



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101502190 B

(45) 授权公告日 2011. 06. 15

(21) 申请号 200780030025. 4

(22) 申请日 2007. 06. 14

(30) 优先权数据

11/503, 780 2006. 08. 14 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009. 02. 12

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2007/013935 2007. 06. 14

(87) PCT申请的公布数据

W02008/020910 EN 2008. 02. 21

(73) 专利权人 麦克德米德有限公司

地址 美国康涅狄格州

(72) 发明人 小约翰·L·考达尼

(74) 专利代理机构 北京三幸商标专利事务所

11216

代理人 刘激扬

(51) Int. Cl.

H05K 3/38 (2006. 01)

C23C 22/36 (2006. 01)

(56) 对比文件

EP 0517400 A1, 1992. 12. 09,

US 5288377 A, 1994. 02. 22,

JP 2001-35890 A, 2001. 02. 09,

JP 2001-35890 A, 2001. 02. 09,

US 5067990 A, 1991. 11. 26,

US 5067990 A, 1991. 11. 26,

US 5550006 A, 1996. 08. 27,

审查员 赵哲

权利要求书 1 页 说明书 6 页

(54) 发明名称

提高高分子材料与金属表面粘合性的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种提高高分子材料与金属表面粘合性的方法。该方法包括用化学镀镍、化学镀钴或化学镀（或浸渍）锡层镀覆金属表面，然后在将高分子材料粘附到其上之前磷化处理该镀覆层。该方法特别适于处理印刷电路板内层和引线框架。

1. 一种提高高分子材料与金属表面粘合性的方法,该方法包括:
 - a. 非强制性选择地,将金属表面与微蚀刻剂接触;
 - b. 将该金属表面与选自自由化学镀镍磷镀液和化学镀镍硼镀液构成的物质组中的镀液接触,从而使得选自自由镍-磷和镍-硼构成的物质组中的材料被镀覆在金属表面上形成镀覆表面;
 - c. 将该镀覆表面与磷化处理组合物接触,从而在该镀覆表面上形成磷酸盐转化涂层,形成磷酸盐转化涂覆的镀覆表面;然后
 - d. 将高分子材料粘附到磷酸盐转化涂覆的镀覆表面上;其中该金属表面包含铜。
2. 一种根据权利要求1的方法,其中高分子材料包含环氧树脂。
3. 一种根据权利要求1的方法,其中使用微蚀刻剂并且该微蚀刻剂含有氯化铜。
4. 一种根据权利要求1的方法,其中在与磷酸盐组合物接触之前,镀覆表面包含少于6wt%的磷。
5. 一种根据权利要求1的方法,其中在与磷酸盐组合物接触之前,镀覆表面包含少于3wt%的磷。
6. 一种根据权利要求1的方法,其中步骤(b)包括将金属表面与化学镀镍硼镀液接触,接着与化学镀镍磷镀液接触。
7. 一种根据权利要求1的方法,其中磷化处理组合物包含锌离子。
8. 一种根据权利要求2的方法,其中在与磷酸盐组合物接触之前,镍镀覆表面包含少于6wt%的磷。
9. 一种根据权利要求2的方法,其中在与磷酸盐组合物接触之前,镍镀覆表面包含少于3wt%的磷。
10. 一种根据权利要求2的方法,其中步骤(b)包括将金属表面与化学镀镍硼镀液接触,然后与化学镀镍磷镀液接触。
11. 一种根据权利要求2的方法,其中磷化处理组合物含有锌离子。
12. 一种根据权利要求8的方法,其中使用微蚀刻剂并且该微蚀刻剂包含氯化铜。
13. 一种根据权利要求8的方法,其中步骤(b)包含将金属表面与化学镀镍硼镀液接触,然后与化学镀镍磷镀液接触。
14. 一种根据权利要求8的方法,其中磷化处理组合物含有锌离子。
15. 一种根据权利要求9的方法,其中使用微蚀刻剂并且该微蚀刻剂包含氯化铜。
16. 一种根据权利要求9的方法,其中步骤(b)包括将金属表面与化学镀镍硼镀液接触,然后与化学镀镍磷镀液接触。
17. 一种根据权利要求9的方法,其中磷化处理组合物含有锌离子。

