



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101695215 B

(45) 授权公告日 2012. 03. 07

(21) 申请号 200910173270. 1

(22) 申请日 2002. 08. 30

(30) 优先权数据

09/948, 166 2001. 09. 06 US

(62) 分案原申请数据

02817375. 9 2002. 08. 30

(73) 专利权人 GBC 金属有限责任公司

地址 美国特拉华州

(72) 发明人 S·F·陈 W·L·布伦尼曼

A·瓦克 N·尤克万

(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 李帆

(51) Int. Cl.

H05K 1/02 (2006. 01)

H05K 3/38 (2006. 01)

C25D 5/10 (2006. 01)

B32B 7/06 (2006. 01)

B32B 15/20 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 6270889 B1, 2001. 08. 07,

CN 1244460 A, 2000. 02. 16,

CN 1230872 A, 1999. 10. 06,

审查员 刘斌

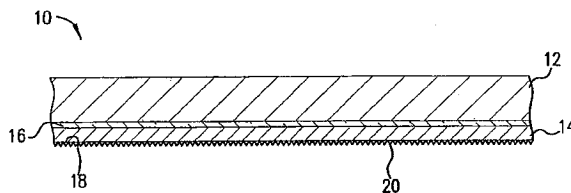
权利要求书 2 页 说明书 15 页 附图 8 页

(54) 发明名称

具有低断面的结合增强的铜箔

(57) 摘要

一种包含托片 (12) 的复合材料 (10), 该托片 (12) 包含具有基本一致粗糙度的第一面, 电解沉积铜箔层 (14), 该铜箔层具有相反的第一和第二面且具有 0.1 微米至 15 微米的厚度。整个铜箔层 (14) 是从含铜的碱性电解液沉积的, 在托片 (12) 的第一面和铜箔层 (14) 的第二面之间安置分离层 (16) 且与两个面都接触, 该分离层可以有效促进铜箔层 (14) 和托片 (12) 分离。



1. 一种复合材料 (10), 其特征在于:
托片 (12), 所述托片 (12) 包含第一面, 所述第一面具有基本均匀的粗糙度;
具有相反的第一面和第二面且具有 0.1 微米至 15 微米厚度的电解沉积铜箔层 (14), 且所述整个铜箔层 (14) 的厚度已从含铜的碱性电解液中沉积;
能有效吸收光能的深色层 (13), 所述深色层 (13) 具有相反的第一和第二面, 所述深色层 (13) 的所述第一面与所述铜箔层 (14) 的所述第二面接触; 和
可有效促进所述托片 (12) 从所述深色层 (13) 上分离的分离层 (16), 所述分离层位于所述托片 (12) 的所述第一面和所述深色层 (13) 的所述第二面之间且与所述两个面都接触, 且该分离层可有效的将所述托片 (12) 的所述第一面的表面特征传递至所述深色层 (13) 的所述第二面, 所述分离层包括一种金属和一种非金属的混合物以及可选的金属层, 其中金属选自镍、铬、钛、铜、锰、铁、钴、钨、钼和钽, 非金属选自这些金属的氧化物、氢氧化物、磷酸盐和铬酸盐, 所述分离层足以需要至少 0.36kg/m 但不大于 35.72kg/m 的力以进行上述分离。
2. 权利要求 1 的复合材料 (10), 其特征在于所述基本均匀的粗糙度由对所述托片 (12) 的所述第一面进行粗轧产生。
3. 权利要求 1 的复合材料 (10), 其特征在于所述基本均匀的粗糙度由对所述托片 (12) 的所述第一面的微腐蚀产生。
4. 权利要求 1 的复合材料 (10), 其特征在于所述基本均匀的粗糙度由对所述托片 (12) 的所述第一面的喷砂产生。
5. 权利要求 1 的复合材料 (10), 其特征在于所述基本均匀的粗糙度由对所述托片 (12) 的所述第一面的结节镀覆产生。
6. 权利要求 1 的复合材料 (10), 其特征在于所述深色层 (13) 具有 0.05 至 0.5 微米的厚度。
7. 权利要求 6 的复合材料 (10), 其特征在于所述深色层 (13) 具有 0.2 微米的厚度。
8. 权利要求 1 的复合材料 (10), 其特征在于所述深色层 (13) 由选自铜, 镍, 锡, 锰, 铁, 以及铜-镍合金的材料组成。
9. 权利要求 1 的复合材料 (10), 其特征在于所述分离层的厚度为 0.001 微米至 0.05 微米。
10. 一种复合材料, 其特征在于
托片, 所述托片包括第一面, 所述第一面具有基本均匀的粗糙度, 其中所述基本均匀的粗糙度由对所述托片的所述第一面用铜或镍喷镀产生;
具有相反的第一面和第二面的且具有 0.1 微米至 15 微米厚度的电解沉积铜箔层;
能有效吸收光能的深色层, 所述深色层具有相反的第一和第二面, 所述深色层的所述第一面与所述铜箔层的所述第二面接触, 其中所述深色层具有 0.2 至 0.5 微米的厚度, 所述深色层由选自铜、镍、锡、锰、铁和铜-镍合金的材料构成; 以及
可有效促进所述托片从所述深色层上分离的分离层, 所述分离层位于所述托片的所述第一面和所述深色层的所述第二面之间, 并与所述托片的所述第一面和所述深色层的所述第二面都接触, 并有效地将所述托片的所述第一面的表面特征传递到所述深色层的所述第二面, 所述分离层包括一种金属和一种非金属的混合物以及可选的金属层, 其中金属选自

镍、铬、钛、铜、锰、铁、钴、钨、钼和钽,非金属选自这些金属的氧化物、氢氧化物、磷酸盐和铬酸盐,所述分离层足以需要至少 0.36kg/m 但不大于 35.72kg/m 的力以进行上述分离。

具有低断面的结合增强的铜箔

[0001] 本申请是申请日为 2002 年 8 月 30 日、申请号为 02817375.9 (PCT/US02/27703)、发明名称为“具有低断面的结合增强的铜箔”的中国发明专利申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明设计涉及一种具有中间分离层的复合材料。更具体地,铜箔层与托层可分离地结合在一起以便运输和组装。位于托层与铜箔层之间的分离层可促进分离。该铜箔层可以在印制电路板的制造中叠层至介电衬底。在与分离层相对的铜箔层表面上形成低高度断面的结合增强层。

背景技术

[0003] 随着电子设备的发展,出现了对更薄和更小印制电路的需求。这种在尺寸上的减小导致为获得更细线间距从而增加电路迹线(trace)密度的要求。

[0004] 大多数印制电路板具有与铜箔层叠层的介电衬底,例如环氧树脂或聚酰亚胺。可以将该铜箔腐蚀成需要的电路图案。随着对更细导线分辨率的需求的增加,需要更薄的铜箔。这是由于当腐蚀铜箔时,腐蚀在垂直方向和水平方向以大致相同的速率发生。然而要求垂直腐蚀在相邻电路迹线之间形成间距以产生电绝缘,在迹线侧面的水平腐蚀会损害电路迹线的完整性。水平腐蚀所限制的最小线-线间距约为两倍的铜箔厚度。使用较厚铜箔的另一个问题是需要更长的时间来腐蚀金属箔提高了制造成本且由于处理或回收融解铜增加了环境影响。再一个问题起因于 Ni/Au 突出(overhang)的存在。当 Ni/Au 覆层用作抗腐蚀剂且保留在制成品上以保持可焊性时,会产生 Ni/Au 突出。当腐蚀带有 Ni/Au 的厚铜箔时,腐蚀不足(undercut)可能是严重的,这导致 Ni/Au 突出的破坏且可能引起制成品中的短路。

[0005] 目前用于印制电路板制造的一种铜箔指得是 $1.53\text{g}/\text{dm}^2$ (半盎司)箔片。 9.29dm^2 (一平方英尺)的这种薄片重约 14.18g (0.5 盎司)且具有约 18 微米的标称厚度。市场上现有更薄的铜箔例如 9 微米厚的箔片,然而在处理 9 微米箔片时需要特别的注意以防止起皱和损伤。

[0006] 使用托片有利于处理 9 微米和更薄的箔片。该托片与箔片可分离地结合以便制造和叠层。当箔片经叠层并用绝缘体支撑后,除去该托片。一种常用的托片是铝,它可以用化学腐蚀除去而不损伤铜箔,例如通过浸入氢氧化钠。腐蚀是耗时的且处理可能产生环境问题。

[0007] 可选择地,在典型由铜形成的托层上包覆分离层。典型地通过电解沉积在分离层上形成铜箔层。分离层与铜箔层之间的黏附力是足够高的因此该铜箔层不会过早地从托层上分离,但是该黏附力又是足够低的因此叠层后托层的分离不会撕裂或者损坏该铜箔层。

[0008] 美国专利 No. 3,998,601 中 Yates 等人公开了由硫化物,铬酸盐和氧化物形成的分离层。公开了可选的铬金属的分离层。美国专利 No. 4,503,112 中 Konicek 公开了铬金属分离层具有不可预料的黏附力而且优选的分离层包含镍,镍/锡合金,镍/铁合金,铅及锡/

