



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108027553 B

(45) 授权公告日 2021. 12. 31

(21) 申请号 201680048035.X

(22) 申请日 2016.07.27

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 108027553 A

(43) 申请公布日 2018.05.11

(30) 优先权数据
62/204,508 2015.08.13 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2018.02.13

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/IL2016/050820 2016.07.27

(87) PCT国际申请的公布数据
W02017/025949 EN 2017.02.16

(73) 专利权人 柯狄公司
地址 美国加利福尼亚州

(72) 发明人 纳瓦·什帕斯曼 摩西·夫伦克尔

(74) 专利代理机构 北京坦路来专利代理有限公司 11652

代理人 索翌

(51) Int.Cl.
G03F 1/92 (2006.01)
H05K 3/06 (2006.01)

(56) 对比文件
US 2014290520 A1, 2014.10.02
CN 101023395 A, 2007.08.22
US 6858352 B1, 2005.02.22
CN 1440466 A, 2003.09.03
CN 104011265 A, 2014.08.27
CN 1925724 A, 2007.03.07
CN 1659310 A, 2005.08.24
JP 2013162007 A, 2013.08.19

审查员 赵萌

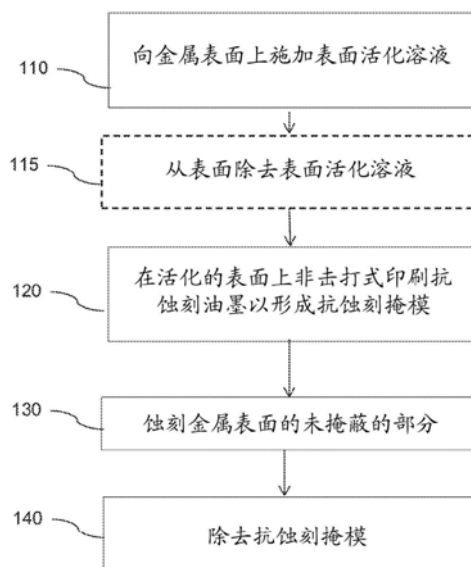
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

用于在金属表面上产生抗蚀刻图案的方法

(57) 摘要

提供了在衬底上形成金属图案的方法。该方法包括向金属表面上施加具有使金属表面化学地活化的活化剂的化学表面活化溶液；在活化的表面上非击打式印刷抗蚀刻油墨以根据预定图案产生抗蚀刻掩模，其中抗蚀刻油墨内的至少一种油墨组分与活化的金属表面经历化学反应以当击中活化的表面时固定抗蚀刻油墨的液滴；进行蚀刻工艺以除去未被抗蚀刻掩模覆盖的未掩蔽的金属部分；和除去抗蚀刻掩模。



1. 一种在衬底上形成金属图案的方法,所述方法包括:
将具有活化剂的化学表面活化溶液施加到衬底的金属表面上,以产生在所述衬底上的活化的表面;
在所述活化的表面上非击打式印刷抗蚀刻油墨以根据预定图案产生抗蚀刻掩模,其中所述抗蚀刻油墨内的至少一种组分与所述活化的表面的金属离子经历化学反应,以在抗蚀刻油墨的液滴击中所述活化的表面时固定所述抗蚀刻油墨的液滴;
进行蚀刻工艺以除去所述金属表面的未被所述抗蚀刻掩模覆盖的未掩蔽的金属部分;
和
除去所述抗蚀刻掩模。
2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述金属图案包括具有小于50微米的宽度的金属线。
3. 根据权利要求1所述的方法,其中所述抗蚀刻掩模包括具有小于50微米的宽度的线。
4. 根据权利要求1所述的方法,其中所述金属图案包括具有小于30微米的宽度的金属线。
5. 根据权利要求1所述的方法,其中所述抗蚀刻掩模包括具有小于30微米的宽度的线。
6. 根据权利要求1所述的方法,其中进一步包括在非击打式印刷抗蚀刻油墨之前,从所述金属表面除去所述化学表面活化溶液。
7. 根据权利要求1所述的方法,其中经历所述化学反应的所述抗蚀刻油墨的组分是阴离子组分。
8. 根据权利要求1所述的方法,其中与所述金属离子经历所述化学反应的所述抗蚀刻油墨的组分是选自丙烯酸酯、磷酸酯、磺酸酯或其混合物的聚合物组分。
9. 根据权利要求1所述的方法,其中所述活化剂包括以下中的至少一种:铜盐、铁盐、铬-硫酸、过硫酸盐、亚氯酸钠和过氧化氢或其混合物。
10. 根据权利要求1所述的方法,其中施加所述化学表面活化溶液包括将所述金属表面浸入包含所述化学表面活化溶液的浴中持续10-60秒。
11. 根据权利要求1所述的方法,其中施加所述化学表面活化溶液包括将所述化学表面活化溶液喷洒到所述金属表面上。
12. 根据权利要求1所述的方法,其中在所述活化的表面上非击打式印刷所述抗蚀刻油墨包括喷墨印刷。
13. 根据权利要求1所述的方法,其中进一步包括在非击打式印刷抗蚀刻油墨之前,使用溶剂从所述金属表面除去所述化学表面活化溶液。

