



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1880061 B

(45) 授权公告日 2011. 07. 20

(21) 申请号 200610093574. 3

JP 2003-193211 A, 2003. 07. 09, 第 [0005]

(22) 申请日 2006. 06. 06

段.

JP 2000-312059 A, 2000. 11. 07, 第 [0032]

(30) 优先权数据

至第 [0033] 段.

2005-172060 2005. 06. 13 JP

审查员 艾变开

(73) 专利权人 新日铁化学株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 田内茂显 森田浩行 谷口大辅

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专
利商标事务所 11038

代理人 王健

(51) Int. Cl.

B32B 15/08 (2006. 01)

H05K 1/09 (2006. 01)

C22F 1/00 (2006. 01)

C25F 3/16 (2006. 01)

(56) 对比文件

JP 2004-299305 A, 2004. 10. 28, 第 [0005]、
[0034] 和 [0035] 段.

权利要求书 1 页 说明书 5 页

(54) 发明名称

覆铜叠层板及其制造方法

(57) 摘要

本发明提供可以进行小于等于 $30\mu\text{m}$ 间距的微细电路加工, 并且抗弯曲性优异的覆铜叠层板及其制造方法。在铜箔的一个面上形成了由聚酰亚胺树脂形成的绝缘层的覆铜叠层板中, 铜箔使用具有大于等于 $5\mu\text{m}$ 的厚度, 热处理前的结晶粒径不到 $2\mu\text{m}$ 的电解铜箔, 在铜箔的一个面上直接涂布聚酰亚胺前体树脂溶液后, 在 $100\sim 400^{\circ}\text{C}$ 进行热处理形成绝缘层, 同时使铜箔的结晶粒径大于等于 $2\mu\text{m}$, 然后对不与绝缘层相接的面进行化学研磨, 除去铜箔厚度的 $10\sim 90\%$, 得到同时使表面粗糙度 R_z 小于等于 $2.5\mu\text{m}$ 的覆铜叠层板。

1. 覆铜叠层板的制造方法,是在铜箔的一个面上形成了由绝缘性树脂形成的绝缘层的覆铜叠层板的制造方法,其特征在于:铜箔使用具有大于等于 $5\mu\text{m}$ 的厚度,热处理前的结晶粒径不到 $2\mu\text{m}$ 的电解铜箔,在该铜箔的一个面上直接涂布聚酰亚胺前体树脂溶液后,在 $100\sim 400^{\circ}\text{C}$ 进行热处理形成聚酰亚胺树脂绝缘层,得到同时使该铜箔的结晶粒径大于等于 $2\mu\text{m}$ 的叠层体,然后用含有浓度 (wt%) 为 $0.5\sim 10\%$ 的过氧化氢和浓度 (wt%) 为 $0.5\sim 15\%$ 的硫酸的蚀刻液对不与该叠层体的绝缘层相接的面进行化学研磨,除去铜箔厚度的 $10\sim 90\%$,同时使表面粗糙度 R_z 小于等于 $2.5\mu\text{m}$,表面粗糙度 R_z 表示 10 点平均粗糙度,根据 JIS B 0601 测定。

2. 权利要求 1 所述的覆铜叠层板的制造方法,其特征在于:覆铜叠层板是半导体元件的安装中使用的 COF 用叠层板。

覆铜叠层板及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及覆铜叠层板及其制造方法,详细地说,涉及作为 COF 用途可以微细加工,抗弯曲性优异的挠性印刷电路板用的覆铜叠层板及其制造方法。

背景技术

[0002] 电子设备的电子电路中多使用印刷电路板,其中特别是挠性印刷电路板(FPC)因为具有弯曲性且电路板本身薄,所以适用于将驱动 IC 安装在载带上的 TAB 方式(Tape Automated Bonding;载带自动接合)。最近,作为在更小的空间中进行更高密度的安装的安装方法,开发了将裸 IC 芯片直接搭载到薄膜载带上的 COF 方式(Chip on Film),需要配线的窄间距(pitch)化得到发展,可以微细加工的挠性印刷电路板。