铅合金。美国专利 No. 5, 114, 543 中 Kajiwara 等人公开了复合分离层, 该分离层具有包覆有电解沉积的铜 / 镍合金的浸入沉积铬酸盐层。

[0009] 美国专利 No. 5, 066, 366 中 Lin 公开了在铜合金箔托层上通过用含铬酸和磷酸的水溶液处理来形成分离层。然而当磷酸铬分离层直接在铜合金托层上形成时, 虽然通常该方法可接受, 但可能出现具有不受欢迎的高黏附力的区域。

[0010] 仍有对改良的分离层的需求, 该分离层能在托层和铜箔层之间始终提供足够的黏附力以确保铜箔层和托层在运输和例如叠层至介电衬底的加工过程中保持附着。然而, 该分离层的黏附力是足够低的因此可以在叠层之后除去该托层而不损伤铜箔层。

发明内容

[0011] 因此, 本发明的一个目的是提供一种薄金属箔, 该金属箔可分离地附着于托层上。本发明的另一个目的是提供一种制造该金属箔 / 托层复合材料的方法。本发明的又一个目的是提供一种薄铜箔, 对于制造印制电路板和柔性电路时该铜箔可叠层至介电衬底。

[0012] 本发明的一个特征在于该金属箔可分离地附着于托层上且需要至少 0.36kg/m(0.02 磅每英寸) 的力来分离这些层, 因此可确保该金属箔层不会过早分离。本发明的另一个特征在于需要最大 35.72kg/m(2 磅每英寸) 的力来将金属箔从托层上分离, 且典型地小于 17.80kg/m(1 磅每英寸), 因此便于除去托层而不损伤铜箔层。

[0013] 本发明的又一个特征在于用于分离层沉积的化学溶液是稀的水溶液, 相比以前用于沉积例如金属铬分离层的更浓的电解液, 认为该稀溶液会产生较小的环境危害。

[0014] 本发明的一个优点在于金属层可以是厚度为 15 微米或更小的薄铜箔。该薄箔有利于制造具有精细部件的印制电路板和柔性电路。另一个优点在于该托层可以从金属箔层上机械分离且不需要腐蚀来除去。

[0015] 又一个优点在于本发明的箔层相比常规形成的箔层具有较小的表面粗糙度。因此, 减少了腐蚀过程中的腐蚀不足。此外, 该低断面处理的表面更适合于高阻抗 / 高频用途。与分离层相对的铜箔表面的粗糙度兼顾了电路制造中的改良成像和细线性能。

[0016] 根据本发明, 提供了一种复合材料。该复合材料具有托片和金属箔层。将分离层置于该托片和金属箔层之间并与这两层都接触。该分离层基本由金属和非金属的混合物组成。

[0017] 在本发明的一个实施方案中, 然后将该复合材料直接叠层至介电衬底。

[0018] 此外提供了一种制造复合材料的方法, 该方法包括以下步骤: (1) 提供导电托片; (2) 在包含第一金属离子和氢氧根离子的第一电解液中对导电托片进行阳极处理; (3) 随后在包含第二金属离子和氢氧根离子的第二电解液中向导电托片上阴极沉积分离层; 和 (4) 在分离层上电解沉积金属箔。

[0019] 该制造方法的一个实施方案包括如下附加步骤: 将金属箔层叠层至介电衬底及然后将该导电托片在分离层处与叠层分离。这时与介电层结合的金属箔层之后可构成许多电绝缘的电路迹线。

[0020] 通过以下的说明和附图, 上述的目的, 特征和优点将更显而易见。

附图说明

- [0021] 图 1 以截面图说明根据本发明的一种复合材料。
- [0022] 图 2 以截面图说明本发明的复合材料,该复合材料叠层至刚性电介质作为印制电路板的前体。
- [0023] 图 3 以截面图说明本发明的复合材料,该复合材料叠层至柔性电介质作为柔性电路的前体。
- [0024] 图 4 是除去托层后的印制电路板前体的透视图。
- [0025] 图 5 以顶视图说明由图 4 结构形成的电路。
- [0026] 图 6 以截面图说明可选择的分离层。
- [0027] 图 7 是一张放大倍数为 5000x 的显微照片,该照片说明了根据本发明的极低表面断面结合强度增强。
- [0028] 图 8 是嵌入于介电衬底的图 7 的极低表面断面结合强度增强的截面图。
- [0029] 图 9 是一张放大倍数为 5000x 的显微照片,该照片说明了据现有技术已知的典型的低表面断面结合强度增强。
- [0030] 图 10 是嵌入于介电衬底的图 9 的低表面断面结合强度增强的截面图。
- [0031] 图 11 是一张放大倍数为 450x 的显微照片,该照片说明了根据本发明除去极低表面断面结合强度增强时的绝缘层的表面形貌。
- [0032] 图 12 是一张放大倍数为 450x 的显微照片,该照片说明了据现有技术已知的除去低表面断面结合强度增强时的绝缘层的表面形貌。
- [0033] 图 13 是除去低表面断面结合强度增强后绝缘层表面形貌的 450x 显微照片,该照片说明了不完全的铜去除。
- [0034] 图 14 图解说明分离层的分离力作为叠层温度的函数。
- [0035] 图 15 以截面图说明根据本发明的一种复合材料,该复合材料包括置于分离层和金属箔层之间的深色层。

具体实施方式

[0036] 图 1 以截面图说明根据本发明的一种复合材料 10。该复合材料 10 包含托片 12 和金属箔层 14。托片 12 可以由任何能支撑金属层 14 的材料形成。优选地,托片 12 由导电金属形成且具有至少 18 微米 ($1\text{ 微米} = 1 \times 10^{-6}\text{ 米}$) 的厚度。合适的托片材料包括不锈钢,铝,铝合金,镍,铜以及铜合金。

[0037] 当托片是不锈钢时,如下所述的分离层可以是任选的。

[0038] 优选的托片是铜合金,例如那些由 CDA(铜业发展协会, New York, NY) 命名的铜合金 C110(标称重量组成为 99.95% 的铜(最小值)和 0.04% 的氧),铜合金 C715(标称重量组成为 30% 的镍和 70% 的铜),铜合金 C510(标称重量组成为 94.5% 的铜,5% 的锡和 0.2% 的磷)和铜合金 C102(具有 99.9% 重量比的最低铜含量的无氧高铜),以及黄铜,其中含锌最高为 40% 重量比的铜与锌的混合物。

[0039] 最优选地,托片 12 是非电解形成的可锻材料。该可锻材料倾向具有更高的强度和更高的硬度以便于材料的处理并增强沉积箔层的可剥离性(peelability)。该托片可以用铜或镍喷镀(flash)涂层以便掩盖如轧制时产生的缺陷,该缺陷可能妨碍箔层的沉积或去除。

[0040] 托片 12 可以是单一材料或复合材料,该复合材料具有利用任何已知方法包括轧制,镀覆和溅射实施的第二层。认为铜和镍或铜和铝的结合体作为复合托片是有效的。

[0041] 优选地,托片 12 的厚度是 18 微米至 140 微米且更优选 35 微米至 70 微米。

[0042] 金属箔层 14 是任何电解沉积的金属或金属合金且优选铜。该金属箔层典型地具有 15 微米以下的厚度且更优选 10 微米以下。根据本发明的一个方面,最优选地,该金属箔层是从碱性含铜电解液中电解沉积随后从酸性含铜电解液中电解沉积,并具有约 1 微米至 6 微米的厚度且标称约 5 微米。根据本发明另一个方面,该金属箔层只从碱性含铜电解液中电解沉积,并具有约 0.1 微米至 6 微米的厚度且标称约 5 微米。如下所述,金属箔层 14 可以从单一电解液或者从多种电解液的组合中沉积。

[0043] 位于托片 12 和金属箔层 14 之间且与两者都接触的是分离层 16。分离层 16 基本上由金属和非金属的混合物组成,且认为其中大部分是非金属。认为分离层的金属成分构成了 5%至 40%原子百分比。

[0044] 合适的金属是那些在合适的电解液中可逆,电化学,可氧化金属,而不会溶解。合适的金属包括镍,铬,钛,铜,锰,铁,钴,钨,钼和钽。

[0045] 优选的金属是镍,铬和它们的混合物。优选的非金属是这些金属的氧化物,氢氧化物,磷酸盐和铬酸盐。优选的组合是铬和氧化铬,镍和氧化镍,铬和磷酸铬,镍和铬酸镍,以及镍和磷酸镍的混合物。该分离层是相当薄的,厚大约 0.012 微米(120 埃)且典型地厚约 0.001 微米至约 0.05 微米。

[0046] 最优选的分离层基本由铬和选自铬氧化物和铬氢氧化物的至少一种非金属组成。已确定即使在高达 380°C 的温度下暴露一小时之后,从具有这个最优选的分离层的托片上分离金属箔所需的力始终小于 7.1kg/m(0.4 磅每英寸)。由于该金属箔是在从托片分离之前利用热和压力典型地叠层至介电衬底,作为温度的函数的分离力是重要的考虑因素。

[0047] 可选择地,分离层 16 是复合物,如图 6 中的截面图中所示。分离层 16 的第一部分 30 是如上述的金属层,且优选选择镍,铬或它们的混合物。这个第一部分 30 与托片 12 直接接触且典型地通过电镀沉积。也可以使用其它沉积方法例如浸镀或气相沉积。