用于在金属表面上产生抗蚀刻图案的方法

发明领域

[0001] 本发明的实施方案涉及通过使用非击打式定向 (nonimpact orienting) 例如喷墨印刷施加抗蚀刻掩模来制造印刷电路板。

[0002] 背景

[0003] 印刷电路板 (PCB) 在大多数电子产品中被广泛使用。PCB 的制造被认为比使用其他布线方法例如点对点构造更便宜、更快速且更准确。但是, 仍然在持续寻找更简单和更具成本效益的制造工艺, 该制造工艺将保持高品质并且将能够根据特定需求生产 PCB, 所述需求包括制造成本效益较小的批次, 具有高生产量的较大批次、按需电路板、电路较密集的电路板、线较薄的电路板以及其他。

[0004] 在 PCB 的制造过程中, 铜线的图案化通常通过在层压到绝缘材料板的铜层上施加抗蚀刻光掩模并且通过蚀刻工艺除去暴露的铜部分来完成, 仅留下期望的铜线 (也被称为图像图案化) 作为导电路径。抗蚀刻图案可以通过叠加法 (additive method) 施加在铜层的顶部上, 例如通过在铜层的顶部上的非击打式印刷 (例如, 喷墨印刷)。常规的喷墨材料具有相对低的粘度, 并且因此当油墨液滴将击中非吸收表面例如铜表面时, 液滴的不受控制的扩散和其他现象例如聚集、聚结和广泛的网点增益通常会发生。因此, 由喷墨印刷技术形成的印刷图案可能表现出差的品质或铜线, 包括例如细节缺陷、线宽不一致、线边缘光滑度差、相邻线之间短路以及图案线断开。

[0005] 附图简述

[0006] 被视为本发明的主题被特别地指出并且在说明书的结论部分中被明确地要求保护。然而, 当与附图一起阅读时, 关于组织和操作的方法两者, 本发明与其目的、特征和优点一起可以通过参考以下详细描述被最好地理解, 在附图中:

[0007] 图1是根据本发明的一些实施方案的用于生产抗蚀刻掩模的方法的流程图; 和

[0008] 图2A示出了印制在未活化的铜上的示例性抗蚀刻掩模的照片; 和

[0009] 图2B示出了根据本发明的实施方案的印刷在活化的铜表面上的示例性抗蚀刻掩模的照片。

[0010] 将理解, 为了简单且清楚阐明, 在附图中示出的元件不一定按比例绘制。例如, 为了清楚, 元件中的一些的尺寸可以相对于其他元件被放大。进一步地, 在认为合适的情况下, 参考数字可以在附图中被重复以指示相应的或类似的元件。

[0011] 概述

[0012] 本发明的实施方案包括在衬底上形成金属图案的方法。该方法可以包括向联接到衬底的金属表面上施加具有使金属表面化学地活化的活化剂的化学表面活化溶液; 在活化的表面上非击打式印刷抗蚀刻油墨以根据预定图案产生抗蚀刻掩模, 其中抗蚀刻油墨内的至少一种油墨组分与活化的金属表面经历化学反应以当击中活化的表面时固定抗蚀刻油墨的液滴; 进行蚀刻工艺以除去未被所述抗蚀刻掩模覆盖的未掩蔽的金属部分; 和除去抗蚀刻掩模。