提高高分子材料与金属表面粘合性的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及高分子材料与金属表面之间粘合性的改进。本发明特别适用于制造多层印刷电路或包封引线框架的方法。

背景技术

[0002] 在电子设备中随着进一步缩减重量和空间的需求的增长,包含一个或多个电路内层的印刷电路如今得到了广泛的应用。在多层印刷电路的常规制造中,首先通过在覆铜箔绝缘基板材料用抗蚀剂形成所需印刷电路图案的阳图图案,然后腐蚀掉曝光的铜的方法制备图案化的电路内层。除去抗蚀剂后,保留了所需的铜电路图案。

[0003] 任何特定类型的电路图案的一个或多个电路内层,以及可能构成接地层和电源层的电路内层,通过在电路内层之间插入一个或多个部分固化的绝缘基板材料层(所谓的“预浸渍层”)形成电路内层和绝缘基板材料交替的复合体,从而组合成多层电路。然后将复合体进行加热和加压以固化所述部分固化的基板材料。然后将该复合体进行加热和加压以固化该部分固化的基板材料,实现电路内层与铜的粘接。如此固化的复合体因此具有了数个钻透的通孔,然后将这些通孔金属化以提供用于使电路层导电互连的手段。在通孔金属化加工的过程中,通常在多层复合体的外表面层上形成所需的电路图案。

[0004] 形成多层印刷电路板的另一方案是通过附加或表面薄层电路技术。这些技术从非导电基板开始,在所述基板上附加镀覆电路元件。通过重复地在电路上施覆可成像涂层并在可成像涂层上再镀覆电路元件而形成更多的层。

[0005] 早已知道,电路内层的铜金属和与之接触的固化预浸渍层(或其它非导电涂层)之间形成的粘接强度存在有待改进之处,其结果是,固化的多层复合体或涂层在随后的加工和/或使用中容易分层。对应于该问题,现有技术开发出在电路内层(在用预浸层将它们组合成多层复合体之前)的铜表面上形成一层氧化铜层的技术,例如通过铜表面的化学氧化。在这点上最早的成果(所谓的“黑色氧化物”粘合促进剂)与无氧化铜的情况相比,在最终多层电路中,电路内层与绝缘基板层的粘结产生了很小的改进。关于黑色氧化物技术的随后变化包括方法:首先在铜表面上生成黑色氧化物涂层,接着用 15% 硫酸后处理该黑色氧化物沉积物,制得“红色氧化物”用作粘和促进剂,例如公开于 A. G. Osborne 的“An Alternate Route To RedOxide For Inner Layers”, PC Fab. August 1984, 以及包括直接形成红色氧化物粘合促进剂的各种变形方案,它们得到不同程度的成就。本领域最显著的改进在 Landau 的美国专利 4,409,037 和 4,844,981 中有所描述,这两者的教导以引用的方式全文包括于此,包括由相对较高的亚氯酸盐/相对较低的苛性铜氧化组合物形成的氧化物,从而导致电路内层粘合性的实质性提高。

[0006] 如先前所述,组合并固化的多层电路复合体具有随后需要金属化的通孔,以作为电路的电路层导电互连的手段。通孔的金属化包括步骤:去除孔表面的树脂胶渣、催化活化、化学镀铜沉积、电解铜沉积等。这些加工步骤中的许多都包括介质(如酸)的使用,它们能溶解暴露于通孔上或者接近通孔的电路内层部分的氧化铜粘合促进剂涂层。氧化铜的