[0048] 分离层 16 的第二部分 32 是如上所述的金属和非金属的混合物。该第二部分 32 与金属箔层 14 直接接触。

[0049] 再次参照的附图 1,可以在金属箔层 14 与分离层 16 相对的一侧 18 上沉积结合强度增强介质 20。合适的结合强度增强介质包括电解沉积的铜枝晶或铜镍枝晶,该介质具有约 0.5 至 2.7 微米的高度以及约 1 至 5 的高度直径纵横比。这种枝晶可以从一种含铜离子的水溶液中利用铜或铅电极并以复合材料 10 作为阴极电解沉积得到。在阳极和阴极之间施加直流脉冲,更详细的描述见 Polan 等人的美国专利 No. 4, 515, 671。

[0050] 其它结合强度增强介质包括一种如 Lin 等人的美国专利 No. 5, 230, 932 中所公开的电解沉积铬和锌的混合物,一种如 Lin 等人的美国专利 No. 5, 071, 520 中所公开的硅烷基的涂层,氧化铜,表面机械磨损,交流电腐蚀和微腐蚀。

[0051] 优选的结合强度增强方法是可以引起极低表面断面的方法,例如用美国专利 No. 4, 515, 671 中的脉冲直流电获得的。优选地,平均表面粗糙度 (R_a) 是 0.40 微米或更小。平均表面粗糙度定义为由中心线在测量长度之内的粗糙度断面的所有绝对距离的算术平均值。粗糙断面是利用具有金刚石触针的表面光度仪确定的(接触法)。

[0052] 典型的低断面表面增强具有大于 3 微米的结节高度且具有超过 0.4 微米的标称 R_a 值。本发明的极低断面表面增强具有结节高度为 0.5 微米至 2.7 微米的表面增强。优选地, 最大结节高度是 1.8 微米至 2.5 微米。 R_a 值小于 0.4 微米且优选的 R_a 是 0.20 至 0.35 微米。

[0053] 较低表面断面的要求与用于约 12 微米的相对较厚箔片的典型表面断面相矛盾。典型地, 当铜箔叠层至绝缘电路板时, 使用更高的表面断面来最大限度的提高剥离强度。

[0054] 图 7 是一张放大倍数为 5000 的显微照片, 该照片说明了本发明的极低表面断面结合强度增强。图 8 是放大倍数为 450 的截面图, 显示了嵌入介电衬底 22 的结合强度增强 20。

[0055] 图 9 是是一张放大倍数为 5000 倍的显微照片, 该照片说明了据现有技术已知的低表面断面结合强度增强介质。图 10 是放大倍数为 450 的截面图, 显示了嵌入介电衬底 22 的结合强度增强介质 20。

[0056] 如图 11 和 12 所示, 当通过腐蚀金属箔层形成电路迹线 26 时, 介电衬底 22 的暴露表面具有重复该结合表面增强介质的组织的形貌。图 11 是表面组织的显微照片, 该组织由腐蚀具有本发明的极低表面断面结合强度介质的铜箔得到的。放大倍数为 450 倍。

[0057] 图 12 是一张放大倍数为 450 倍的显微照片, 该照片说明了通过腐蚀铜箔去除之后的介电衬底 22 的表面, 该铜箔有据相关技术所知的典型低表面断面结合增强介质。根据图 13 该典型低表面断面结合强度增强介质一个缺点更为明显, 图 13 的放大倍数也为 450 倍。图 13 说明了使用该典型低表面断面结合强度增强介质, 金属枝晶可以深深地嵌入介电衬底 22 而且腐蚀不能有效除去介于相邻电路迹线 26 之间的所有铜, 引起短路 34。

[0058] 此外, 反应极低断面结合表面增强 (图 11) 的更光洁的腐蚀暴露介电体表面不大可能夹住杂质而且更容易清洁, 这是相对于反应典型低断面结合表面增强 (图 12) 的质地更粗糙的腐蚀暴露介电体表面。因此, 应该能够获得更高的表面绝缘电阻 (SIR) 性能。高 SIR 在高密度互连电路的设计中是重要的, 其中电路迹线紧密排布在一起, 例如, 通过 25-100 微米间距隔开的 25-125 微米电路迹线。

[0059] 对于印制电路板的制造, 将复合材料 10 结合至介电衬底 22 形成如图 2 所示的电路前体 36。对于印制电路板的制造, 金属箔层 14 可以通过加热和加压叠层至刚性绝缘体上。典型的叠层参数是约 180°C 的温度经过 50 分钟。可选择地, 聚合物粘合剂可以辅助结合的形成。用于介电衬底的典型刚性材料包括玻璃纤维增强环氧树脂, 例如 FR4。该介电衬底也可以是覆有绝缘材料的导电材料, 例如金属芯印制电路板衬底或阳极化铝。

[0060] 可选择地, 如图 3 所示, 介电衬底 22 是例如聚酰亚胺或聚酰胺的柔性聚合物膜。在这个实例中, 优选使用聚合物结合介质 24 例如丙烯酸聚合物或环氧聚合物。在前述的实施方案中, 将金属箔层 14 结合至介电衬底 22 上, 构成电路前体 36。除了将柔性聚合物叠层至金属箔层, 该柔性聚合物可以按液体或凝胶的形式浇铸到金属箔层上且凝固成柔性膜。

[0061] 将复合材料 10 结合至介电衬底 22 之后, 通过机械方法除去托层 12 和分离层 16。典型地, 是通过在托层 / 分离层上施加一个方向的力而在介电衬底 / 金属箔层上施加一个 90° 方向的相反的力。这些力可以是手工或机械施加的。这些称为分离力的分离所需的力, 至少为 0.36kg/m (0.02 磅每英寸) 且优选至少 0.89kg/m (0.05 磅每英寸)。需要用这个最小分离力来防止金属箔层 14 从托片 12 上过早分离, 例如在运输或在结合至介电衬底的

过程中。该分离力同样应该小于 35.72kg/m(2 磅每英寸)且优选小于 17.86kg/m(1 磅每英寸),以确保金属箔层在去除过程中保持附着于介电衬底 22 上且不会撕裂或部分地残留复合材料 10。优选地,该分离力是 0.36kg/m(0.02 磅每英寸)至 35.72kg/m(2.0 磅每英寸)且更优选约 0.89kg/m(0.05 磅每英寸)至 17.86g/m(1.0 磅每英寸)。

[0062] 图 4 是电路前体 36 的透视图,该电路前体具有结合至介电衬底 22 的金属箔层 14。虽然图 4 显示了结合至介电衬底 22 的单一金属箔层,也可以将附加的金属箔层结合至金属箔层的顶面 25 以形成多层印制电路板。

[0063] 根据图 5,可以化学腐蚀金属箔层 14 以形成印制电路板 44,该印制电路板 44 具有多种导电部件例如电路迹线 26 和压料垫 (die pad)28。导电部件之间的电绝缘由介电衬底 22 提供。可以通过本领域内已知的任何方法例如光刻法来形成导电部件。

[0064] 以下方法可用于制造上述的复合材料。普遍认为可以利用每种方法的差异而且可以将不同方法的不同方面混合起来以产生需要的结果。所有的方法通常都需要的合适的脱脂或清洁作为第一步且需要在合适的步骤之间使用如去离子水冲洗。

[0065] 根据第一个实施方案,由铜或铜合金形成的托片具有能有效支撑金属箔层的厚度。对于这个托片典型的标称厚度是约 35-70 微米。将该托片浸入碱性重铬酸钠的稀水溶液中,该溶液具有表 1 中所指定的参数。除非另外说明,这里所有公开的溶液都是水溶液。当给定单一值时,则该值是标称值。

[0066] 表 1

[0067]

氢氧化钠	10-50 克每升 (g/l) (宽范围) 20-35(g/l) (优选范围)
铬离子,例如由来自重铬酸钠	0.1-10(g/l) (宽范围) 0.5-5(g/l) (优选范围)
操作温度	35°C -50°C
pH	大于 11
反电极	不锈钢
电压	1 伏 -6 伏
电流密度 阳极步骤	5.38-107.6 安培每平方米 (A/m ²) (0.5-10 安培每平方英尺 (ASF)) (宽范围) 10.76-53.8A/m ² (1-5ASF) (优选范围)

电流密度 阴极步骤	5.38-430.4 安培每平方米 (A/m ²) (0.5-40 安培每平方英尺 (ASF)) (宽范围) 10.76-215.2A/m ² (1-20ASF) (优选范围)
时间 (阳极步骤)	1-60 秒 (宽范围) 5-20 秒 (优选)
时间 (阴极步骤)	1-60 秒 (宽范围) 5-20 秒 (优选)

[0068] 将该托片浸入含电解液的电解池,且以该托片为阳极对电解池施加电压。阳极处理在托片的表面产生均匀的微细粗糙且引起随后均匀的金属箔层铜沉积。在完成阳极处理时,将托片保持在相同的电解液中并颠倒电解池的极性。以该托片为阴极沉积大约 10-500 埃的薄层,认为该层是托片上铬和氧化铬的混合物。该混合物形成了便于叠层或其它处理后托片分离的分离层。

[0069] 该分离层形成的最大厚度约为 500 埃。当分离层的厚度超过这个最大值时,不能始终达到最小分离力的要求。由于该分离层的厚度可以小于铜箔的微观表面粗糙,因此使用前体阳极处理以获得更均匀的表面光洁度。