[0013] 在一些实施方案中, 根据本发明的实施方案形成的金属图案包括具有小于50微米

的宽度的图案线。在一些实施方案中,根据本发明的实施方案产生的抗蚀刻掩模包括具有小于50微米的宽度的线。在一些实施方案中,根据本发明的实施方案形成的金属图案包括具有小于30微米的宽度的图案线。在一些实施方案中,根据本发明的实施方案产生的抗蚀刻掩模包括具有小于30微米的宽度的线。

[0014] 在一些实施方案中,该方法可以包括在印刷之前使用溶剂从表面除去化学表面活化溶液。在一些实施方案中,经历化学反应的油墨组分是阴离子组分。在一些实施方案中,与活化的表面经历化学反应的油墨组分是选自丙烯酸酯、磷酸酯、磺酸酯或其混合物的聚合物组分。在一些实施方案中,活化剂可以包括以下中的至少一种:铜盐、铁盐、铬-硫酸、过硫酸盐、亚氯酸钠和过氧化氢中或其混合物。

[0015] 在一些实施方案中,施加化学表面活化溶液包括将金属表面浸入包含化学表面活化溶液的浴中持续约10-60秒。在一些实施方案中,施加化学表面活化溶液包括将化学表面活化溶液喷洒到金属上。在一些实施方案中,在活化的表面上非击打式印刷抗蚀刻油墨包括喷墨印刷。

[0016] 详细描述

[0017] 在以下的详细描述中,大量具体的细节被陈述以便提供本发明的完全的理解。然而,本领域技术人员将理解,本发明可以在没有这些具体细节的情况下被实践。在其他例子中,熟知的方法、程序和组分未被详细地描述,以便不使本发明模糊。

[0018] 本发明的实施方案涉及例如在制造印刷电路板(PCB)期间通过非击打式印刷在金属层上形成或施加抗蚀刻掩模的方法。根据本发明的实施方案的在金属表面上施加抗蚀刻掩模的方法可以包括在金属表面的顶部上施加化学表面活化溶液以使金属表面化学地活化,接着从表面除去/洗去化学活化溶液并且在活化的表面的顶部上印刷(例如,喷墨印刷)抗蚀刻油墨。根据本发明的实施方案,抗蚀刻油墨的反应性组分与活化的表面经历化学反应以当击中表面时固定液体组合物的液滴。化学反应可能会在击中活化的表面时瞬间引起油墨液滴粘度的显著增加(例如,增加了一个或两个数量级)。

[0019] 在一些实施方案中,抗蚀刻油墨(油墨组分)中的反应性组分可以是抗蚀刻组分,并且在其他实施方案中,反应性组分可以不同于抗蚀刻组分。根据一些实施方案,抗蚀刻油墨的多于一种反应性组分可以与活化的表面上的组分经历化学反应。

[0020] 金属层可以是层压到绝缘非导电衬底上的铜层。为了便于解释,下面的描述涉及铜表面。应该认识到,其他金属表面例如铝表面、不锈钢表面、金表面以及其他同样适用于本发明的实施方案。

[0021] 参照图1,图1是根据本发明的一些实施方案的生产抗蚀刻掩模的方法的流程图。根据本发明的实施方案,如框110所示,该方法可以包括向金属表面上施加化学表面活化溶液,在该金属表面上将要印刷抗蚀刻图案。在一些实施方案中,化学表面活化溶液可以是或可以包括能够使表面化学地活化的任何蚀刻溶液。化学活化的表面可以被定义为在表面活化之前不会与抗蚀刻油墨材料反应,而在表面活化后发生反应以引起抗蚀刻油墨液滴的固定的表面。表面活化溶液可以包括例如铜盐、铁盐、铬-硫酸、过硫酸盐、亚氯酸钠和过氧化氢。在一些实施方案中,施加化学活化溶液可以包括将表面浸入包含化学表面活化溶液的浴中,将化学表面活化溶液喷洒在该表面上以及任何其他合适的方法。在一些实施方案中,该方法可以包括使金属表面经历化学活化溶液(例如,通过浸入、喷洒或类似的)持续预定

的时间量,例如持续10秒、20秒、30秒、60秒或者更多。

[0022] 如框115所示,在一些实施方案中,该方法可以任选地包括使用例如醇溶液除去化学表面活化溶液。例如,该方法可以包括使用乙醇从表面除去化学表面活化溶液的残余物。在一些实施方案中,可以使用除醇溶液之外的液体从表面除去化学活化溶液,醇溶液例如丙醇;异丙醇;丙酮。

