

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

B32B 15/08

H05K 1/05 H05K 1/09



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 97190378.6

[45] 授权公告日 2003 年 10 月 15 日

[11] 授权公告号 CN 1124203C

[22] 申请日 1997.4.14 [21] 申请号 97190378.6

[30] 优先权

[32] 1996.4.18 [33] US [31] 60/015,558

[32] 1996.5.30 [33] US [31] 60/018,697

[32] 1997.4.3 [33] US [31] 60/832,097

[86] 国际申请 PCT/US97/06144 1997.4.14

[87] 国际公布 WO97/38851 英 1997.10.23

[85] 进入国家阶段日期 1997.12.18

[71] 专利权人 加一特克公司

地址 美国俄亥俄州

[72] 发明人 N·E·贝尔克瑟尔

T·贝尔斯特雷瑟尔 S·K·赫安

M·K·普罗科 D·B·鲁瑟尔

[56] 参考文献

US4765860A 1988.08.23

US4869930A 1989.09.26

US5357005A 1994.10.18 C08F20/00

US5387495A 1995.02.07

US5461203A 1995.10.24

US5484517 1996.01.16 C25D5/00

审查员 张小凤

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 魏金玺 罗才希

权利要求书 4 页 说明书 14 页 附图 2 页

[54] 发明名称 无粘合剂柔韧层合制品及其制备方法

[57] 摘要

本发明涉及改进的无粘合剂柔韧层合制品，包括：具有等离子体处理表面的聚合物膜；粘附在该等离子体处理表面上的包含镍或镍合金的镍粘结层；以及粘附在该镍粘结层上的铜晶粒层。在一个实施方案中，在上述铜晶粒层上粘附有另一铜层。本发明还涉及制作上述无粘合剂柔韧层合制品的方法，该方法包括以下步骤：(A)使聚合物膜的至少一面与包含由无镀金属阴极产生的电离氧的等离子体接触，以形成等离子体处理表面；(B)在上述等离子体处理表面上沉积镍或镍合金粘结层；和(C)在上述镍粘结层上沉积铜晶粒层。该方法还包括任选步骤(D)在步骤(C)所得铜晶粒层上沉积另一铜层。

- 1.一种无粘合剂柔韧层合制品，该层合制品包括：
具有等离子体处理表面的聚合物薄膜，用于处理所述聚合物薄膜
5 的等离子体含有由无镀金属阴极产生的电离氧；
粘附在上述等离子体处理表面上的包含镍或镍合金的镍粘结层；
和
粘附在上述镍粘结层上的铜晶粒层。
- 2.权利要求1的层合制品，包括粘附在所述铜晶粒层上的另一铜层。
- 10 3.权利要求1的层合制品，其中该聚合物膜的一面具有等离子体处理表面和粘附在该等离子体处理表面上的镍粘结层和铜晶粒层。
- 4.权利要求1的层合制品，其中该聚合物膜的每一面都具有等离子体处理表面和粘附在该等离子体处理表面上的镍粘结层和铜晶粒层。
- 5.权利要求1的层合制品，其中该聚合物膜包含至少一种热固性树
15 脂、热塑性树脂、缩聚物、或两种或两种以上上述聚合物的混合物。
- 6.权利要求1的层合制品，其中该聚合物膜包含至少一种聚酯树脂、聚酰亚胺树脂、或上述两种聚合物的混合物。
- 7.权利要求1的层合制品，其中该聚合物膜包含至少一种聚酰亚胺树
20 脂。
- 8.权利要求1的层合制品，其中该聚合物膜为柔韧膜，其厚度至多为约5密耳。
- 9.权利要求1的层合制品，其中所述镍合金的合金金属成分选自
Cu、Cr、Fe、V、Ti、Al、Si、Pd、Ta、W、Zn、In、Sn、
25 Mn、Co、以及两种或两种以上上述金属的混合物。
- 10.权利要求1的层合制品，其中该镍粘结层的厚度为约30-500埃。
- 11.权利要求1的层合制品，其中该镍粘结层为连续层。
- 12.权利要求1的层合制品，其中该铜晶粒层的厚度为约200-约
20000埃。
- 30 13.权利要求2的层合制品，其中所述另一铜层的厚度至多可达约70微米。
- 14.权利要求1的层合制品，其中聚合物膜的一面具有等离子体处理

表面和粘附在该等离子体处理表面上的镍粘结层和铜晶粒层；在聚合物膜的另一面上粘附有粘合剂层。

15. 权利要求 1 的层合制品，其中该聚合物膜的一面具有等离子体处理表面和粘附在该等离子体处理表面上的镍粘结层和铜晶粒层；在聚合物膜的另一面上粘附有金属箔。

16. 一种无粘合剂柔韧层合制品，该层合制品包括：

具有等离子体处理表面的厚度至多约 5 密耳的柔韧聚酰亚胺膜，用于处理所述聚合物薄膜的等离子体含有由无镀金属阴极产生的电离氧；

- 10 粘附在上述等离子体处理表面上的包含镍或镍合金的镍粘结层，该镍粘结层的厚度为约 30 - 约 500 埃；

粘附在上述镍粘结层上的铜晶粒层，该铜晶粒层的厚度为约 200 - 约 20000 埃；和

- 15 粘附在上述铜晶粒层上的另一铜层，所述另一铜层的厚度至多可达约 70 μm 。

17. 一种制作无粘合剂柔韧层合制品的方法，该方法包括：

(A) 使聚合物膜的至少一面与包含由无镀金属阴极产生的电离氧的等离子体接触，以形成等离子体处理表面；

(B) 在上述等离子体处理表面上沉积镍或镍合金粘结层；和

- 20 (C) 在上述镍粘结层上沉积铜晶粒层。

18. 权利要求 17 的方法，包括下列附加步骤：

(D) 在步骤 (C) 所得铜晶粒层上沉积另一层铜。

19. 权利要求 17 的方法，其中聚合物膜包含至少一种热固性树脂、热塑性树脂、缩聚物、或两种或两种以上上述聚合物的混合物。

- 25 20. 权利要求 17 的方法，其中聚合物膜包含至少一种聚酯树脂、聚酰亚胺树脂、或上述两种聚合物的混合物。

21. 权利要求 17 的方法，其中该聚合物膜包含至少一种聚酯树脂。

22. 权利要求 17 的方法，其中该聚合物膜包含至少一种聚酰亚胺树脂。

- 30 23. 权利要求 17 的方法，其中该聚合物膜为柔韧膜，其厚度至多为约 5 密耳。

24. 权利要求 17 的方法，其中在步骤 (A) 中用来产生所说的等离子体的气体包括氧气或空气。

25.权利要求 17 的方法,其中在步骤(A)中用来产生所说的等离子体的气体包括氧气与选自氮、氩、氦、氨、一氧化二氮、二氧化碳、四氯化碳、以及两种或两种以上上述气体混合物的气体的混合物。