[0070] 冲洗之后,利用表 2 中所指定的参数在分离层上沉积标称厚度介于 0.1 至 0.5 微米的铜籽晶层 (seed layer)。

[0071] 表 2

[0072]

铜离子,例如来自硫酸铜和 / 或焦磷酸铜	5-35g/l (宽范围) 15-25g/l (优选范围)
选择性包含匀平剂,配位剂和表面活性剂	按需要量
操作温度	35°C -70°C
pH	6-10
阳极材料	不锈钢或铜
电压	3-7 伏
电流密度	107.6-538A/m ² (10-50ASF)
时间	5-100 秒

[0073] 该籽晶层构成随后的铜箔层高速沉积的成核剂。虽然该籽晶层优选由铜形成,但是它也可以是任何能够在弱酸性至碱性溶液中沉积且在与铜相同的化学溶液中可腐蚀的导电金属。这些用于籽晶层的其它金属包括铜合金,锡,铁,锌,镍,钴,等等。该籽晶层在用

来沉积金属箔层厚度的主体的电解液中保护分离层不受化学侵蚀。典型地,为使制造速率达到最大程度,使用了如表 3 中所指定的酸性铜电解液。

[0074] 可选择地,将如表 2 中所公开的在含铜碱性电解液中的浸入时间增加为约 100 秒至 20 分钟以便沉积具有约 1.0 至 15 微米厚度的铜层。在本发明的这个方面,省略了随后的在含铜酸性电解液中增加铜厚度的步骤。

[0075] 表 3

[0076]

铜离子,例如来自硫酸铜	20-80g/l(宽) 50-70g/l(优选)
硫酸	30-200g/l(宽) 40-100g/l(优选)
操作温度	25°C -70°C
pH	小于 1.5
阳极材料	铅或铜
电压	5-10 伏
电流密度	322.8-10760A/m ² (30-1000ASF) (宽) 430.4-5380A/m ² (40-500ASF)(优 选)
时间	0.5-8 分钟(宽) 1-5 分钟(优选)

[0077] 为增强黏附力,可以利用枝晶化处理使金属箔层的外表面粗糙化。一个合适的枝晶化处理利用了表 4 所指定的参数。可选择地,可以沉积例如铬和锌的混合物的抗蚀层以便在不增加表面粗糙度的情况下增加黏附力。

[0078] 表 4

[0079]

铜离子,例如来自硫酸铜	15-70g/l(宽) 18-25g/l(优选)
硫酸	10-200g/l(宽) 35-100g/l(优选)
十二烷基硫酸钠	1-20ppm
操作温度	25°C -55°C

pH	小于 1.5
阳极材料	铅或铜
电压	5-10 伏
电流密度	538-10760A/m ² (50-1000ASF) (宽) 1076-5380A/m ² (100-500ASF) (优选)
时间	4-60 秒 (宽) 4-40 秒 (优选)

[0080] 在第二个实施方案中,在不使用电流的情况下将如上所述的托片浸入表 1 的溶液持续 2 到 60 秒的一段时间。然后如上施加标称 5 微米的铜箔层和枝晶化处理。

[0081] 根据第三个实施方案,使用表 5 所述的参数在如上所述的铜托片上电镀包覆一层约 0.05 微米至 2 微米的薄镍层。

[0082] 表 5

[0083]

氨基磺酸镍	150-600g/l (宽) 400-500g/l (优选)
氯化镍	0-15g/l (宽) 0-7g/l (优选)
硼酸	25-50g/l (宽) 35-45g/l (优选)
操作温度	45°C -60°C
pH	2-5
阳极材料	镍或不锈钢
电压	0.5-5 伏
电流密度	215.2-645.6A/m ² (20-60ASF)
时间	20-60 秒

[0084] 然后通过浸入具有表 6 所公开的参数的稀铬酸 / 磷酸溶液,在薄镍层上施加磷酸铬分离层。

[0085] 表 6

[0086]

铬酸	0.1-20g/l(宽) 0.2-10g/l(优选)
磷酸	0.1-80g/l(宽) 0.5-40g/l(优选)
操作温度	20℃-60℃
pH	0.1-3
时间	5-120秒(宽) 10-40秒(优选)

[0087] 然后如上沉积标称 5 微米的铜箔金属层,随后进行如上的枝晶化处理。

[0088] 根据本发明的第四个实施方案,在如上的铜合金托片上沉积约 0.05 微米至 2 微米的薄镍层。从如表 7 所公开的含氢氧化钠的水溶液中沉积分离层。

[0089] 表 7

[0090]

氢氧化钠	10-80g/l(宽) 20-50g/l(优选)
操作温度	35℃-60℃
pH	大于 11
反电极	不锈钢
电压	0.5-5 伏
电流密度(阳极步骤)	10.76-538A/m ² (1.0-50ASF)(宽) 26.9-376.6A/m ² (2.5-35ASF)(优选)
电流密度(阴极步骤)	5.38-430.4A/m ² (0.5-40ASF)(宽) 10.76-269A/m ² (1.0-25ASF)(优选)
时间(阳极步骤)	2-60 秒 5-30 秒
时间(阴极步骤)	2-60 秒 5-30 秒

[0091] 首先以该镀镍托片作为阳极然后作为阴极以形成减少的氧化镍。然后镀大约 5 微米的铜作为金属箔层随后按如上所述进行枝晶化处理。

[0092] 在实施方案 1-4 的每一个中,在酸性电镀液中沉积最高为 5 微米的铜镀层之前,优选地使用碱性铜电镀液来沉积籽晶层,该籽晶层具有约 0.1 至 0.5 微米厚度的铜。在可选

择的第一个实施方案中,省略了随后从酸性电镀液中的铜的沉积。最初碱性铜电镀液的使用避免了可能发生在酸性铜电镀液中的对氧化铬,氧化镍或磷酸镍分离层的潜在侵蚀,因而改善了分离界面的可靠性/完整性。实施方案 5 和 6 描述了在不需要碱性铜电镀液的情况下形成具有相似可靠性和完整性的复合材料的方法。

[0093] 实施方案 5 中,在铜合金托片上利用合适的镍电镀液形成了光滑的镍沉积层,例如使用表 5 的氨基磺酸镍电解液。然后将该镀镍托片浸入使用表 7 中所列举的参数的含氢氧化钠的水性电解液中。首先以该托片为阳极然后为阴极。之后使用硫酸铜电镀液(表 3)沉积铜金属箔层并随后进行枝晶化处理(表 4)。

[0094] 第六个实施方案中,在上述托片(表 5)上施加一层具有约 0.05 微米至 2 微米厚度的薄镍层,随后按表 7 在含氢氧化钠的水溶液中进行处理,并首先以该托片构成阳极然后构成阴极。接着,在酸性硫酸铜电镀液中以低电流密度和表 8 所列的参数对该镍层进行阳极处理。

[0095] 表 8

[0096]

铜离子,例如来自硫酸铜	40-80g/l(宽) 60-70g/l(优选)
硫酸	50-100g/l(宽) 60-75g/l(优选)
操作温度	35°C -60°C
pH	小于 1
阴极材料	铅或铜
电压	5-8 伏
电流密度	0.32-21.52A/m ² (0.3-2ASF)(宽) 0.54-5.38A/m ² (0.05-0.5ASF)(优选)
时间	30-120 秒(宽) 45-90 秒(优选)

[0097] 然后利用如表 3 的铜沉积来使厚度增加至最高标称 5 微米。以如表 4 的枝晶化处理完成处理过程。

[0098] 由上述方法的任何一个形成的复合材料,该复合材料于是可以用来制造如上所述的印制电路板或柔性电路。由以下的实施例本发明的优点将更显而易见。

[0099] 在本发明的一个可选实施方案中,可以通过在托片的暴露表面上使用表面处理的方法减少金属箔上小孔的出现,从而产生更平滑,更均匀的表面。这种处理方法的实施例包括使用无氧铜作为托片,以及使用铜或镍溶液对托片表面进行光轧,微腐蚀,和喷镀。

[0100] 铜托片中氧的存在可以引起托片的暴露表面上凹点的形成,这是由于氧化铜颗粒的存在而引起的。当分离层和箔层在这些凹点上沉积时,它们与这些凹点保持一致。结果,

当从箔层上除去托片时,沉积入凹点的部分时常从箔层断开。这种破裂可在箔层表面产生小孔或在本应相对均匀的箔层表面产生不希望的缺陷。

[0101] 因此,本发明的一个实施方案包含使用无氧铜作为托片。无氧铜的使用减少或在很大程度上消除氧化铜颗粒的存在,因而减少随之出现的凹点,且在从托片分离之前和之后提供更均匀的箔层表面。

[0102] 用于本发明产生更均匀的托片表面的另外方法包括光轧,微腐蚀,和将其上要沉积分离层的托片表面暴露于铜或镍喷镀。能使托片表面光滑至需要的均匀性的微腐蚀的实施例包括但不限于,施用 $119.8\text{kg}/\text{m}^3$ (11b/gal) 过硫酸铵和 3v% 硫酸的混合溶液并在 115°F 保持约 50 秒。如以上所述,该托片可以用铜或镍喷镀进行涂层以掩盖如那些在轧制中产生的缺陷,该缺陷可能严重影响托片表面的均匀粗糙度。