[0023] 如框120所示,在一些实施方案中,该方法可以包括根据预定图案将抗蚀刻油墨非击打式印刷(例如,通过喷墨印刷)到活化的表面上以产生抗蚀刻掩模。抗蚀刻油墨可以包含抗蚀刻聚合物组分,该抗蚀刻聚合物组分与活化的表面经历化学反应以在击中活化的表面时固定抗蚀刻油墨的液滴。在一些实施方案中,与抗蚀刻组分不同的另一油墨组分与活化的表面经历化学反应,以在击中活化的表面时固定抗蚀刻油墨的液滴。

[0024] 抗蚀刻聚合物反应性组分的非限制性实例可以是丙烯酸酯、苯乙烯丙烯酸酯、磷酸酯和磺酸酯聚合物,获得从1000-17,000的分子量(Mw)。

[0025] 在一些实施方案中,抗蚀刻反应性聚合物组分可以是水溶性的并且可以包括反应性阴离子组分。阴离子抗蚀刻反应性组分的非限制性实例可以包括pH高于7.0的至少一种阴离子聚合物(以碱形式)。阴离子聚合物可以选自以其溶解的盐形式的丙烯酸树脂和苯乙烯-丙烯酸树脂,以其溶解的盐形式的磺酸树脂,例如钠、铵或胺中和的形式以及类似物。不希望受到任何特定理论机制的束缚,上述树脂可以与反应性(活化的)表面经历反应。例如,铜金属表面被活化以在铜的顶部上形成铜阳离子,并且当丙烯酸聚合物(存在于抗蚀刻油墨中)将击中表面时,阴离子丙烯酸酯可以与铜离子反应以在液滴中形成聚合物基质,这将显著增加液滴粘度。

[0026] 在一些实施方案中,与表面活化的组分经历化学反应以在击中活化的表面时固定抗蚀刻油墨的液滴的油墨组分可以不同于抗蚀刻组分。

[0027] 如框130所示,可以通过金属蚀刻(例如,酸性铜蚀刻)溶液来进一步蚀刻掩蔽的铜板,以除去金属层的暴露的、未掩蔽的部分。如框140所示,然后可以除去抗蚀刻掩模以暴露衬底,即绝缘板上的线图案。

实施例

[0028] 使用Epson Stylus 4900喷墨打印机,将示例性液体组合物(如本文所述的抗蚀刻油墨组合物)印刷在具有18微米的铜厚度的FR4覆铜板上。在一些测试中,首先通过施加化学表面活化溶液以使铜表面活化来使铜化学地活化。使用喷墨印刷技术将抗蚀刻油墨的液体组合物根据预定的图案选择性地印刷在活化的或未活化的铜表面的顶部上。在下面的描述中,%(w/w)是相对于组合物的重量的以重量百分比表示的物质浓度的量度。使用含有由Amza(PERMIX166)提供的强度42°波美的氯化铁蚀刻剂溶液的蚀刻剂浴将铜从未掩蔽的暴露区域蚀刻掉。蚀刻在由Walter Lemmen GMBH提供的Spray Developer S31中在35°C的温度进行3分钟。通过在25°C的温度将蚀刻的板浸入1%(w/w)的NaOH水溶液中,然后用水洗涤FR4铜板并且在25°C通过空气干燥来剥落抗蚀刻掩模。

[0029] 实施例1-将在室温为液体组合物形式的抗蚀刻油墨印刷在未处理(未活化)的FR4铜板的顶部上。液体组合物用10%丙二醇(作为保湿剂)和1%(w/w)2-氨基-2-甲基丙醇、0.3%(w/w)由BYK提供的BYK 348和2%(w/w)Bayscript BA青色制备。将这些材料溶于含有

24% Joncryl 8085 苯乙烯丙烯酸树脂溶液的水中。使用Epson Stylus 4900 喷墨打印机,将抗蚀刻组合物印刷在具有18微米的铜厚度的FR4覆铜板的顶部上,以产生抗蚀刻掩模。