[0003] 以前,作为用于提供可以微细加工的覆铜叠层板的制造方法,主要有金属喷镀法、层压法、流延法。金属喷镀法是采用溅射在聚酰亚胺膜的表面上薄薄地蒸镀金属,采用非电镀和/或电镀法在金属上以规定的厚度形成铜的方法,但在该制法中,具有在金属层中散布有被称为针眼的微小的孔,电路的抗电迁移性差这样的微细电路形成中的致命缺陷。

[0004] 层压法是在聚酰亚胺膜上直接层压铜箔的方法,在专利文献 1 中,公开了为了得到具有高弯曲性的覆铜叠层板,使用结晶粒径大的压延铜箔。但是,当这样的压延铜箔是柔软且厚度小于等于 $35\mu\text{m}$ 的薄铜箔时,在制造叠层板时的处理中容易变形。另一方面,在专利文献 2 中,公开了作为蚀刻性良好的印刷电路板用铜箔,在印刷线路板中使用结晶取向性小,即结晶粒径小的电解铜箔。但是,这样的铜箔结晶粒径小,难以得到高弯曲性和耐折性,使用产品种类的用途受到限制。

[0005] 流延法是在铜箔上涂布聚酰亚胺前体树脂溶液后,通过干燥、固化形成聚酰亚胺薄膜层的方法。并不局限于这一方法,为了制造品质良好的叠层板,当铜箔需要具有某种程度的厚度,要求为薄铜箔层的场合,进行暂且制作中间体的叠层体(进行化学研磨前的叠层体),对其进行蚀刻而得到目标叠层板。例如,在专利文献 3 中,公开了在制造叠层板中通过化学研磨使铜箔部薄壁化时,均匀地进行化学研磨而且化学研磨后的铜箔表面变得平滑的电解铜箔。但是,这样的电解铜箔不能得到足够的耐折性。

[0006] 【专利文献 1】特开 2000-256765 号公报

[0007] 【专利文献 2】特开平 7-268678 号公报

[0008] 【专利文献 3】特开平 9-272994 号公报

发明内容

[0009] 本发明的目的在于提供改善叠层板制造中的操作性,并且可以进行小于等于 $30\mu\text{m}$ 间距的微细加工,而且抗弯曲性优异的叠层板。

[0010] 本发明涉及在铜箔的一个面上形成了由聚酰亚胺树脂形成的绝缘层的覆铜叠层板,其特征在于:该铜箔是结晶粒径在热处理前不到 $2\mu\text{m}$,在 340°C 进行 9 小时的热处理后成为 $2\sim 7\mu\text{m}$ 的电解铜箔,具有大于等于 $2\mu\text{m}$ 的结晶粒径,并且该铜箔的厚度为 $3\sim$

18 μm , 不与绝缘层相接的面的表面粗糙度 R_z 小于等于 2.5 μm 。

[0011] 该覆铜叠层板作为半导体元件的安装中使用的 COF 用叠层板优异。

[0012] 此外, 本发明涉及在铜箔的一个面上形成了由绝缘性树脂形成的绝缘层的覆铜叠层板的制造方法, 其特征在于: 作为铜箔使用具有大于等于 5 μm 的厚度, 热处理前的结晶粒径不到 2 μm 的电解铜箔, 在该铜箔的一个面上直接涂布聚酰亚胺前体树脂溶液后, 在 100 ~ 400 $^{\circ}\text{C}$ 进行热处理形成聚酰亚胺树脂绝缘层, 得到同时使该铜箔的结晶粒径大于等于 2 μm 的叠层体, 然后用含有浓度 (wt%) 为 0.5 ~ 10% 的过氧化氢和浓度 (wt%) 为 0.5 ~ 15% 的硫酸的蚀刻液对不与该叠层体的绝缘层相接的面进行化学研磨, 除去铜箔厚度的 10 ~ 90%, 同时使表面粗糙度 R_z 小于等于 2.5 μm 。