[0103] 在本发明的另一个实施方案中,在分离层和箔层之间插入深色且无反射的层。该深色且无反射涂层在从托片分离之后与箔层保持结合从而增强铜箔通过使用激光造型的能力。

[0104] 通常有两种类型的激光可以用来钻通或除去部分金属箔。第一种类型包括发射红外范围的光的 CO_2 激光。第二种类型的激光包括发射紫外范围的光的 YAK 激光。虽然 YAK 激光可以直接钻通铜箔,但是该种激光倾向于在相对慢速下进行。与此相反, CO_2 激光能在单位时间向箔层传送更多的能量,因此能以相对较快的速率钻通箔层。但是, CO_2 激光通常不能直接钻通铜箔。当然为了钻通金属箔, CO_2 激光要求该箔层表面的处理方式使其变成深色且无反射。这里所使用的“无反射”指得是表面表现出基本上吸收而不是反射与该表面相互作用的包含于光中的能量的性能。

[0105] 因此,根据图 15,在本发明的一个实施方案中,在分离层 16 金属箔层 14 之间插入包含深色材料的深色层 13。除去托层 12 和分离层 16 之后,深色层 13 保持与金属箔层 14 结合以促进利用 CO_2 激光钻孔。该深色层 13 由选自铜、镍、锡、锰、铁,以及铜-镍合金的材料组成。该深色层 13 优选地由约 0.05 至 0.5 微米的镍-铜的结合,钴,锡,锰,铁,或镍层形成。最优选的深色层厚度是约 0.2 微米。为了使深色层 13 变得无反射,使托片 12 与深色层 13 相对的表面处理为均匀粗糙。因为托层 12 的表面纹理压印于所附箔层对面的深色层一侧上,该深色层呈现类似均匀粗糙的托片 12 表面的表面组织。

[0106] 存在几种方法可以将托层 12 的表面适当地处理为均匀粗糙。这些方法包括但不限于,用例如 CopperBond (Olin Corporation of Norwalk 的注册商标,Connecticut) 的红色或黑色铜粘结料对托片表面进行结节镀覆,对托片表面进行喷砂,对托片表面进行微腐蚀,和对托片进行粗轧。

[0107] 所得的无反射深色层有利于使用激光钻通该深色层和下面的箔层,优选 CO_2 激光。除了以这种方法钻孔以外,可以使用该激光在箔层上蚀刻出需要的电路图案,例如要求用来形成集成电路。

[0108] 实施例

[0109] 实施例 1

[0110] 使用 $6.1\text{g}/\text{dm}^2$ (2oz.) 的可锻铜箔作为托片。在碱性商用清洁液中使用 $215.2\text{A}/\text{m}^2$ (20ASF) 电流密度对该片电清洁 40 秒。冲洗箔片然后在 $20\text{--}35\text{g}/\text{lNaOH}+0.5\text{--}5\text{g}/\text{l}$ 铬离子如重铬酸钠的溶液中进行分离层处理,处理中使用 $10.76\text{--}53.8\text{A}/\text{m}^2$ (1-5ASF) 的阳极电流和

随后 $10.76\text{--}215.2\text{A}/\text{m}^2$ (1-20ASF) 的阴极电流并经过 5-20 秒。阳极处理可能在箔片表面产生均匀的显微粗糙并引起均匀的铜沉积。阴极处理可能沉积铬和氧化铬的透明层,相信这是造成叠层后托片分离的原因。

[0111] 在碱性铜电镀溶液中电镀 0.1-0.5 微米的铜籽晶层。使用 $60\text{--}70\text{g}/\text{l}$ 铜离子如硫酸铜和 $60\text{--}75\text{g}/\text{l}$ 硫酸在 $430.4\text{--}1076\text{A}/\text{m}^2$ (40-100ASF) 经过 5.4-2.1 分钟,电镀 5 微米的铜镀层,随后进行枝晶铜或铜/镍处理。叠层至 FR-4 环氧树脂衬底之后,使用 $1.79\text{--}17.86\text{kg}/\text{m}$ (0.1-1.01lb/in.) 的测量的结合力将 2oz 托层顺利地剥下。

[0112] 实施例 2

[0113] 使用 $6.1\text{g}/\text{dm}^2$ (2oz.) 的可锻铜箔作为托片。在碱性商用清洁液中使用 $215.2\text{A}/\text{m}^2$ (20ASF) 电流密度对该片电清洁 40 秒。冲洗箔片然后在 $20\text{--}35\text{g}/\text{lNaOH}+0.5\text{--}5\text{g}/\text{l}$ 铬离子如重铬酸钠的溶液中进行分离层处理。该处理可能形成铬和氧化铬的透明层。

[0114] 在碱性铜电镀溶液中电镀 0.1-0.5 微米的铜籽晶层。使用 $60\text{--}70\text{g}/\text{l}$ 铜离子如硫酸铜和 $60\text{--}75\text{g}/\text{l}$ 硫酸在 $430.4\text{--}1076\text{A}/\text{m}^2$ (40-100ASF) 经过 5.4-2.1 分钟,电镀 5 微米的铜镀层,随后进行枝晶铜或铜/镍处理。叠层至 FR-4 环氧树脂衬底之后,用 $1.79\text{--}17.86\text{kg}/\text{m}$ (0.1-1.01lb/in.) 的测量的结合力将 2oz 托层顺利地剥下。

[0115] 实施例 3

[0116] 清洁铜托片之后,在硫酸镍电镀液中以 $322.8\text{A}/\text{m}^2$ (30ASF) 保持 20 秒首先电镀 0.15 微米的镍层。然后将该箔层浸入含 $0.2\text{--}10.0\text{g}/\text{l}$ 铬酸和 $0.5\text{--}40\text{g}/\text{l}$ 磷酸的溶液中并在室温下保持 10-40 秒。如实施例 1 所述进行了碱性铜籽晶层和酸性铜镀层。叠层之后,产生具有 $3.57\text{--}35.72\text{kg}/\text{m}$ (0.2-2.01lb/in.) 分离力的可剥箔层。

[0117] 实施例 4

[0118] 同实施例 3,首先电镀镍层。然后在 $20\text{--}50\text{g}/\text{lNaOH}$ 溶液中以 $5.38\text{--}107.6\text{A}/\text{m}^2$ (0.5-10ASF) 对镍表面阳极处理 5-30 秒以产生氧化镍分离层。然后在 $20\text{--}50\text{g}/\text{lNaOH}$ 溶液中以 $5.38\text{--}538\text{A}/\text{m}^2$ (0.5-50ASF) 对该氧化镍分离层阴极还原 5-30 秒。该阴极处理可能产生还原的氧化物并扩大操作窗口。如果没有该阴极处理,若阳极电流过低,可能产生不可剥落的箔层。如果阳极电流过高,电镀的 5 微米箔层甚至在叠层之前常常分层或形成疱状突起以致使产品失效。

[0119] 镍和氧化镍处理之后,沉积碱性铜籽晶层和 5 微米酸性铜。获得了 $6.25\text{--}17.86\text{kg}/\text{m}$ (0.35-1.01lb/in.) 的分离力。

[0120] 实施例 5

[0121] 在托片上形成光滑镍沉积层是很容易的,可以从硫酸镍电镀液中通过使用 $322.8\text{--}538\text{A}/\text{m}^2$ (30 至 50ASF) 的电流密度 20 至 30 秒完成沉积。

[0122] 然后对该镍镀层在 $30\text{g}/\text{l}$ 的氢氧化钠溶液中进行处理,以 $215.2\text{--}430.4\text{A}/\text{m}^2$ (20-40ASF) 阳极处理 20 至 40 秒随后在相同溶液中以 25% 至 50% 的阳极电流密度持续阳极处理一半的时间。不使用籽晶层,然而将该镀镍托片在酸性硫酸铜电镀液中以低电流密度 $0.32\text{--}21.52\text{A}/\text{m}^2$ (0.03-2ASF) 阴极处理 60 秒,随后从酸性硫酸铜电镀液中以 $699.4\text{A}/\text{m}^2$ (65ASF) 电镀铜 3.5 分钟以便达到所需的 5 微米厚度。叠层之后该箔片保持其可剥离性。

[0123] 为比较,当使用相同的条件来制备箔片时,证明了上述低电流处理产生无缺陷的可剥箔层,但是如果如果没有该低电流处理,则充满缺陷且叠层后不可剥落。

[0124] 实施例 6

[0125] 分离层对从铜托片上分离铜箔层所需的分离力的影响如图 14 所示。根据现有技术已知的铬金属分离层和这里所公开的铬加氧化铬分离层都可以在室温下有效提供相对低的分离力, 小于 8.9kg/m(0.5 磅每英寸)。甚至当加热至最高达 200°C 且在此温度保持 1 小时的时候, 分离力大致相等。但是, 当温度超过 200°C, 铬分离层 (参见线 38) 的分离力迅速增加, 而铬加氧化铬分离层 (参见线 40) 的分离力没有增加。

[0126] 该实施例说明了利用本发明的分离层可使用更宽的加工窗口进行叠层。

[0127] 实施例 7

[0128] 图 8 和图 10 说明相比 12 微米箔片利用该 5 微米箔片获得了更垂直的侧壁。为了避免短路的出现, 腐蚀必须持续一段时间以有效确保从介电体 22 表面基本上除去铜。因为与介电托片 22 相对的箔片表面在腐蚀溶液中暴露了比绝缘托片临近表面更长的时间, 在这个相对的表面上出现电路迹线宽度减小。由于对 12 微米箔层更长的腐蚀时间, 这种过腐蚀更为显著。

