝離強度，還有僅 22% 損失之較高殘率。第 12B 圖之表列數據也證明已達成剝離強度安定性之增進而不會改變表面粗糙度。

實施例 6：SR 層疊 Cu 表面之 UV 圖案化及導孔清潔 / 鍍著相容性之證明

導孔陣列及銅線之裝置係形成並接著進一步處理以證明處理相容性。明確地說，依照實施例 5 所述之相同程序處理並層疊平滑銅基材。透過 UV 曝光及顯影形成介於 80 至 440 μm 之底部直徑及 62 至 500 μm 之銅線的導孔陣列。第 13A 圖顯示該銅線圖案及導孔陣列，且第 13B 圖顯示球柵格陣列 (BGA) 圖案。接著在無電 Ni 鍍著接著 Au 浸漬沉積之後對該等圖案化構造施以軟蝕刻及酸清潔或除渣處理。第 14 圖顯示形成在層疊之平滑銅表面上的 SR 導孔之 SEM 斷面，該等斷面證明除渣及鍍著處理之後沒有基蝕及脫層。所有這些構造均獲得良好之結果，暗示本發明之處理方法明顯改善於細線間隔下形成 SR 圖案之能力，這是此技藝之一大進步。

前述方法、裝置及描述係意欲例示。綜觀文中所提供之教導，其他方法對於熟於相關技藝之士將顯而易見，且意欲將此等方法全歸在本發明之範圍以內。

【圖式簡單說明】

本發明之各個不同方面藉由下列詳述之檢討，聯合附圖，將變得顯而易見，其中在全文中類似之參考符號表示類似部件，及其中：

第 1A 及 1B 圖以圖解例示與習用粗糙化方法相比之根據本發明的銅-樹脂黏合方法之一具體實施例；

第 2 圖例示實驗流程圖，其例示本發明方法之一具體實施例；

第 3A 至 3D 圖顯示 SEM 照片：(A)於任何處理之前的平滑銅表面；(B)根據本發明之一具體實施例處理過的銅表面，該銅表面顯示該經處理之表面的平滑度；並與(C)先前技藝中所述之習用粗糙黑色氧化物表面；及(D)先前技藝中所述之微粗糙化銅表面作比較；

第 4 圖比較第 3A 至 3D 圖所示之銅表面的 Ra 及 Rz 所表示之表面粗糙度；

第 5 圖以圖解顯示歐傑縱深分佈 (Auger depth profile)，該分佈根據本發明的一些具體實施例證明該經處理之銅層具有小於 100 nm 之厚度；

第 6 圖為用以對著環氧基材上之銅測試條進行剝離強度試驗的試驗樣品設計之實例；

第 7A 至 7D 圖為顯示試驗樣品之製造及例示所用之層疊方法的簡化斷面圖；

第 8A 及 8B 圖以圖解例示與對照組基材作比較之根據本發明之具體實施例處理的環氧樹脂層疊平滑銅表面之

剝離強度及表面粗糙度；

第 9A 及 9B 圖顯示 HAST 之前(第 9A 圖)及 HAST 之後(第 9B 圖)根據本發明之具體實施例所形成的層疊之經處理的銅表面之 SEM 斷面圖，該等斷面圖證明 HAST 之後沒有脫層；

第 10A 及 10B 圖顯示經剝離之銅表面的 SEM 照片，該等照片證明關於平滑銅對照組(第 10A 圖)該銅-樹脂介面正好於該銅表面處斷裂及根據本發明之一具體實施例該介面於經處理的平滑銅(第 10B 圖)之樹脂內斷裂；