[0013] 以下, 对本发明进行详细说明。

[0014] 本发明的覆铜叠层板具有在铜箔的一个面上形成了由聚酰亚胺树脂形成的绝缘层的结构。其中, 构成覆铜叠层板的铜箔是在 340 $^{\circ}\text{C}$ 、9 小时的热处理的覆铜叠层板中, 该铜箔的结晶粒径在热处理前不到 2 μm , 在 340 $^{\circ}\text{C}$ 、9 小时的热处理后成为 2 ~ 7 μm 的电解铜箔。其中, 所谓热处理前, 通常是指形成绝缘层之前的状态。在例如在市售的铜箔上形成绝缘层而制成覆铜叠层板的场合, 市售的铜箔可以具有上述结晶粒径。然后, 可以在该铜箔上形成绝缘层制成叠层体时或者之前或之后, 进行 340 $^{\circ}\text{C}$ 、9 小时左右的热处理。在形成绝缘层时进行热处理, 但在该热处理中使结晶粒径为规定粒径不充分时, 可以在之前或者之后追加必要的热处理。此外, 构成本发明的覆铜叠层板的铜箔层的铜箔必须是结晶粒径大于等于 2 μm , 厚度为 3 ~ 18 μm , 不与绝缘层相接的面的表面粗糙度 R_z 小于等于 2.5 μm 。因为该覆铜叠层板可以通过本发明的制造方法得到, 所以边对制造方法进行说明边对本发明的覆铜叠层板进行说明。

[0015] 形成本发明的叠层板的铜箔使用电解铜箔, 铜箔的结晶粒径在热处理前不到 2 μm , 优选小于等于 1 μm , 更优选小于等于 0.5 μm 。如果铜箔的结晶粒径大于等于 2 μm , 铜箔本身变得柔软, 在叠层板制造时的操作中容易变形。另外, 使用的铜箔的厚度可以为 5 ~ 35 μm , 优选 9 ~ 18 μm , 更优选 12 ~ 18 μm 。如果铜箔的厚度大于 35 μm , 则采用化学研磨的薄壁化需要时间。另外, 如果铜箔的厚度不到 5 μm , 则在叠层板制造时的操作中容易变形。具有该特性的铜箔可以从市售品中选择。

[0016] 铜箔的设置绝缘层的一侧的表面粗糙度 R_z 可以为小于等于 3 μm , 优选小于等于 2 μm , 更优选小于等于 1.2 μm 。如果该表面粗糙度 R_z 大于 3 μm , 则在其上形成绝缘层、除去导体、进行微细加工时, 会引起蚀刻残留, 有损电路的直线性。另外, 不与绝缘层直接相接的面化学研磨前的铜箔的表面粗糙度 R_z 可以为小于等于 3.5 μm , 优选小于等于 2.7 μm , 更优选小于等于 1.5 μm 。如果该表面粗糙度 R_z 大于 3.5 μm , 则难以控制后述化学研磨产生的表面粗糙度。表面粗糙度 R_z 表示“10 点平均粗糙度”, 根据 JIS B0601 测定。以下, 在没有特别说明的场合, 表面粗糙度 R_z 为按同样的方式测定时的值。

[0017] 对于形成叠层板的绝缘层, 在涂布聚酰亚胺前体树脂溶液后, 通过干燥、固化而形成。聚酰亚胺前体树脂溶液可以在溶剂的存在下使公知的二胺和酸酐聚合进行制造。

[0018] 作为使用的二胺, 可列举例如 4,4' - 二氨基二苯醚、4,4' - 二氨基 -2' - 甲基 -N- 苯甲酰苯胺、1,4- 双 (4- 氨基苯氧基) 苯、1,3- 双 (4- 氨基苯氧基) 苯、2,2' - 双 [4-(4- 氨基苯氧基) 苯基] 丙烷、4,4' - 二氨基 -2,2' - 二甲基联苯、4,4' - 二氨基 -3,