26.权利要求 17 的方法,其中在步骤(A)中采用的所述的阴极为
5 碳阴极。

27.权利要求 17 的方法,其中在步骤(A)中采用的压力为约 20 毫托 - 约 200 毫托。

28.权利要求 17 的方法,其中在步骤(A)中放电功率密度为约 0.1 - 约 8 W/cm²。

10 29.权利要求 17 的方法,其中在步骤(A)中向聚合物膜表面输入的总能量为约 0.02 - 约 150 J/cm²。

30.权利要求 17 的方法,其中在步骤(B)中采用镍合金,镍合金的合金金属成分选自 Cu、Cr、Fe、V、Ti、Al、Si、Pd、Ta、W、Zn、In、Sn、Mn、Co、或两种或两种以上上述金属的混合物。

15 31.权利要求 17 的方法,其中在步骤(B)中沉淀的镍粘结层的厚度为约 30 - 500 埃。

32.权利要求 17 的方法,其中在步骤(B)中沉积的镍粘结层采用蒸镀来沉积。

20 33.权利要求 17 的方法,其中在步骤(B)中沉积的镍粘结层采用热蒸发、电子束镀敷、电感镀敷、电阻镀敷、离子镀敷、喷镀、等离子体活化蒸发、反应蒸发、活化反应蒸发、或化学蒸镀来沉积。

34.权利要求 17 的方法,其中在步骤(B)中沉积的镍粘结层采用喷镀来沉积。

25 35.权利要求 17 的方法,其中在步骤(C)中沉积的铜晶粒层采用蒸镀来沉积。

36.权利要求 17 的方法,其中在步骤(C)中沉积的铜晶粒层采用热蒸发、电子束镀敷、电感镀敷、电阻镀敷、离子镀敷、喷镀、等离子体活化蒸发、反应蒸发、活化反应蒸发、或化学蒸镀来沉积。

30 37.权利要求 17 的方法,其中在步骤(C)中沉积的铜晶粒层采用喷镀来镀敷。

38.权利要求 17 的方法,其中在步骤(C)中沉积的铜晶粒层的厚度为约 200 - 约 20000 埃。

39.权利要求 18 的方法,其中在步骤(D)中沉积的另一铜层采用

电镀来沉积。

40.权利要求 18 的方法，其中在步骤 (D) 中沉积的另一铜层的厚度至多可达约 70 微米。

41.一种制作无粘合剂柔韧层合制品的方法，包括：

5 使聚酰亚胺膜的至少一面与包含由无镀金属阴极产生的电离氧的等离子体接触，以形成等离子体处理表面；

 在上述等离子体处理表面上沉积镍或镍合金粘结层；

 在上述镍粘结层上沉积铜晶粒层，所述铜晶粒层的厚度为约 200 - 约 20000 埃；和

10 在上述铜晶粒层上镀敷另一铜层，所述另一铜层的厚度至多可达约 70 μm 。

无粘合剂柔韧层合制品及其制作方法

技术领域

- 5 本发明涉及无粘合剂柔韧层合制品及制作该无粘合剂柔韧层合制品的方法。

发明背景

- 10 在电子工业中，柔韧层合制品用作制备各种柔韧的连接制品例如柔性电路板和柔性-硬性电路板的基本材料。柔性电路板和柔性-硬性电路板用在笔记本计算机、打印机、硬盘驱动器、以及许多医疗装置和消费品中。柔韧层合制品也用于某些先进领域，例如柔韧芯片和密纹电路板中。随着电子工业向着更薄、更轻、柔韧、和更多功能的制品发展，对柔韧层合制品的需求持续增加。

- 15 粘合剂基柔韧层合制品已经用于上述多种领域。但是，在层合制品中采用粘合剂层所带来的缺点阻碍了这类层合制品在许多先进或高性能柔性电路领域中的应用。多年来，人们一直设法去除粘合剂层，代之以无粘合剂制品。所作尝试包括以下方法：（1）在铜箔上铸塑聚酰亚胺，（2）高温层合带有聚酰亚胺基底的铜箔和聚酰亚胺粘合剂，和（3）随后通过电镀在聚酰亚胺膜上直接镀敷金属。

- 20 直接镀敷金属在上述方法中最有价值，因为该方法可在膜两面都镀敷和电镀金属，并具有全自动穿片（reel to reel）操作的优点。但是，采用这种技术制作的层合制品的工作性能未必总是完全适用。例如，这类层合制品通常缺乏一种或一种以上下列性质：（1）良好的初始粘结性，（2）经受热或化学作用后的良好的粘结性，（3）可蚀刻粘结层，
25 （4）良好的尺寸稳定性，和/或（5）均匀的粘结性。因此，需要改进的无粘合剂柔韧层合制品。

美国专利 4,863,808 公开了一种层合制品，它包括聚酰亚胺膜，在聚酰亚胺膜上蒸镀的金属铬层，以及在该铬层上电镀的铜层。

- 30 美国专利 5,112,462 公开了具有牢固粘接在膜层上的金属层的层状膜结构。该层合制品在膜和金属层之间含有金属氧化物附着结构，包括无规律分散的金属氧化物区域。该参考文献指出，这类层合制品可用来制作柔性印刷电路板。

美国专利 5,484,517 公开了在聚酰亚胺膜上形成多元素热传感膜元件的方法。该传感元件的形成是通过首先在去离子水和可生物降解洗涤剂的热溶液（即，至少 180 °F）中用超声波清洗，聚酰亚胺膜的一面。然后，在连续真空下，在蒸发镀镍的同时，通过用离子束枪进行离子轰击来清洗上述表面。停止离子束清洗，然后在不中止真空的情况下蒸发镀铜，至初始厚度为 1000 埃。随后撤除真空，电镀得到最终厚度的铜。然后采用常规照相平版印刷术和蚀刻技术在镍层和铜层中确定传感元件图形。