[0030] 目视检查抗蚀刻掩模。如图2A可见,印刷图案表现出非常差的印刷品质,边缘定义极差,并且线条之间严重短路。

[0031] 实施例2-如实施例1中详述地制备液体组合物。通过将覆铜板浸渍(例如,浸入)0.5% (w/w) 的 CuCl_2 水溶液中持续30秒,然后用技术乙醇清洗铜板,使FR4覆铜板表面活化。

[0032] 使用Epson stylus 4900 喷墨打印机,将液体组合物印刷在经处理的铜板的顶部上,并且在80°C干燥以产生不溶性抗蚀刻掩模。如图2B可见,抗蚀刻图案表现出界限清楚的高打印品质以及低至50微米的细线宽度,包含锐利的边缘并且没有断线。如实施例1中详述地进行暴露的铜的蚀刻和抗蚀刻掩模的除去。板上的布线图案表现出具有低至50微米的宽度的界限清楚的细线,包含锐利的边缘且没有断线。

[0033] 实施例3-如实施例1中详述地制备液体组合物。通过将FR4覆铜板浸渍到含有20% (w/w) FeCl_3 水溶液的浴中持续10秒、随后用技术乙醇洗涤铜板,使铜表面活化。

[0034] 与实施例2类似,将液体组合物喷墨印刷在涂覆的铜板上,并且在80°C干燥以产生不溶性抗蚀刻掩模。抗蚀刻图案表现出界限清楚的高打印品质以及低至50微米的细线,包含锐利的边缘且没有断线。如实施例1中详述地进行暴露的铜的蚀刻和抗蚀刻掩模的除去。板上的布线图案表现出界限清楚的图案,其中细线具有低至30微米的宽度,锐利的边缘且没有断线。

[0035] 实施例4-如实施例1中详述地制备液体组合物。通过将FR4覆铜板浸渍到1% (w/w) 的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{S}_8$ 水溶液中持续30秒,然后用技术乙醇清洗铜板,使铜表面活化。

[0036] 使用Epson Stylus 4900 喷墨打印机,将抗蚀刻液体组合物印刷在经处理的铜板上,并且在80°C干燥以产生不溶性抗蚀刻掩模。抗蚀刻图案表现出界限清楚的高打印品质和低至50微米的细线,包含锐利的边缘且没有断线。未掩蔽的铜的蚀刻和抗蚀刻掩模的除去如实施例1中详述地进行。通过蚀刻和剥离工艺产生的布线图案表现出界限清楚的图案,其中细线具有低至30微米的宽度、锐利的边缘且没有断线。

[0037] 下表1根据本发明的一些实施方案列出了本发明的实施方案中使用的化学表面活化组分的一些非限制性实例,它们在表面活化溶液中的相对重量浓度以及建议的浸入时间。

[0038] 表1

活化剂	浓度 (w/w%)	浸入时间 (秒)
CuCl_2 (或任何二价铜盐)	0.5-1	30
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{S}_8$ (或任何过硫酸盐)	0.5-1	30
H_2O_2	10	30
FeCl_3	20	10
$\text{HCrO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$	5	30
NaClO_2	5	60

[0040] 下表2列出了抗蚀刻油墨的一些非限制性实例。

	抗蚀刻油墨	抗蚀刻组分	
[0041]	1	将 2%(w/w)的青色染料、10%丙二醇、1%(w/w) 2-氨基-2-甲基丙醇和 0.3%(w/w)的表面活性剂溶解于含有 24%苯乙烯丙烯酸树脂溶液的水中。	丙烯酸酯聚合物; Mw: 1000-17,000
	2	将 2%(w/w)的青色染料、10%丙二醇、1%(w/w) 2-氨基-2-甲基丙醇和 0.3%(w/w)的表面活性剂溶解于含有 24%磷酸酯树脂溶液的水中。	磷酸酯聚合物; Mw: 500-17,000
	3	将 2%(w/w)的青色染料、10%丙二醇、1%(w/w) 2-氨基-2-甲基丙醇和 0.3%	磺酸酯聚合物; Mw: 500-17,000
[0042]		(w/w)的表面活性剂溶解于含有 24%磺酸酯树脂溶液的水中。	

[0043] 尽管本发明的某些特征已经在本文中被图示且描述,但是许多修改、替换、变化和等同物现在将由本领域普通技术人员想到。因此,将被理解的是,所附权利要求意图覆盖全部这样的修改和变化,全部这样的修改和变化落在本发明的真实精神内。