3'-二羟基联苯、4,4'-二氨基-N-苯甲酰苯胺等。此外,作为酸酐,可列举例如苯均四酸二酐、3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐、3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯砜四羧酸二酐、4,4'-氧双邻苯二甲酸酐等。二胺、酸酐各自可以只使用一种或者将2种或多种并用。

[0019] 制造聚酰亚胺树脂前体时使用的有机溶剂不作特别限定,只要可以均匀地溶解树脂成分,可以使用1种或者将大于等于2种并用的混合溶剂。包括例如二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮、2-丁酮、二甘醇二甲醚、二甲苯等。

[0020] 对于上述聚酰亚胺前体树脂溶液,优选在前体状态下直接涂布在铜箔层上而形成,优选使聚合的树脂粘度在500cps~35000cps的范围。聚酰亚胺树脂层可以仅由单层形成,也可以由多层构成。在聚酰亚胺树脂层为多层时,可以在由不同构成成分构成的聚酰亚胺前体树脂层上依次涂布、干燥其他的聚酰亚胺前体树脂溶液而形成,也可以同时涂布多层。在聚酰亚胺树脂层由3层或多层构成时,可以使用2层或多层的同一构成的聚酰亚胺前体树脂。

[0021] 将聚酰亚胺前体树脂液涂布在铜箔层上之后,进行热处理。该热处理可以在大气中在100~150℃干燥2~4分钟,然后进行9小时左右的真空加热。这里的加热温度为150~400℃,优选200~370℃,更优选280~360℃。通过加热到上述温度,聚酰亚胺前体树脂成为聚酰亚胺树脂,得到中间体的叠层体。

[0022] 由上述热处理得到的中间体的叠层体由铜箔层和绝缘层构成。通过调整该热处理条件,可以使形成铜箔层的铜箔的结晶粒径为2~7μm,优选为2~5μm。如果该铜箔的结晶粒径不到2μm,则难以得到高弯曲性和耐折性。

[0023] 对于上述制造的叠层体,通过用含有0.5~10%(wt%)的过氧化氢和0.5~15%(wt%)的硫酸的蚀刻液对与绝缘层不直接相接的铜箔进行化学研磨,除去铜箔厚度的10~90%,制成本发明的覆铜叠层板。铜箔的厚度可以为3~18μm,优选5~12μm。如果铜箔的厚度大于18μm,则不仅抗弯曲性降低,而且电路中的微细加工变得困难。如果铜箔的厚度不到3μm,则电路的抗电迁移性差。化学研磨后的铜箔的表面粗糙度Rz为小于等于2.5μm,优选小于等于1.5μm,更优选为小于等于1.0μm。如果铜箔的表面粗糙度大于2.5μm,则电路中的微细加工变得困难。

[0024] 将弯曲性优异的结晶粒径大的电解铜箔作为基础,得到导体和绝缘体之间的粘接力高,抗电迁移性优异,可以进行小于等于30μm间距的微细加工,而且弯曲性和耐折性优异的覆铜叠层板。从而作为挠性印刷电路板用的COF用途可以有效地利用。

具体实施方式

[0025] 以下,利用实施例对本发明进行更详细的说明,但本发明不局限于这些实施例。在实施例中,除非特别说明,各种评价如下所述进行。

[0026] <铜箔的结晶粒径的测定>

[0027] 对覆铜叠层板的铜箔表面实施物理研磨后,再用酸性的腐蚀液进行蚀刻,用(株)KEYENCE社制造的超深度形状测定显微镜VK8500以2000倍的倍率对其进行观察,采用依照利用切割法的ASTM粒度测定(ASTM E112)的方法,求出平均结晶粒径。