发明概述

10 本发明涉及改进的无粘合剂柔韧层合制品，包括：具有等离子体处理表面的聚合物膜；粘附在该等离子体处理表面上的包含镍或镍合金的镍粘结层；以及粘附在该镍粘结层上的铜晶粒层（copper seed coat layer）。在一个实施方案中，在上述铜晶粒层上粘附有另一铜层。本发明还涉及制作上述无粘合剂柔韧层合制品的方法，该方法包括以下步
15 骤：（A）使聚合物膜的至少一面与包含由无镀金属阴极产生的电离氧的等离子体接触，以形成等离子体处理表面；（B）在上述等离子体处理表面上沉积镍或镍合金粘结层；和（C）在上述镍粘结层上沉积铜晶粒层。该方法还包括任选步骤（D）在步骤（C）所得铜晶粒层上沉积另一铜层。

附图简述

20 图 1 图解说明本发明方法的一个实施方案，该方法为连续法，采用不相连的处理室进行本发明的各个步骤（A）、（B）和（C）。

图 2 图解说明本发明方法的另一个实施方案，该方法为不连续法，采用单一的真空室进行本发明的步骤（A）、（B）和（C）。

优选实施方案描述

25 本发明的无粘合剂柔韧层合制品由柔韧的聚合物膜组成。该聚合物膜由至少一种热固性树脂、热塑性树脂、聚酯树脂、聚酰亚胺树脂、缩聚物、或两种或两种以上上述化合物的混合物组成。膜的厚度至多为约 5 密耳，在一个实施方案中为约 0.5 - 约 5 密耳，在另一个实施方案中为约
30 0.5 - 约 3 密耳，在又一个实施方案中为约 0.5 密耳，在再一个实施方案中为约 0.8 密耳，在另又一个实施方案中为约 1 密耳，在再又一个实施方案中为约 2 密耳。膜的制作可使用或不使用填充物、玻璃布、非织造玻

璃、和/或其他纤维材料。聚合物膜可为单层膜或多层膜。

可用来制备聚合物膜的热固性树脂包括酚醛树脂、苯酚醛树脂、呋喃树脂、氨基-塑料树脂、醇酸树脂、烯丙树脂、环氧树脂、环氧预浸渍制品、聚氨酯树脂、热固性聚酯树脂、聚酰亚胺二-马来酰亚胺树脂、
5 聚马来酰亚胺-环氧树脂、聚马来酰亚胺-异氰酸酯树脂、硅氧烷树脂、氰酸酯树脂、氰酸酯-环氧树脂、氰酸酯-聚马来酰亚胺树脂、氰酸酯-环氧-聚马来酰亚胺树脂等等。

热塑性树脂包括聚 α -烯烃、聚乙烯、聚丙烯、聚4-甲基戊烯-1、
10 乙烯/乙烯系共聚物、乙烯乙酸乙烯酯共聚物、乙烯丙烯酸共聚物、甲基丙烯酸乙酯共聚物、丙烯酸乙酯甲酯共聚物等；热塑性丙烯聚合物，例如聚丙烯、乙烯-丙烯共聚物等；氯乙烯聚合物和共聚物；1, 1-二氯乙烯聚合物和共聚物；聚乙烯醇；由丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸酯、丙烯酰胺等制备的丙烯酸类聚合物；碳氟树脂，例如聚四氟乙烯、聚偏氟乙烯、和氟化乙烯丙烯树脂；苯乙烯树脂，例
15 如聚苯乙烯、聚 α -甲基苯乙烯、高耐冲聚苯乙烯、丙烯腈-丁苯聚合物等等。

聚酯树脂包括由二元脂族羧酸和芳香羧酸和二元醇或三元醇制备的聚酯树脂。它们包括聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯等。可采用的聚碳酸酯为来源于碳酸类（例如碳酸
20 氯）和二元酚（例如双酚A）的长链线性聚酯。

聚酰亚胺树脂特别适用。可制备这类树脂的反应包括使四元酸的二酸酐与芳香二胺接触，首先生成聚酰胺基酸，然后通过加热或催化剂将聚酰胺基酸转化为高分子量线性聚酰亚胺。

适用的缩聚物包括聚酰胺、聚醚酰亚胺、聚砜、聚醚砜、聚吡啶、
25 芳香聚砜、聚苯醚、和聚醚醚酮等。

特别适用的膜材料为聚酯膜材料，例如聚对苯二甲酸乙二醇酯和聚对苯二甲酸丁二醇酯、以及聚酰亚胺。这些膜材料由 duPont、Allied-Apical、Teijin、Kanega-fuchi 和 Ube Industries 出售，其商品名称为 Mylar[®]、Kapton[®]、Apical[®] 和 Upilex[®]。

30 聚合物膜的至少一面进行等离子体处理。用来处理聚合物膜表面的等离子体由使用无镀金属阴极产生的电离氧组成。等离子体对膜表面作用一段有效时间，而且作用强度足以对该表面进行化学改性、去除表面

杂质、和/或增强表面粗糙性。

上述经等离子体处理的表面上粘附有镍粘结层。镍粘结层由镍或镍基合金组成。合金金属成分选自 Cu、Cr、Fe、V、Ti、Al、Si、Pd、Ta、W、Zn、In、Sn、Mn、Co、以及两种或两种以上上述金属的混合物。优选的合金金属成分包括 Cu、Fe、V、Ti 和 Cr。镍粘结层的厚度为约 30 - 约 500 埃，在一个实施方案中为约 50 - 约 300 埃。在一个实施方案中，镍粘结层为连续层。

上述镍粘结层上粘附有铜晶粒层。铜晶粒层的厚度为约 200 - 约 20000 埃，在一个实施方案中为约 1200 - 约 5000 埃，在另一个实施方案中为约 1200 - 约 3000 埃，在又一个实施方案中为约 1500 - 约 2500 埃。

上述铜晶粒层上可粘附任选铜层。该任选铜层的厚度至多可达约 70 μm ，在一个实施方案中该铜层厚度为约 2 - 约 60 μm ，在另一个实施方案中为约 5 - 约 40 μm 。在一个实施方案中该铜层厚度为约 5 μm ，在另一个实施方案中为约 10 μm ，在又一个实施方案中为约 15 μm ，在再一个实施方案中为约 18 μm ，在另又一个实施方案中为约 35 μm 。