第 11 圖顯示形成在層疊之經處理的平滑銅表面上之雷射導孔的 SEM 斷面圖，該斷面圖證明沒有除渣處理後之基蝕及鍍著；

第 12A 及 12B 圖以圖解例示與對照組基材作比較之根據本發明具體實施例處理過之經防焊劑層疊的平滑銅表面之剝離強度及表面粗糙度；

第 13A 及 13B 圖顯示在銅線和導孔陣列上之 SR 圖案(第 13A 圖)及 BGA 圖案(第 13B 圖)的照片；及

第 14 圖顯示形成在根據本發明具體實施例所形成之層疊的經處理之銅表面上的 SR 導孔之 SEM 斷面圖，該斷面圖證明沒有除渣處理後之脫層及鍍著。

【主要元件符號說明】

100A：介面

100B：介面

102 : 金屬

104 : 樹脂

106 : 安定化層

108 : 有機層

民國 103 年 5 月 22 日修正

發明專利說明書

103年5月22日修(更)正替換頁

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

第 36 頁

公告本

※申請案號：099122222

※申請日：099年07月06日

※IPC分類：H05k 3/38

B32B 15/08

一、發明名稱：(中文/英文)

處理銅表面以增進其對用於印刷電路板之有機基材之黏著的方法

Methods of treating copper surfaces for enhancing adhesion to organic substrates for use in printed circuit boards

二、中文發明摘要：

本發明之具體實施例大體上關於印刷電路板(PCB's)或印刷線路板(PWB's)的製造且特別是關於用於處理平滑銅表面以提高銅表面與有機基材之間的黏著(adhesion)之方法。更特別是，本發明之具體實施例關於達成PCBs之改善的黏合強度而不會使該銅表面之形貌粗糙化的方法。該經處理之銅與該PCB的樹脂層之間的黏合介面顯現對熱、濕氣及後續層疊處理步驟中所涉及之化學藥品的優良耐性。

三、英文發明摘要：

Embodiments of the present invention relates generally to the manufacture of printed circuit boards (PCB's) or printed wiring boards (PWB's), and particularly to methods for treating smooth copper surfaces to increase the adhesion between a copper surface and an organic substrate. More particularly, embodiments of the present invention related to methods of achieving improved bonding strength of PCBs without roughening the topography of the copper surface. The bonding interface between the treated copper and the resin layer of the PCB exhibits excellent resistance to heat, moisture, and chemicals involved in post-lamination process steps.

七、申請專利範圍

1. 一種製造印刷電路板以促進銅表面與有機基材之間的黏著之方法，其包含下列步驟：

藉由將該銅表面暴露於氧化劑而在該銅表面上形成銅氧化物層使該銅表面安定化，並將一或多個分子耦合於該銅氧化物層，該一或多個分子包含帶有一或多個經配置以接合該銅氧化物表面之接合基團及一或多個經配置以附接於該有機基材之附接基團的熱安定基底；及

藉由以還原劑還原該銅氧化物層而調節該經安定化之銅表面。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該銅氧化物層經調節之後具有約 200 奈米及更低的厚度。

3. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該銅氧化物層經調節之後包含實質上非晶形的結構。

4. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該銅氧化物層具有晶粒，且經調節之後該等晶粒具有在 250 奈米及更低的範圍中之尺寸。

5. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該銅氧化物層具有晶粒，且經調節之後該等晶粒具有在 200 奈米及更低的範圍中之尺寸。

6. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該銅氧化物具有晶粒，且經調節之後該等晶粒係實質上不規則取向。

7. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該氧化劑係選自下列任一或多者：亞氯酸鈉、過氧化氫、高錳酸鹽、

高氯酸鹽、過硫酸鹽、臭氧或其混合物。

8. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該還原劑係選自下列任一或多者：甲醛；硫代硫酸鈉；硼氫化鈉；通式 $\text{BH}_3\text{NHR}'$ 所示之硼烷還原劑(其中 R 及 R' 係各自選自由 H、 CH_3 及 CH_2CH_3 所組成的群組)，如二甲基胺硼烷(DMAB)；環狀硼烷，如嗎啉硼烷、吡啶硼烷、或六氫吡啶硼烷。

9. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中使該銅表面安定化係於介於室溫至約 80°C 之溫度進行。

10. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中調節該銅氧化物層係於介於室溫至約 50°C 之溫度進行。

11. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該方法係進行介於約 2 至 20 分鐘之時間。

12. 一種製造印刷電路板之方法，其包含下列步驟：

以鹼及/或過氧化物溶液預清潔銅表面；

藉由將該銅表面暴露於氧化劑而在該銅表面上形成銅氧化物層使該銅表面安定化，並將一或多個分子耦合於該銅氧化物層，該一或多個分子包含帶有一或多個經配置以接合該銅氧化物表面之接合基團及一或多個經配置以附接於該有機基材之附接基團的熱安定基底；

以還原劑調節該銅氧化物層；及

以樹脂黏合該經處理之銅表面。

13. 一種製造印刷電路板之方法，其包含下列步驟：

以鹼及/或過氧化物溶液預清潔銅表面；

藉由將該銅表面暴露於氧化劑而在該銅表面上形成銅氧化物層使該銅表面安定化，並將一或多個分子耦合於該銅氧化物層，該一或多個分子包含帶有一或多個經配置以接合該銅氧化物表面之接合基團及一或多個經配置以附接於該有機基材之附接基團的熱安定基底；

藉由該銅氧化物與一或多個分子之間的自我限制反應終止該銅氧化物之形成；及

以樹脂黏合該經處理之銅表面。

14. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該一或多個分子為表面活性部分。

15. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該一或多個分子係選自下列群組：卟啉、卟啉巨環、膨脹卟啉、收縮卟啉、線性卟啉聚合物、卟啉夾層配位錯合物或卟啉陣列。

16. 如申請專利範圍第 14 項之方法，其中該表面活性部分係選自由下列所組成的群組：巨環狀前驅配位子、巨環狀錯合物、夾層配位錯合物及其聚合物。

17. 如申請專利範圍第 14 項之方法，其中該表面活性部分為卟啉。

18. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該一或多個附接基團包含芳基官能基及/或烷基附接基團。

19. 如申請專利範圍第 18 項之方法，其中該芳基官能基包含選自下列任一或多者之官能基：醋酸酯/根、烷胺基、烯丙基、胺、胺基、溴基、溴甲基、羰基、羧酸酯

/根、羧酸、二羥基磷醯基、環氧化物、酯、醚、乙炔基、甲醯基、羥基、羥甲基、碘基、巯基、巯甲基、Se-乙醯硒基、Se-乙醯硒甲基、S-乙醯硫基、S-乙醯硫甲基、硒基(selenyl)、4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧硼環戊-2-基、2-(三甲基矽基)乙炔基、乙烯基及其組合。

20. 如申請專利範圍第 18 項之方法，其中該烷基附接基團包含選自下列任一或多者之官能基：醋酸酯/根、烷胺基、烯丙基、胺、胺基、溴基、溴甲基、羰基、羧酸酯/根、羧酸、二羥基磷醯基、環氧化物、酯、醚、乙炔基、甲醯基、羥基、羥甲基、碘基、巯基、巯甲基、Se-乙醯硒基、Se-乙醯硒甲基、S-乙醯硫基、S-乙醯硫甲基、硒基、4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧硼環戊-2-基、2-(三甲基矽基)乙炔基、乙烯基及其組合。

21. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該至少一個附接基團包含醇或磷酸/酯/根。

22. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該至少一個附接基團包含下列任一或多者：胺類、醇類、醚類、其他親核劑、苯基乙炔類、苯基烯丙基、磷酸/酯/根類及其組合。

23. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該一或多個分子係選自卟啉、卟啉巨環、膨脹卟啉、收縮卟啉、線性卟啉聚合物、卟啉夾層配位錯合物、卟啉陣列、矽烷、四有機-矽烷、胺、糖、或其任何組合。