[0028] <铜箔的表面粗糙度的测定>

[0029] 使用超深度形状测定显微镜 (KEYENCE 制, VK-8500), 以 2000 倍在铜箔面的长度方向上 140 μm 进行测定。

[0030] < 化学研磨后的铜箔厚度的测定 >

[0031] 对于覆铜叠层板, 利用直读式厚度计 (Mitutoyo 制) 在宽度方向上以 10mm 的间隔测定 30 个点的厚度。然后, 对铜部分进行蚀刻, 同样地测定只是聚酰亚胺树脂层的厚度。由覆铜叠层板的厚度和聚酰亚胺树脂层的厚度之差算出化学研磨后的铜箔的厚度。

[0032] 当制作叠层板时, 准备下述 4 种铜箔。

[0033] 1) 铜箔 1: 电解铜箔, 绝缘层侧 Rz 为 0.6 μm , 抗蚀剂面侧 Rz 为 0.7 μm , 热处理前的结晶粒径为 0.4 μm , 日本电解 (株) 制 HLS 箔 12 μm

[0034] 2) 铜箔 2: 电解铜箔, 绝缘层侧 Rz 为 1.3 μm , 抗蚀剂面侧 Rz 为 0.9 μm , 热处理前的结晶粒径为 0.5 μm , 日本电解 (株) 制 HLB 箔 12 μm

[0035] 3) 铜箔 3: 电解铜箔, 绝缘层侧 Rz 为 0.6 μm , 抗蚀剂面侧 Rz 为 0.7 μm , 热处理前的结晶粒径为 0.4 μm , 日本电解 (株) 制 USLP-S 箔 12 μm

[0036] 4) 铜箔 4: 电解铜箔, 绝缘层侧 Rz 为 0.8 μm , 抗蚀剂面侧 Rz 为 1.7 μm , 热处理前的结晶粒径为 0.4 μm , 三井金属 (株) 制 NA-VLP 箔 15 μm

[0037] 作为叠层板的化学研磨剂, 准备下述蚀刻液。

[0038] 蚀刻液: 过氧化氢 / 硫酸系化学研磨液 (硫酸浓度 20g/L, 过氧化氢浓度 80g/L)

[0039] 合成例 1

[0040] 在具有热电偶、搅拌机、可以导入氮气的反应容器中, 加入 N-甲基吡咯烷酮。将该反应容器浸在冰水中后, 在反应容器中放入苯均四酸二酐 (PMDA), 然后加入 4,4'-二氨基二苯醚 (DAPE) 和 4,4'-二氨基-2'-甲氧基-N-苯甲酰苯胺 (MABA)。单体的加入总量为 15wt%, 加入的各二胺的摩尔比率是 MABA : DAPE = 60 : 40, 加入的酸酐和二胺的摩尔比为 0.98 : 1.0。然后再继续搅拌, 当反应容器内的温度到达室温 $\pm 5^\circ\text{C}$ 的范围时从冰水中取出反应容器。在室温下继续搅拌 3 小时, 得到的聚酰胺酸的溶液粘度为 15000cps。

[0041] 合成例 2

[0042] 将加入了 N-甲基吡咯烷酮的反应容器浸在冰水中后, 在反应容器中放入 PMDA 和 3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐 (BTDA), 然后加入 DAPE。单体的加入总量为 15wt%, 各酸酐的摩尔比率是 BTDA : PMDA = 70 : 30, 酸酐和二胺的摩尔比为 1.03 : 1.0。然后再继续搅拌, 当反应容器内的温度达到室温 $\pm 5^\circ\text{C}$ 的范围时从冰水中取出反应容器。在室温下继续搅拌 3 小时, 得到的聚酰胺酸的溶液粘度为 3200cps。