由等离子体处理的表面、镍粘结层、铜晶粒层和任选的附加铜层组成的本发明层合结构薄层可粘附于聚合物膜的一面或两面。若按照本发明只处理聚合物膜的一面，则另一面可不处理，或者可在该未处理表面上粘附一层粘合剂和/或一层金属箔。可采用的粘合剂的实例包括环氧类、聚酰亚胺类和丙烯酸类。这些粘合剂可单独使用，或可与酚醛树脂或聚乙烯丁基树脂混合使用。可采用的金属箔的实例包括铜箔。可利用常规技术将粘合剂层和/或金属箔层粘附到聚合物膜上。例如，可用粘合剂将金属箔粘附到聚合物膜上。粘合剂层和/或金属箔层可在本发明层合结构层的粘结之后粘附到聚合物膜上。

本发明方法的步骤 (A)、(B) 和 (C) 可采用单一处理室以连续方式进行，该处理室分成在最适合于各步骤的压力下工作的几个部分。该方法的步骤也可以采用各操作步骤 (A)、(B) 和 (C) 的不相连的处理室以连续方式进行。该方法的步骤 (A)、(B) 和 (C) 还可以分段连续的方式进行，采用单一处理室，并多次通过该处理室，从而保证各步骤进行。本发明方法的一个优点在于，可在任何该方法的步骤之间中止真空。

用来在本发明方法的步骤 (A) 中处理聚合物膜的等离子体是由使

用无镀金属阴极产生。术语“无镀金属阴极”是指在本发明方法的步骤（A）中，不会在聚合物膜表面沉积显著量的金属或金属氧化物的阴极。术语“显著量”是指由X-射线光电子能谱测量，其量不大于约0.1%（重量）。无镀金属阴极包括非金属阴极，例如碳阴极。在一个实施方案中，可采用某些金属阴极，例如由Al、Ti、V、以及两种或两种以上上述金属的混合物制成的阴极。优选碳阴极。可采用直流电或交流电，优选直流电。等离子气体可以是氧气、空气、或含有氧与一种或一种以上第二种气体（例如N₂、Ar、Kr、NH₃、N₂O、CF₄、CO₂、或一种或一种以上稀有气体）的气态混合物，其中氧浓度至高达约100%，在一个实施方案中为约15% - 约100%。在一个实施方案中，等离子气体为氧气或空气。等离子室内的压力通常为约10 - 约500毫托，在一个实施方案中为约20毫托 - 约200毫托，在另一个实施方案中为约30毫托 - 约150毫托，在又一个实施方案中为约40毫托 - 约100毫托。放电功率密度为约0.1 - 约8 W/cm²，在一个实施方案中为约0.17 - 约6.2 W/cm²，在另一个实施方案中为约0.34 - 约2.41 W/cm²。向聚合物膜表面输送的总能量为约0.02 - 约150 J/cm²，在一个实施方案中为约0.05 - 约113 J/cm²，在另一个实施方案中为约0.4 - 约11.3 J/cm²。在本发明方法中，聚合物膜可进行一次或一次以上等离子体处理步骤。

沉积步骤（B）和（C）可采用本领域熟练人员熟知的任何蒸镀技术进行，这类技术包括物理蒸镀（PVD）和化学蒸镀（CVD），物理蒸镀包括喷镀、热蒸发、电子束镀敷（electron beam deposition）、电感镀敷（inductive deposition）、电阻镀敷、离子镀敷、等离子体活化蒸发、反应蒸发、或活化反应蒸发。物理蒸镀在文献中也叫做真空金属镀敷或蒸镀。在热蒸镀工艺中，在高真空（例如，基础压力小于约1毫托，和一个实施方案中基础压力为约0.001毫托）中加热将要使之沉积的金属材料，从而使该金属材料蒸发或升华，并向基底扩散。与化学蒸镀相反物理蒸镀基本上仅涉及用物理方法转移将要使之沉积的材料，而在化学蒸镀中，材料的转移由被温度或将要沉积的材料与周围气体环境之间的浓度梯度引发的化学反应来进行。可用于蒸镀包括金属在内的各种材料的蒸镀原理和方法在蒸法镀敷（Vapor Deposition） [C.F.鲍威尔（C.F.Powell）等人编辑，John Wiley & Sons, Inc., 纽约,1966]中进行描述,在此引入该文献，以参考其中描述的PVD方法。

化学蒸镀的实施通常通过蒸发金属卤化物,并在基底表面分解该蒸气或使该蒸气反应,从而在基底表面产生作为镀层的不挥发金属。蒸镀中的化学反应可通过热沉积或热解、氢的还原、金属蒸气的还原、与基底的反应、以及化学转移反应等来进行。这类方法在蒸法镀敷 (Vapor
5 Deposition) [C.F.鲍威尔、 J.H.奥克斯利和 J.M.布洛克, Jr. (C.F.Powell、 J.H.Oxley 和 J.M.Bloker, Jr.) 编辑, J. Wiley & Sons, Inc., 纽约, 1966] 第 9 章中详尽描述, 引入该章节, 以参考其中描述的 CVD 方法。

喷镀是本发明方法的两个步骤 (B) 和 (C) 都适用的蒸镀技术。该技术涉及由触击阴极靶的高能离子引发的材料转移现象, 导致构成阴
10 极靶的材料通过动量转移机制转为气态, 随后转换到不同的表面。待镀敷基底靠近阴极放置。阴极靶由形成镀层的物质制成。因此, 在步骤 (B) 中, 阴极靶由镍或镍合金制成, 待镀敷基底为等离子体处理的膜。在步骤 (C) 中, 阴极靶由铜制成, 待镀敷基底为镀镍的等离子体处理膜。在阴极上加以高负电压, 并将它置于低压惰性气氛中。在高电压作
15 用下, 气体离子向着阴极靶表面加速运动, 其中离子动量转移给阴极靶表面的原子, 从而使这些原子从阴极靶表面射出, 并接触和粘附到邻近的基底上。对步骤 (B) 和 (C) 均适用的惰性气体包括氦、氖、氩、氪和氙等。