24. 一種銅氧化物層，包含：複數個具有在約 250 奈

米及更小的範圍中之尺寸的晶粒，該等晶粒係實質上不規則取向，該銅氧化物層具有一表面，其中此表面具有約 $0.14\ \mu\text{m Ra}$ 及更低之粗糙度。

25. 如申請專利範圍第 24 項之銅氧化物層，其中該等晶粒具有在 200 奈米及更小的範圍中之尺寸。

26. 如申請專利範圍第 24 項之銅氧化物層，其中該等晶粒具有在 100 奈米及更小的範圍中之尺寸。

27. 如申請專利範圍第 24 項之銅氧化物層，其中該銅氧化物層具有在約 100 奈米至 200 奈米之範圍中的厚度。

28. 如申請專利範圍第 24 項之銅氧化物層，其中該等晶粒顯現單向晶粒生長及實質均勻性。

29. 一種基材上之銅層，包含：

銅金屬層；及

在該銅金屬上的安定化層，該安定化層包含複數個具有在約 250 奈米及更小的範圍中之尺寸的晶粒，該等晶粒係實質上不規則取向。

30. 如申請專利範圍第 29 項之銅層，其中該銅層的表面具有約 $0.14\ \mu\text{m Ra}$ 及更低之粗糙度。

31. 如申請專利範圍第 29 項之銅層，其中該等晶粒具有在 200 奈米及更小的範圍中之尺寸。

32. 如申請專利範圍第 29 項之銅層，其中該等晶粒具有在 100 奈米及更小的範圍中之尺寸。

33. 如申請專利範圍第 29 項之銅層，其中該安定化

層具有在約 100 奈米至 200 奈米之範圍中的厚度。

34. 如申請專利範圍第 29 項之銅層，其中該等晶粒顯現單向晶粒生長及實質均勻性。

35. 如申請專利範圍第 29 項之銅層，其中該安定化層包含氧化亞銅。

36. 一種印刷電路板 (PCB)，包含：

至少一層銅層；

至少一層聚合物材料層；及

一安定化層於該銅層與該聚合物材料層之間，該安定化層包含複數個具有在約 250 奈米及更小的範圍中之尺寸的晶粒，該等晶粒係實質上不規則取向。

37. 如申請專利範圍第 36 項之印刷電路板，其中該銅層的表面具有約 $0.14 \mu\text{m Ra}$ 及更低之粗糙度。

38. 如申請專利範圍第 36 項之印刷電路板，其中該等晶粒具有在 200 奈米及更小的範圍中之尺寸。

39. 如申請專利範圍第 36 項之印刷電路板，其中該等晶粒具有在 100 奈米及更小的範圍中之尺寸。

40. 如申請專利範圍第 36 項之印刷電路板，其中該安定化層具有在約 100 奈米至 200 奈米之範圍中的厚度。

41. 如申請專利範圍第 36 項之印刷電路板，其中該等晶粒顯現單向晶粒生長及實質均勻性。

42. 如申請專利範圍第 36 項之印刷電路板，其中該安定化層包含氧化亞銅。

43. 如申請專利範圍第 36 項之印刷電路板，其中該

聚合物材料層包含介電樹脂。

44. 如申請專利範圍第 36 項之印刷電路板，其中該聚合物材料層包含環氧樹脂或具有填料之環氧樹脂，其中該填料包含玻璃、二氧化矽及其混合物。

四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：第(2)圖。

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：

200：表面預處理

202：鹼性清潔

204：沖洗

206：軟質蝕刻及酸清潔

208：沖洗並乾燥該基材

300：表面安定化及調節

302：表面氧化

304：沖洗

306：任意官能化之還原

308：沖洗並乾燥該基材

400：真空形成

402：層疊膜裝配

404：真空層疊

406：任意真空加壓

500：熱處理

502：層疊組合作件固化或退火

600：剝離強度測試

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無