[0129] 表 9 说明了当通过光刻摹制 (photopatterning) 38 微米厚的干膜光刻胶然后在 52°C 的温度下在碱性溶液中腐蚀形成时, 导电电路迹线具有所指示的标称宽度。该 5 微米箔层需要 12 微米箔层腐蚀时间的大约一半。从表 9 可见, 相比 12 微米箔层 5 微米箔层的导线宽度更接近指定的导线宽度。

[0130] 表 9

	指定导线宽度	腐蚀导线宽度	
	(μm)	(μm)	
		5 μm 箔层	12 μm 箔层
[0131]	50	40	24
	75	68	52
	100	92	76
	125	117	101

[0132] 表 10

[0133]

特征	%更少缺陷
	(5 μm 相对 12 μm 箔层)
50 μm 导线	30
75 μm 导线	4
100 μm 导线	65

125 μm 导线	62
50 μm 间距	31
75 μm 间距	19

[0134] 实施例 8

[0135] 表 11

样片标号	阳极/阴极电流 (asf)	叠层之后 C7025 托层	叠层之后 C110 托层
1	1.7	裂开	弱分离
2	1.25	弱分离	弱分离
3	1.1	裂开	弱分离
4	1.0	弱分离	不分离
5	0.8	裂开	不分离
6	0.6	不分离	不分离
附加参数:			
阳极电流电镀时间 = 10 秒			
阳极/阴极 电镀液温度 = 36-37°C			
碱性铜电流 30 asf X 20 秒, 52-55°C			

[0137] 使用 $3.05\text{g}/\text{dm}^2$ (1 盎司) 的 C110 箔片和 $3.05\text{g}/\text{dm}^2$ (1 盎司) 的 C7025 构成托片。在 NaOH 中清洁之将前该箔片样片浸入 10% 硫酸中以除去所有的表面氧化物。为提供一致性对所有的溶液都不搅动。因为该测试的目的在于比较不同拉伸强度的箔片提供可控分离力的能力, 进行测试所用的参数保持不变而两个箔片只是拉伸强度不同。叠层后 C7025 的拉伸强度是约 689.5MPa (100ksi) 且叠层后 C110 的拉伸强度是约 206.9MPa (30ksi)。

[0138] 如表 11 所示, 两个箔片的分离力都取决于阳极 / 阴极电流参数。阳极 / 阴极电流的中断点对 C7025 箔片是 $8.6\text{A}/\text{m}^2$ (0.8ASF), 而对 C110 箔片是 $11.8\text{A}/\text{m}^2$ 和 1.1ASF。这里所用的“中断点”指能够进行分离的最小阳极 / 阴极电流处理值。

[0139] 显然根据本发明提供了一种复合材料, 该复合材料包含可分离的金属箔层, 且提供了制造这种复合材料的方法, 该复合材料能充分满足这里如上所陈述的目的, 方法和优点。虽然结合实施方案对本发明进行了描述, 显然根据以上叙述对于本领域的那些技术人员, 许多选择, 修改和改变将是显而易见的。因此, 本发明的意图是在所附权利要求的主旨和广阔范围内包括所有这些选择, 修改和改变。