在步骤 (B) 中沉积的金属为 Ni 或 Ni 基合金。适用的合金金属成分包括 Cu、 Cr、 Fe、 V、 Ti、 Al、 Si、 Pd、 Ta、 W、 Zr、 In、
20 Sn、 Mn、 Co、 以及两种或两种以上上述金属的混合物。优选的合金金属成分包括 Cu、 Fe、 Cr 和 V。市场上可购得的特别适用的 Ni 合金包括蒙乃尔合金 (Monel) (约 67 % Ni, 30 % Cu)、铬镍铁合金 (Inconel) (约 76 % Ni, 16 % Cr, 8 % Fe)、镍 “ A ” (Nickel
25 “ A ”) (约 99.4 % Ni + Co)、镍 “ D ” (Nickel “ D ”) (约 95 % Ni, 4.5 % Mn)、杜拉镍合金 (Duranickel) (约 94 % Ni, 4.5 % Al)、铸镍 (Cast Nickel) (约 97 % Ni, 1.5 % Si)、 “ K ” 蒙乃尔合金 (“ K ” Monel) (约 66 % Ni, 29 % Cu, 3 % Al)、蒙乃尔合金 (铸造) [Monel (cast)] (约 63 % Ni, 30 % Cu, 1.5 % Si)、 “ H ” 蒙乃尔合金 (铸
30 造) [“ H ” Monel (cast)] (约 63 % Ni, 30 % Cu, 3 % Si)、 “ S ” 蒙乃尔合金 (铸造) [“ S ” Monel (cast)] (约 63 % Ni, 30 % Cu, 4 % Si)、铬镍铁合金 (铸造) [Inconel (cast)] (约 72 % Ni, 16 %

Cr, 8 % Fe, 2 % Si)、尼沃内耳耐蚀合金 (Ni - o - nel) (约 42 % Ni, 30 % Fe, 22 % Cr, 3 % Mo, 2 % Cu, 1 % Ti)、耐盐酸镍基合金 B (Hastelloy Alloy B) (约 62 % Ni, 28 % Mo, 5 % Fe)、耐盐酸镍基合金 C (Hastelloy Alloy C) (约 54 % Ni, 17 % Mo, 15 % Cr, 5 % Fe, 4 % W)、耐盐酸镍基合金 D (Hastelloy Alloy D) (约 85 % Ni, 10 % Si, 3 % Cu)、耐盐酸镍基合金 F (Hastelloy Alloy F) (约 47 % Ni, 22 % Cr, 7 % Mo, 17 % Fe)、耐盐酸镍基合金 N (Hastelloy Alloy N) (约 70 % Ni, 17 % Mo, 7 % Cr, 5 % Fe)、耐盐酸镍基合金 W (Hastelloy Alloy W) (约 62 % Ni, 24.5 % Mo, 5 % Cr, 5.5 % Fe)、耐盐酸镍基合金 X (Hastelloy Alloy X) (约 47 % Ni, 22 % Cr, 9 % Mo, 18 % Fe)、镍铬合金 B (Inconel B) (约 50 % Ni, 28 % Cr, 8.5 % Mo, 5.5 % Cu)、镍铬合金 G (Inconel G) (约 56 % Ni, 22.5 % Cr, 6.5 % Mo, 6.5 % Cu)、镍铬合金 R (Inconel R) (约 68 % Ni, 21 % Cr, 5 % Mo, 3 % Cu)、镍铬合金 98 (Inconel 98) (约 55 % Ni, 28 % Cr, 8.5 % Mo, 5.5 % Cu)、(约 80 % Ni, 20 % Cr)、(约 60 % Ni, 24 % Fe, 16 % Cr)、(约 35 % Ni, 45 % Fe, 20 % Cr)、(约 45 % Ni, 55 % Cu) 等等。压力为约 1.5 - 约 15 毫托, 在一个实施方案中为约 2.5 - 约 10 毫托。在步骤 (B) 中沉积的粘结层的厚度为约 30 - 约 500 埃, 在一个实施方案中为约 50 - 约 300 埃。

在步骤 (C) 中沉积的金属为铜。压力为约 1.5 - 15 毫托, 在一个实施方案中为约 2.5 - 约 10 毫托。在步骤 (C) 中沉积的铜晶粒层的厚度为约 200 - 约 20000 埃, 在一个实施方案中为约 1200 - 约 5000 埃, 在另一个实施方案中为约 1200 - 约 3000 埃, 在又一个实施方案中为约 1500 - 约 2500 埃。

按照本发明方法的步骤 (A)、(B) 和 (C) 制作的层合制品本身即是实用制品, 而且还特别适合于按照本发明方法的步骤 (D) 进行处理。步骤 (D) 包括沉积在步骤 (C) 中沉积的铜晶粒层上随后沉积另一层铜。在步骤 (D) 中沉积的铜层可采用包括电镀、无电镀和蒸镀的各种已知技术形成。在步骤 (D) 中沉积的铜层的厚度通常至多可达约 70 μm , 在一个实施方案中为约 2 - 约 60 μm , 在另一个实施方案中为约 5 - 约 40 μm 。在一个实施方案中该铜层厚度为约 5 μm , 在另一

个实施方案中为约 10 μm ，在又一个实施方案中为约 15 μm ，在再一个实施方案中为约 18 μm ，在另又一个实施方案中为约 35 μm 。

5 电镀就是在电极表面镀敷金属电镀层，形成金属沉积物。进行处理的电极表面由电镀溶液或电镀浴中的阴极构成。这种电镀浴一般为水溶液，电流穿过金属盐溶液流动，从其中还原出金属。在导电的电极上进行金属电镀时，电极或基底往往需用酸清洗、浸泡和冲洗，或者需经其他预处理或基底预加工。在实施电镀过程中，基底浸没在溶液中，必要的电流通常从金属阳极流向基底阴极。上述溶液常常是搅动的，用众所周知的方法严格控制温度、电流、金属浓度和其他变量。

10 也可采用无电镀形成铜层，无电镀是由金属盐溶液中的金属与化学还原剂之间的相互反应控制的连续膜的自催化沉积。无电镀在导电和不导电的表面上均可产生金属、合金、金属化合物和金属组合物的膜。无电镀溶液含有金属盐、还原剂、pH 调节剂或缓冲剂、配位剂、以及一种或一种以上用来控制溶液稳定性、膜性质和沉积速度等的添加剂。无电
15 镀的优点是，可以在不导电或导电性很差的表面上镀敷金属。

上文就步骤 (B) 和 (C) 讨论的两种蒸镀技术 PVD 和 CVD 也可用于本发明方法的步骤 (D)，不同的是，如上所述，在步骤 (D) 中沉积的铜层的厚度至多可达约 70 μm 。

一旦制成在本发明方法步骤 (D) 中形成的铜层，即可通过形成电
20 路图来制备印刷线路板。可采用蚀刻法形成电路图，其中防蚀涂层和蚀刻液浴槽用于选择性去除铜，从而留下电路图。这类技术为本领域中众所周知。