[0043] 合成例 3

[0044] 将加入了 N-甲基吡咯烷酮的反应容器浸在冰水中后, 在反应容器中放入 3,3',4,4'-二苯砜四羧酸二酐 (DSDA)、PMDA, 然后加入 1,3-双(4-氨基苯氧基)苯 (TPE-R)。单体的加入总量为 15wt%, 各酸酐的摩尔比率是 DSDA : PMDA = 90 : 10, 酸酐和二胺的摩尔比为 1.03 : 1.0。然后再继续搅拌, 当反应容器内的温度达到室温 $\pm 5^\circ\text{C}$ 的范围时从冰水中取出反应容器。在室温下继续搅拌 3 小时, 得到的聚酰胺酸的溶液粘度为 3200cps。

[0045] 实施例 1

[0046] 铜箔使用铜箔 1。在该电解铜箔上涂布合成例 1 的聚酰胺酸溶液, 在 130 $^\circ\text{C}$ 干燥 5 分钟后, 再在该层上涂布合成例 2 的聚酰胺酸溶液, 在 130 $^\circ\text{C}$ 干燥 10 分钟。然后, 再在该层

上涂布合成例 3 的聚酰胺酸溶液,在 130℃干燥 5 分钟。此时使用的合成例 1、2 和 3 的聚酰胺酸溶液的质量比为 3 : 14 : 3。

[0047] 在 340℃对这样得到的叠层体进行 8 小时的热处理,得到聚酰亚胺树脂的厚度为 40 μm 的一侧有铜箔的叠层体。该热处理后的铜箔的结晶粒径为 2.2 μm 。用蚀刻液对该叠层体进行化学研磨,使导体厚 8.0 μm ,得到叠层板。

[0048] 在这样得到的叠层板中,与绝缘层不相接的导体层的表面粗糙度 R_z 为 0.8 μm 。

[0049] 在上述得到的叠层板上形成配线图案,形成 COF 薄膜载带。此时,以 30 μm 的间距制作 IL (Inner Lead) 部的电路图案。

[0050] 此外,在上述得到的叠层板上进行规定的电路加工,进行 MIT 耐折性试验。

[0051] 实施例 2

[0052] 铜箔使用铜箔 2。以与实施例 1 相同的方式制作叠层体。此时的结晶粒径为 2.4 μm 。用蚀刻液对该叠层体进行化学研磨直到 8.0 μm ,结果得到抗蚀剂面侧 R_z 为 0.6 μm 的叠层板。进行与实施例 1 相同的电路加工,进行 MIT 试验。

[0053] 比较例 1

[0054] 铜箔使用铜箔 3。以与实施例 1 相同的方式制作叠层体。此时的结晶粒径为 0.9 μm 。用蚀刻液对该叠层体进行化学研磨直到 8.0 μm ,结果得到抗蚀剂面侧 R_z 为 0.4 μm 的叠层板。进行与实施例 1 相同的电路加工,进行 MIT 试验。

[0055] 比较例 2

[0056] 铜箔使用铜箔 4。以与实施例 1 相同的方式制作叠层体。此时的结晶粒径为 0.8 μm 。用蚀刻液对该叠层体进行化学研磨直到 8.0 μm ,结果得到抗蚀剂面侧 R_z 为 1.0 μm 的叠层板。进行与实施例 1 相同的电路加工,进行 MIT 试验。

[0057] 将结果一起示于表 1。在表 1 中,MIT 耐折性是在 $R = 0.8\text{mm}$ 、1/2mil 带有覆盖材料的试验条件下得出的结果。

[0058] 表 1

[0059]

		实施例 1	实施例 2	比较例 1	比较例 2
结晶粒径 (μm)	常态	0.4	0.5	0.4	0.4
	热处理后	2.2	2.4	0.9	0.8
初期 R_z (μm)	绝缘层侧	0.6	1.3	0.6	0.8
	抗蚀剂面侧	0.7	0.9	0.7	1.7
化学研磨后 R_z (μm)	绝缘层侧	0.6	1.3	0.6	0.8
	抗蚀剂面侧	0.8	0.6	0.4	1.0
叠层板铜箔层厚度 (μm)		8	8	8	8
30 μm 间距加工性		良好	良好	良好	良好
MIT 耐折性 (次)		800	750	250	270