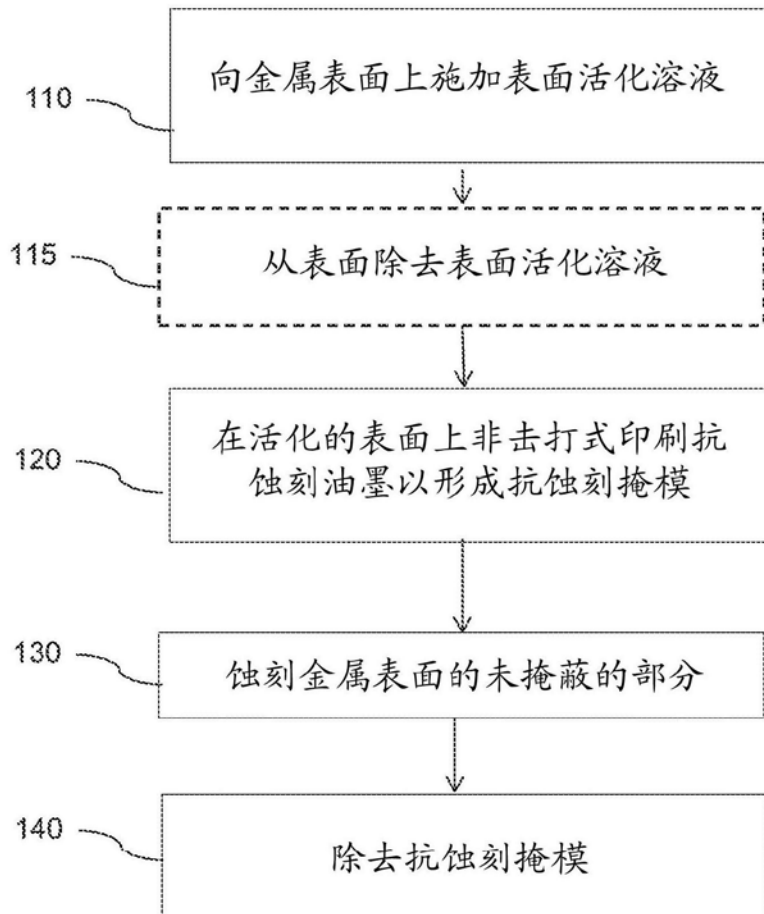


图1

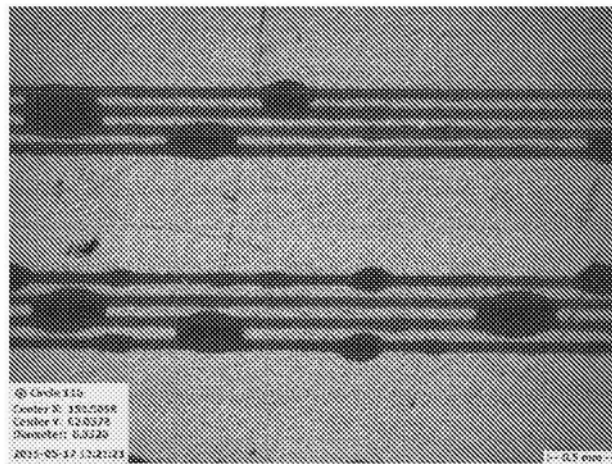


图2A现有技术

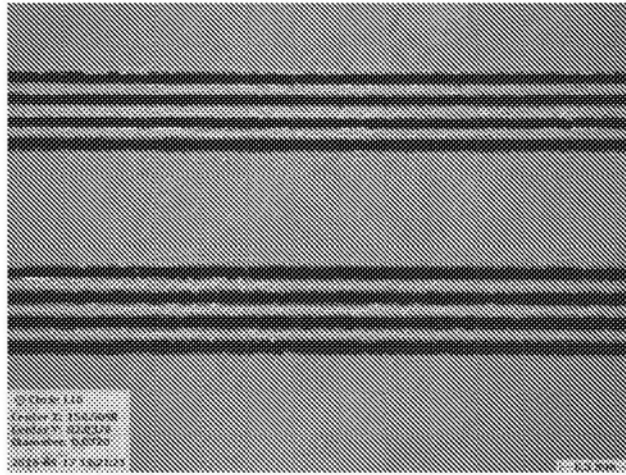


图2B