现在参看图 1 公开的图解说明实施方案，本发明方法以连续方式进行，使用本发明的各个步骤的不相连的处理室进行。该装置包括滚筒 10、
25 等离子体处理室 12、喷镀室 14 和 16、以及位于真空室（未显示）中的导轮 18 和 20。待处理的聚合物膜材料 22 由接取卷轴（未显示）送进，绕过导轮 18，到顺时针方向旋转的滚筒 10 上。聚合物膜 22 穿过室 12、14 和 16，在其中按照本发明步骤 (A)、(B) 和 (C) 进行处理，然后，经过处理的膜 24 绕过导轮 20 送到导出卷轴（未显示）。在室 12、
30 14 和 16 中的操作条件如上所述，以分别进行本发明方法的步骤 (A)、(B) 和 (C)。

参看图 2，在本实施方案中采用的装置包括真空室 30、旋转滚筒 32、

卷轴 34 和 36、导辊 38、40、42、44、46 和 48、喷镀阴极 50 和等离子体处理阴极 52。真空室 30 呈圆柱形，制成能够耐受极低压力（例如，本发明方法通常采用低至约 10^{-6} 毫托的基础压力）。在一个实施方案中，机械泵和扩散泵用来实施所需抽真空。滚筒 32 可以任意速度旋转，
5 在一个实施方案中，该滚筒适合于以约 0.1 - 200 英尺/分钟的速度运转。滚筒 32 的温度用温度控制装置（未显示）控制。所需滚筒温度取决于所用装置、沉积速度和线速度。滚筒温度通常保持在约 -30°C - 约 200°C ，在一个实施方案中保持在约 0°C - 约 100°C 。最佳滚筒温度可由本领域熟练人员容易地确定。喷镀阴极 50 和等离子体处理阴极 52 安装在它们各自不相连的护罩装置内或小室内，使用时，这些护罩装置延伸到几乎
10 触及滚筒 32（或缠绕在滚筒 32 上的聚合物膜 58）的位置。

在上述装置运转中，将真空室抽真空至基础压力，基础压力通常为约 10^{-6} 毫托 - 约 475 毫托，在一个实施方案中为约 10^{-6} 毫托 - 约 250 毫托，在另一个实施方案中为约 10^{-5} 毫托 - 约 100 毫托，在又一个实施方案中为约 10^{-4} 毫托 - 约 1 毫托，在再一个实施方案中为约 10^{-4} 毫托
15 - 约 0.1 毫托，在另又一个实施方案中为约 0.01 毫托。通过使等离子气体流入等离子体处理阴极 52 的小室，进行本发明方法的步骤（A）：待处理的聚合物膜材料 58 由卷轴 34 送进，绕过导辊 38、40 和 42，环绕旋转滚筒 32 经过等离子体处理阴极 52，然后绕过导辊 44、46 和 48 缠绕在卷轴 36 上。在上述条件下，利用等离子体处理阴极 52 进行等离子
20 体处理步骤（A），结果，缠绕在卷轴 36 上的聚合物膜 58 即是经过等离子体处理的聚合物膜。在步骤（B）中，经等离子体处理的聚合物膜沿相反方向由卷轴 36 送进，绕过导辊 48、46 和 44，环绕滚筒 32 经过喷镀阴极 50，然后绕过导辊 42、40 和 38 送到卷轴 34 上。喷镀阴极 50
25 上的靶为镍或镍合金靶。惰性气体流入喷镀阴极 50 的小室中，喷镀阴极 50 用于在等离子体处理的聚合物膜 58 经过该喷镀阴极时，在聚合物膜 58 的等离子体处理表面上镀镍或镍合金粘结层。然后，将喷镀阴极 50 上的镍或镍合金靶换成铜靶。在步骤（C）中，经过等离子体处理，并具有镀敷在等离子体处理表面上的镍或镍合金粘结层的聚合物膜 58 从
30 卷轴 34 送进，绕过导辊 38、40 和 42，环绕滚筒 32 经过喷镀阴极 50，然后绕过导辊 44、46 和 48 缠绕在卷轴 36 上。喷镀阴极 50 在上述条件下工作，当聚合物膜 58 经过喷镀阴极 50 时，在镍或镍合金粘结层上镀

铜晶粒层。

提供下列实施例以进一步说明本发明。

实施例 1

将聚酰亚胺膜置于图 2 描述类型的装置中。该聚酰亚胺膜为厚度 1
5 密耳的 Upilex-S (Ube Industries 公司产品, 名为聚酰亚胺膜)。真空室
中的压力降低至 0.01 毫托。其后工序如下: (A) 膜的一面用电离氧进
行等离子体处理; (B) 在上述等离子体处理的表面上喷镀镍合金, 形
成镍粘结层; 和 (C) 在上述镍粘结层上喷镀铜晶粒层。在步骤 (A)
中, 等离子体由直流电、氧气和作为阴极的碳棒产生。压力为 60 毫托,
10 放电功率密度为 0.72 W/cm^2 , 总能量输入为 1.7 J/cm^2 。在步骤 (B) 和
(C) 中, 阴极为直流磁控管喷镀阴极。在步骤 (B) 中, 镍合金为蒙
乃尔合金 (Monel), 压力为 3.5 毫托, 惰性气体为氩。镍合金粘结层
的厚度为 140 埃。在步骤 (C) 中, 压力为 3.5 毫托, 惰性气体为氩。
15 喷镀的铜晶粒层的厚度为 2000 埃。然后, 在铜晶粒层上电镀厚度为 $35 \mu\text{m}$
的铜层。采用工业过程控制 - 技术手册 - 650 (IPC-TM-650) 测试方法
2.4.9 中方法 B 测定, 所得层合制品的标准 90° 撕裂强度为 5.5 磅/英寸宽
度。

实施例 2

重复实施例 1 的方法, 不同的是, 在步骤 (B) 中镍合金为铬镍铁
20 合金 (Inconel)。压力为 3.5 毫托氩。镍合金粘结层的厚度为 169 埃。
所得层合制品的标准 90° 撕裂强度为 5.7 磅/英寸宽度。

实施例 3

重复实施例 1 的方法, 不同的是, 在步骤 (D) 中, 在喷镀的铜晶
粒层上电镀厚度为 $18 \mu\text{m}$ 的铜层。所得层合制品样品在室温下与化学品
25 接触, 然后采用 IPC-TM650 试验方法 2.3.2 中方法 A 测定其粘结性, 结
果如下:

样品	化学品*	撕裂强度 (磅/英寸)**	耐化学性 (%)***
1	无	3.0	
2	异丙醇	3.0	100
3	甲苯	3.0	100
5	4 甲基乙基酮	3.0	100
5	氯化物溶剂	3.0	91
6	2N HCl	3.0	91
7	2N NaOH	2.7	90
8	1)二氯甲烷****	2.7	90
10	2)2N NaOH		
	3)2N H ₂ SO ₄		

*样品于室温下浸没 1 分钟。

**撕裂强度为采用 IPC-TM-650 试验方法 2.4.9 中方法 B 测定的 90°

15 撕裂强度

(磅/英寸样品宽度)。

***耐化学性采用 IPC-TM-650 试验方法 2.3.2 测定。

****8 号样品在所示各化学品中顺次各浸泡 1 分钟。

20

实施例 4

重复实施例 1 的方法，不同的是，喷镀的铜层厚度作如下改变。各样品的撕裂强度也表示如下。

	<u>样品</u>	<u>厚度 (埃)</u>	<u>撕裂强度 (磅/英寸)</u>
25	1	2000	6.6
	2	2000	6.5
	3	2000	6.2
	4	2000	6.7
	5	2000	6.5
	6	2000	6.9
30	7	1500	6.5
	8	2500	6.5

实施例 5

重复实施例 1 的方法，不同的是，聚酰亚胺膜材料为厚度 2 密耳的 Kapton-E（DuPont 产品，名为聚酰亚胺膜）。在步骤（A）中，功率密度和能量密度作如下改变。各样品的撕裂强度也表示如下。

5	样品	功率密度 (W/cm ²)	能量密度 (J/cm ²)	撕裂强度 (磅/英寸)
	1	0.73	3.42	7.9
	2	0.73	1.28	8.5
	3	0.73	1.71	8.0
	4	0.73	1.71	7.9
10	5	0.94	2.20	8.1
	6	1.09	2.55	9.0
	7	1.23	2.88	8.4
	8	1.47	3.44	9.6

15

实施例 6

重复实施例 1 的方法，不同的是，如下所示，几个样品的聚酰亚胺膜材料为厚度 1 密耳的 Upilex-S。另外，步骤（A）中的功率密度为 0.73 W/cm²。各样品中蒙乃尔合金（Monel）粘结层的厚度为 140 埃，喷镀的铜层的厚度为 2000 埃。如下所示，在步骤（D）中电镀的铜层的厚度为 18 μm 或 35 μm。初始撕裂强度、焊剂浸泡后的撕裂强度和热循环后的撕裂强度表示如下。

	样品	膜	电镀厚度 (μm)	初始 撕裂强度 (磅/英寸)	焊剂浸泡后* 撕裂强度 (磅/英寸)	热循环后** 撕裂强度 (磅/英寸)
25	1	Upilex-S	18	4.3	4.5	4.4
	2	Upilex-S	18	4.1	4.0	3.8
	3	Upilex-S	35	6.3	3.7	5.2

*采用 IPC-TM-650 试验方法 2.4.9 中方法 D 在焊剂浸泡后的撕裂。

30 **采用 IPC-TM-650 试验方法 2.4.9 中方法 F 在热循环后的撕裂。

实施例 7

重复实施例 1 的方法，不同的是，聚酰亚胺膜材料为厚度 2 密耳的 Kapton-E（DuPont 产品，名为聚酰亚胺膜）。另外，步骤（A）中的功率密度为 0.73 W/cm²，能量密度为 1.71 J/cm²。所得层合制品的初始撕裂强度采用 IPC-TM-650 试验方法 2.4.9 中方法 A 测定为 8.3 磅/英寸，采用 IPC-TM-650 试验方法 2.4.9 中方法 B 测定为 7.6 磅/英寸。采用 IPC-TM-650 试验方法 2.4.9 中方法 D 测定焊剂浸泡后的撕裂强度为 6.8 磅/英寸。采用 IPC-TM-650 试验方法 2.4.9 中方法 F 测定热循环后的撕裂强度为 6.8 磅/英寸。所得层合制品样品与化学品接触，然后按照 IPC-TM-650 试验方法 2.3.2 中方法 A 测定其粘结性，结果如下：

样品	化学品 [*]	撕裂强度（磅/英寸） ^{**}	耐化学性（%） ^{***}
1	无	8.7	—
2	异丙醇	8.7	100
3	甲苯	8.7	100
4	甲基乙基酮	8.7	100
5	氯化物溶剂	8.3	95
6	2N HCl	8.3	95
7	2N NaOH	8.3	95
8	1)二氯甲烷 ^{****}	8.0	92
	2)2N NaOH		
	3)2N H ₂ SO ₄		

^{*}样品于室温下浸没 1 分钟。
^{**}撕裂强度为采用 IPC-TM-650 试验方法 2.4.9 中方法 B 测定的 90° 撕裂强度（磅/英寸样品宽度）。
^{***}耐化学性采用 IPC-TM-650 试验方法 2.3.2 测定。
^{****}8 号样品在所示各化学品中顺次各浸泡 1 分钟。

所得层合制品样品按照 IPC-TM-650 试验方法 2.2.4 中方法 B 和方法 C 试验尺寸稳定性。尺寸变化绝对值采用方法 B 试验 ≤ 0.04 %，采用方法 C 试验 ≤ 0.03 %。

本发明柔韧层合制品具有许多超过现有技术的优点。这些优点包括良好的初始粘结性、经受热或化学品作用后的良好的粘结性、可蚀刻粘结层、良好的尺寸稳定性、以及均匀的粘结性。另外，本发明方法由于可在连续或分段连续的基础上进行，并可在方法各步骤之间中止真空而非常有利。本发明方法还提供了在膜两面镀敷金属，以及全自动穿片操作的可能性。

虽然已经就本发明的优选实施方案说明了本发明，但是应该明白，这些优选实施方案的各种改变对阅读本说明书的本领域熟练人员将是很显而易见的。因此应该了解，在此公开的本发明旨在包括属于所附权利要求范围内的那些改变。