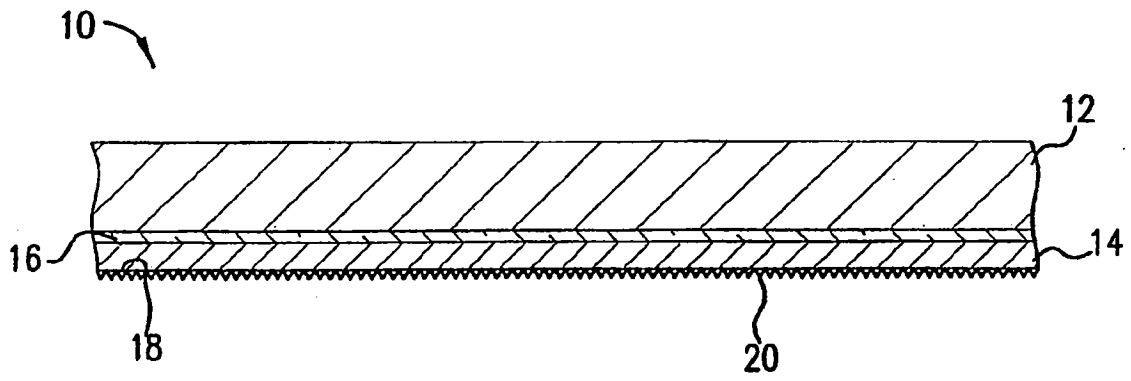


图 1

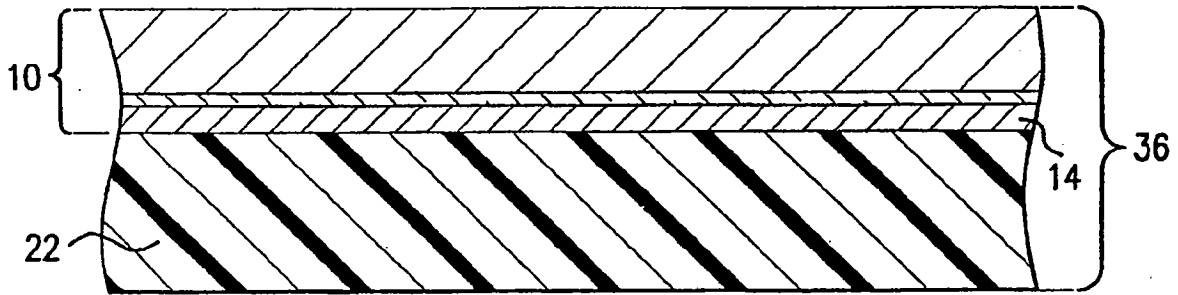


图 2

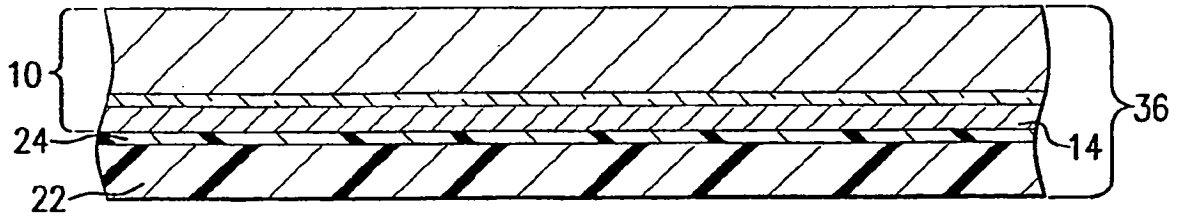


图 3

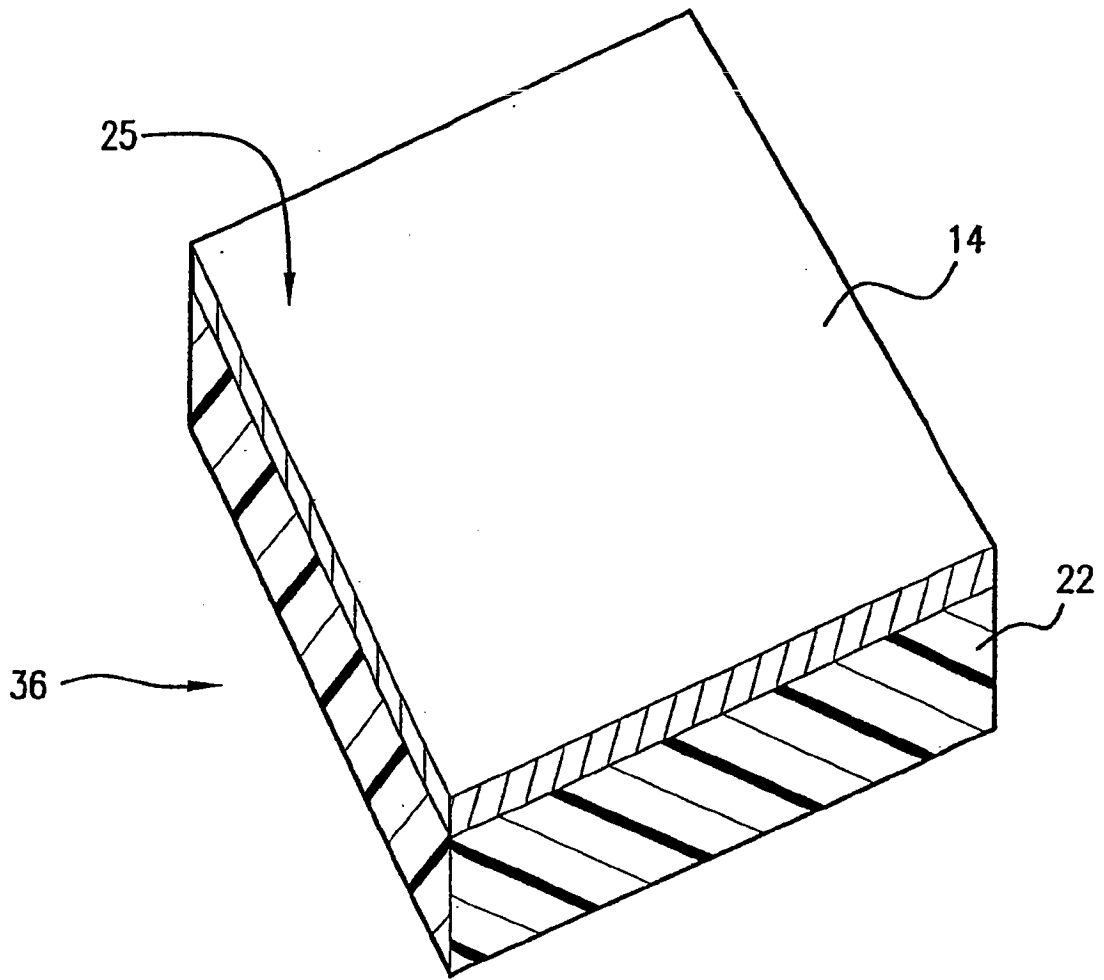


图 4

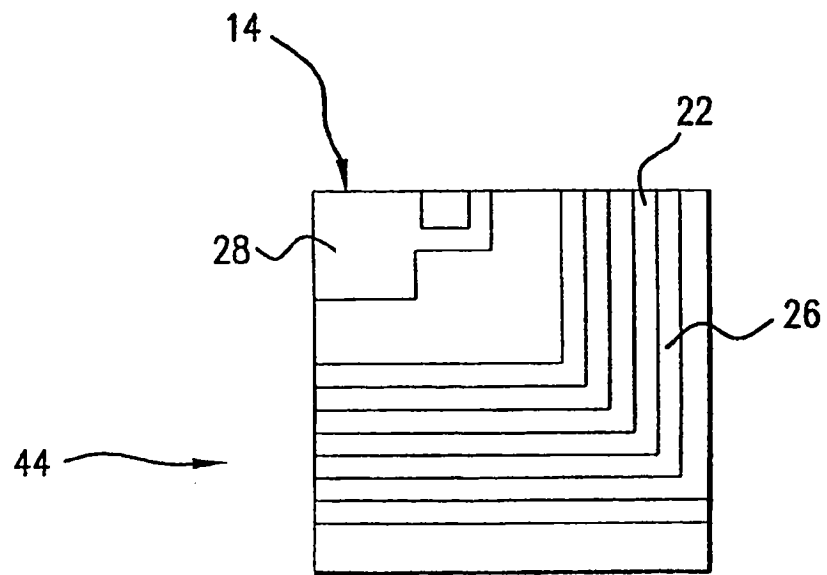


图 5

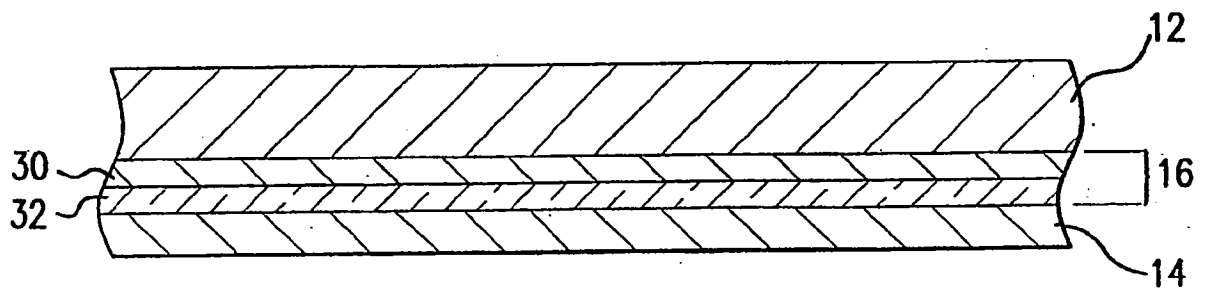
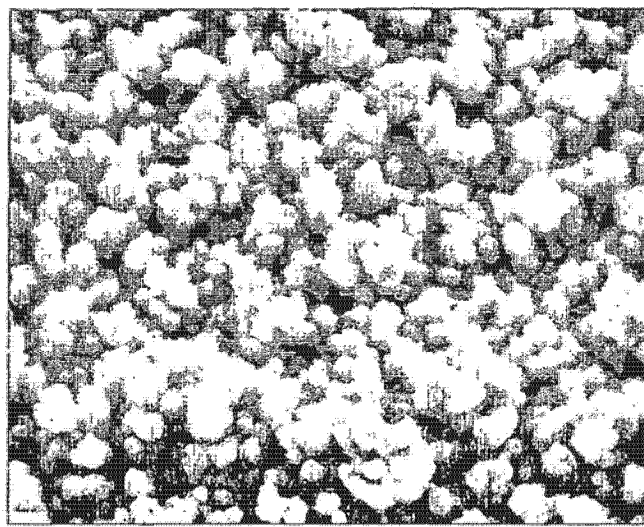