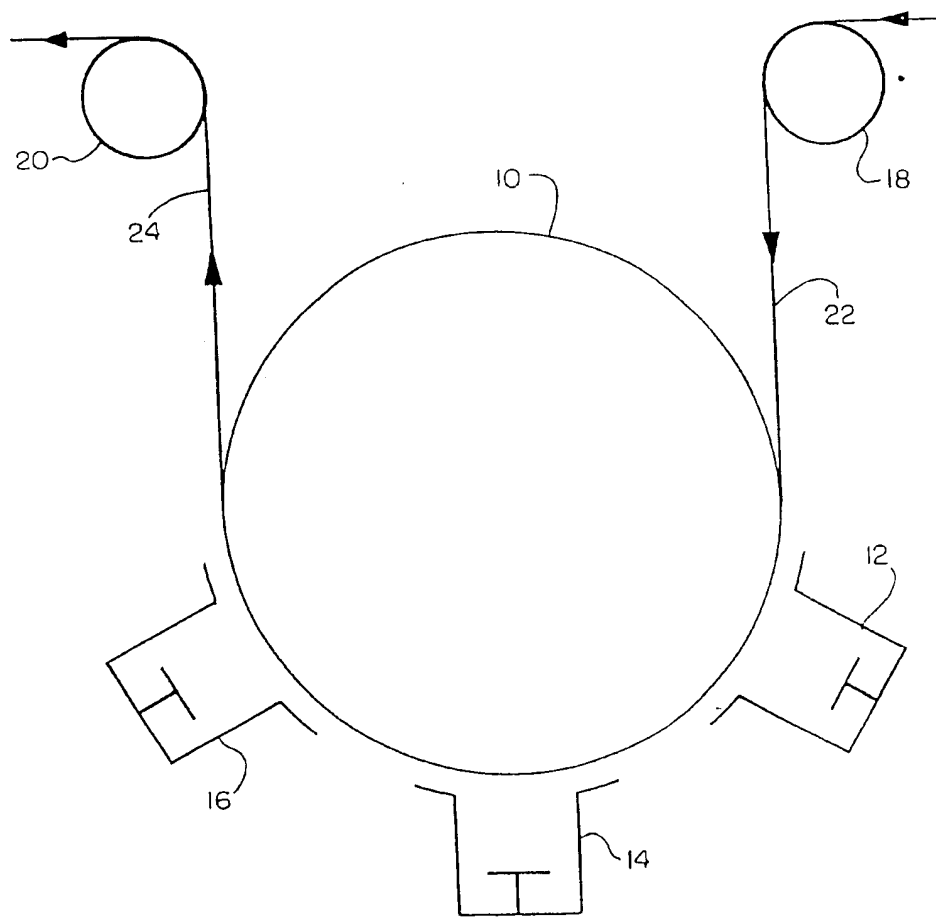


图 1

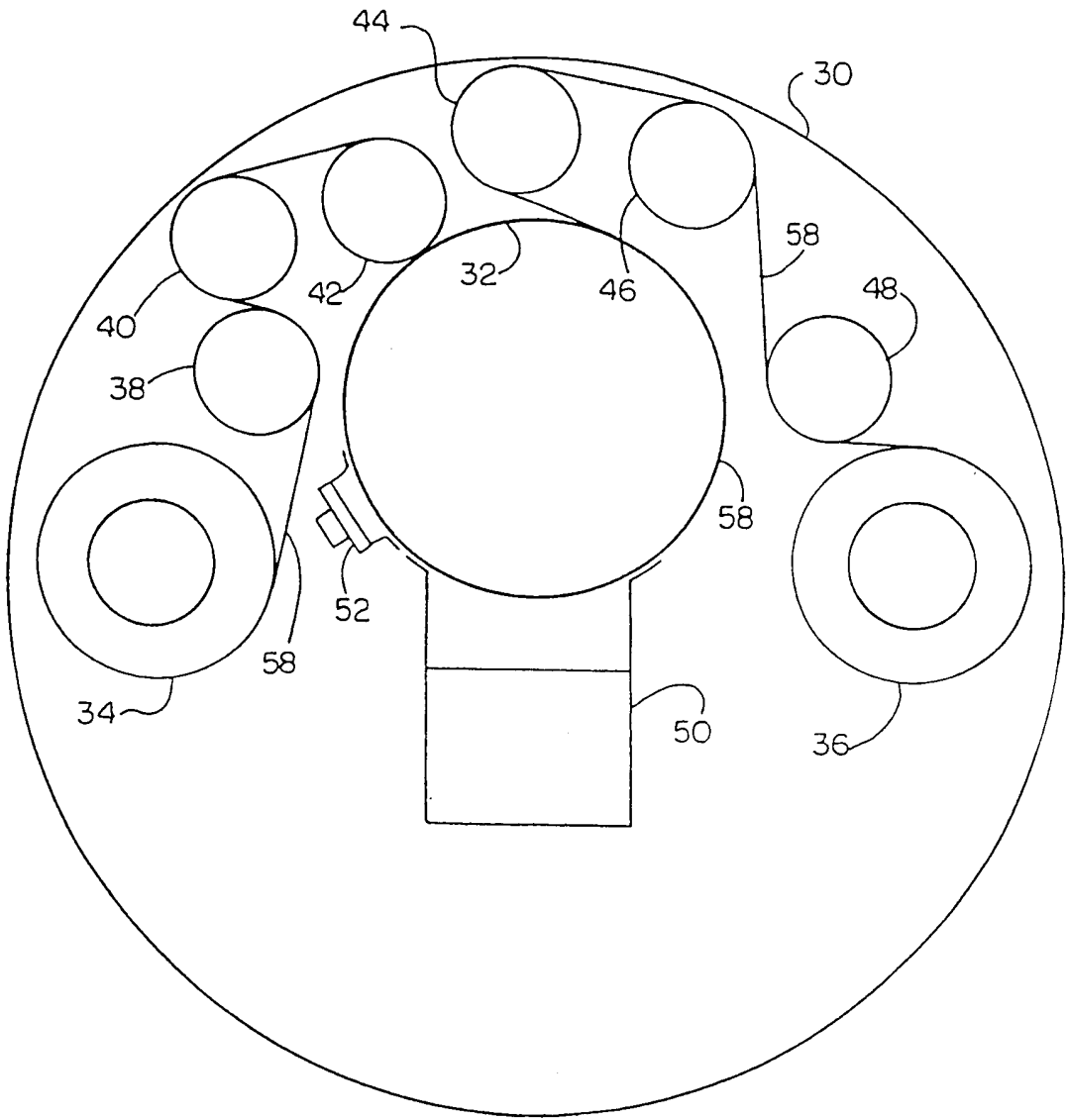


图 2