图 6



5000 X

图 7

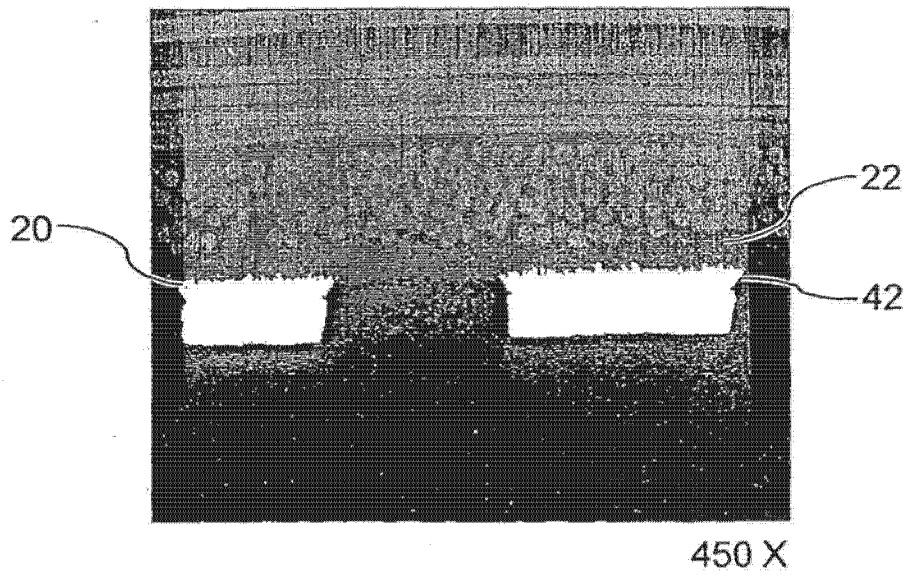


图 8

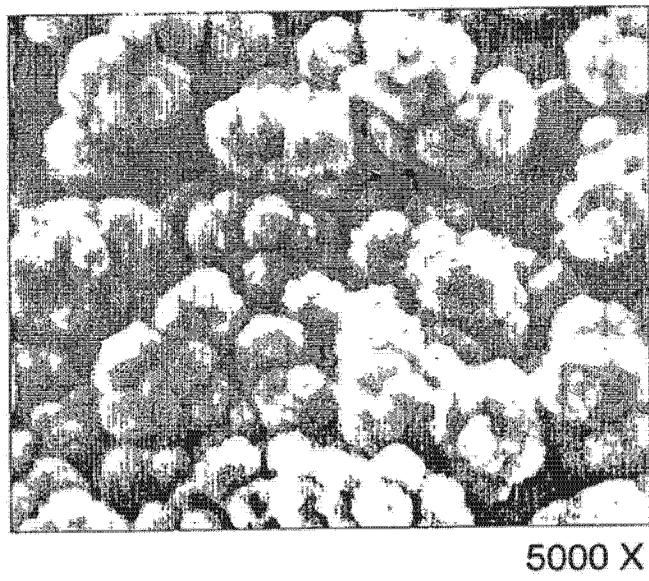


图 9

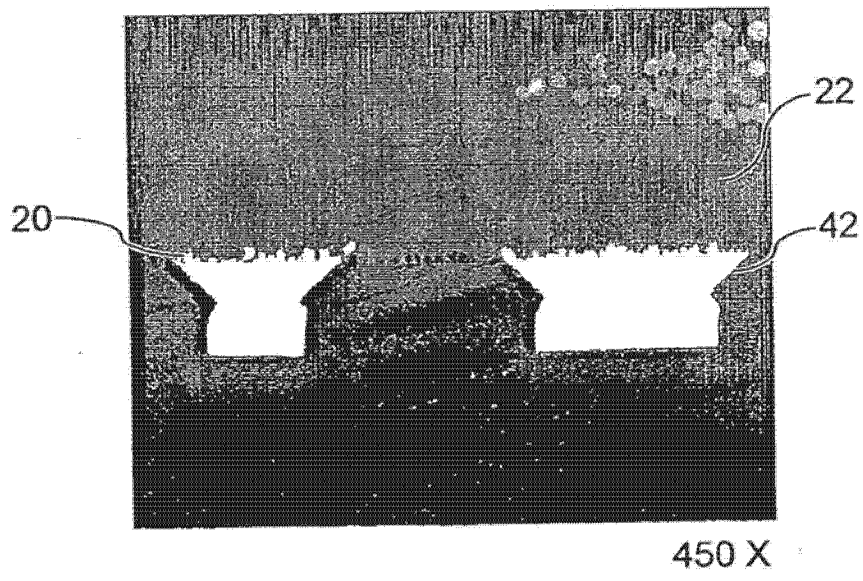


图 10

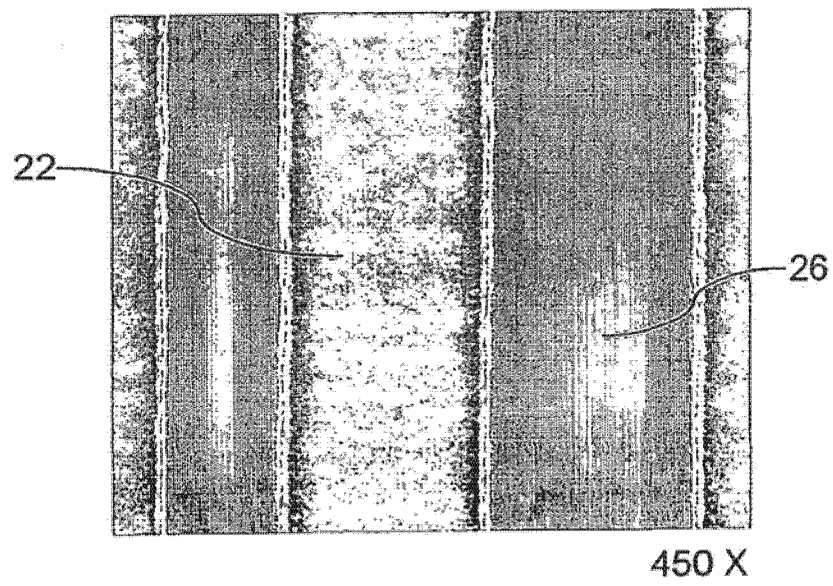


图 11

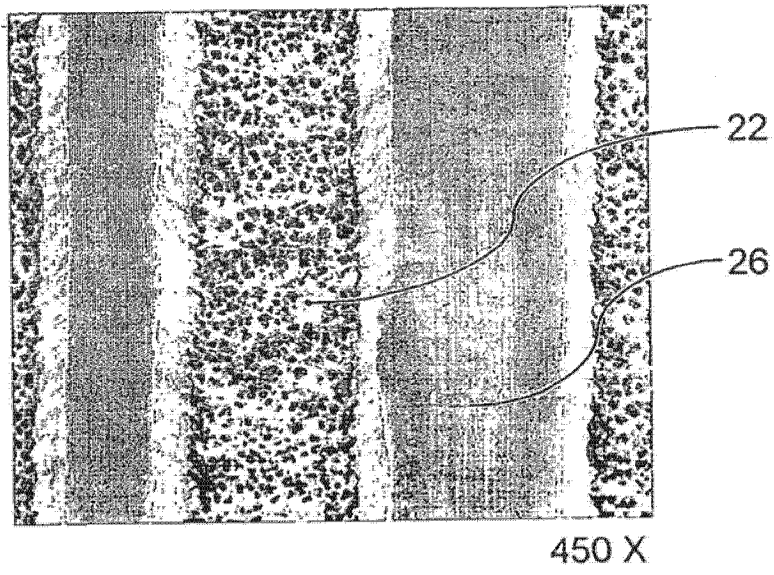


图 12

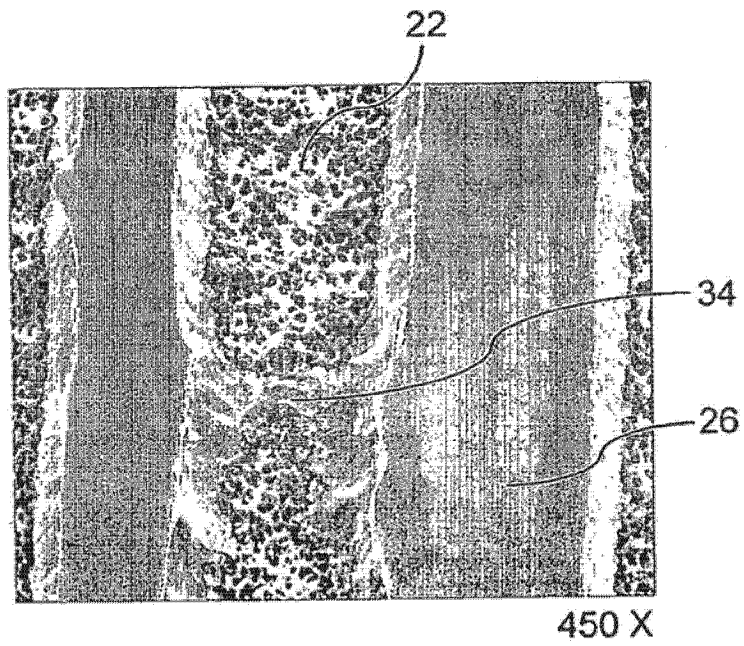


图 13

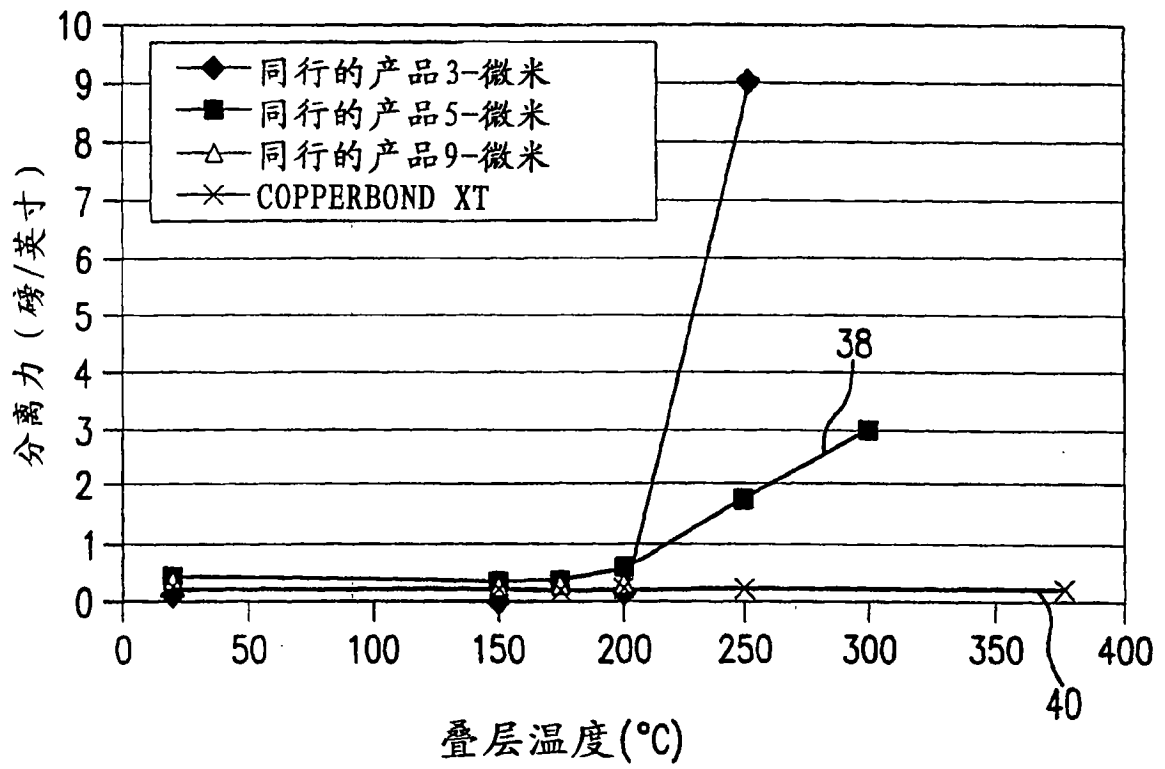


图 14

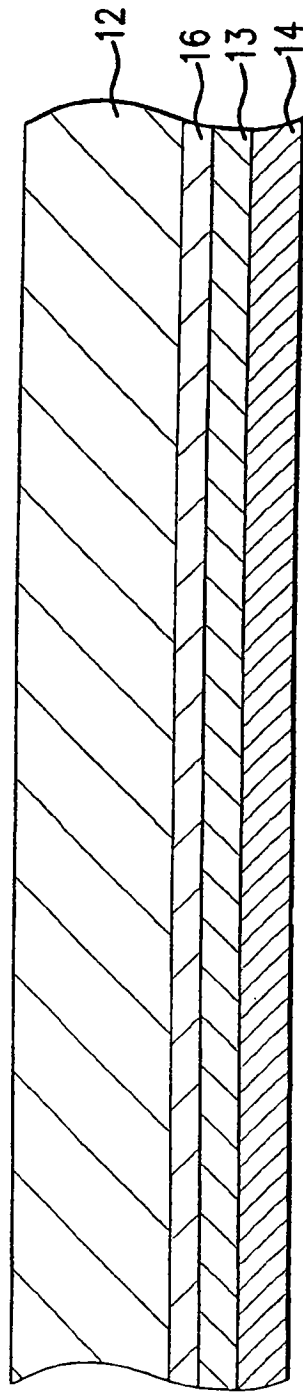


图 15