局部溶解由在通孔周围的粉红环或晕圈的形成得到证实（由于下面曝光的铜金属的粉红色），其会导致多层电路中的局部分层。

[0007] 本领域公知该“粉红环”现象，并已花费了持续的努力来寻找实现不易出现该局部分层的多层印刷电路制造方法。一种建议为提供粘合促进氧化铜作为厚涂层，从而只简单地借助于大量的氧化铜阻止其在随后加工中的溶解。但是，由于较厚的氧化物涂层作为粘合促进剂本质上效率低，结果只会起反作用。涉及用于组合多层复合体的加压 / 固化条件的最佳化的其它建议只获得有限的成就。

[0008] 解决该问题的其它方案包括在将电路内层和预浸层组合成多层复合体之前，后处理该氧化铜粘合促进剂涂层。例如 Cordani 的美国专利 4,775,444 公开了一种方法，包括首先在电路内层的铜表面上形成氧化铜涂层，然后在将电路内层加入到多层组合体之前与铬酸水溶液接触。该处理用于稳定和 / 或保护氧化铜涂层不溶解于随后加工步骤（例如通孔金属化）中遭遇的酸介质中，从而使粉红环 / 分层的可能性最小化。

[0009] Akahoshi 等的美国专利 4,642,161, Nakaso 等的美国专利 4,902,551 和 Kajihara 等的美国专利 4,981,560, 以及其中列举的大量的参考文献涉及方法：在将电路内层加入到多层电路组合体之前，首先处理电路内层的铜表面，获得促进粘合氧化铜表面涂层。然后使用特定还原剂和条件将这样形成的氧化铜还原成金属铜。结果，在随后的通孔加工中，由于没有氧化铜用于局部溶解和铜之下的局部曝光，因此使用该电路内层的多层组合体没有形成粉红环的迹象。但是，随着其它技术，该方法就绝缘基板层和金属铜电路内层之间可得到的粘合而言是不可信的。在这些还原方法中这是特别的，因为电路粘接表面不仅仅是金属铜，而且金属铜处于不同相（即（1）从氧化铜还原的铜在（2）铜箔中的铜之上），这有可能沿着相界分离 / 分层。

[0010] Adler 的美国专利 4,997,722 和 4,997,516 同样包括在电路内层的铜表面上形成氧化铜涂层，然后用特殊的还原液处理以将氧化铜还原成金属铜。显然氧化铜的某些部分不能自始至终被还原成金属铜（而是被还原成水合氧化亚铜或氢氧化亚铜），然后这些物质被非氧化酸（不侵蚀或不溶解已被还原成金属铜的部分）溶解掉。这样，在随后的通孔加工中，因为没有氧化铜存在来局部溶解以及在下面的铜的局部曝光，因此使用该电路内层的多层组合体没有形成粉红环的迹象。但是，就绝缘层和金属铜电路内层之间的粘合而言还会再次产生问题，首先因为粘合表面是金属铜，其次是因为金属铜主要存在于不同相中（即（1）从氧化铜还原的铜在（2）铜箔的铜之上），这是一种有可能沿着相界分离 / 分层的情形。

[0011] Ferrier 等的美国专利 5,289,630（其中的教导以引用的方式全文包括于此）公开了一种方法，其中在电路元件上形成氧化铜的粘合促进层，接着进行受控溶解，以不负面影响表面形状的方式除去大量的氧化铜。

[0012] McGrath 的 PCT 申请 WO 96/19097（以及相关的美国专利 5,800,859）（其教导以引用的方式全文包括于此）公开了一种改进高分子材料与金属表面粘合性的方法。公开的该方法包括将金属表面与含有过氧化氢、无机酸、缓蚀剂和季铵表面活性剂的粘合促进组合物接触。

[0013] 本发明提出一种改进高分子材料与金属表面，特别是铜或铜合金表面粘合性的方法。提出的该方法特别应用于制备多层印刷电路板。与传统方法相比，该方法在金属和高

分子表面（即电路和中间绝缘层）之间产生最佳的粘合，消除粉红环或将其减至最少，使操作经济。

发明内容

[0014] 在此，本发明提出一种改进高分子材料与金属表面，特别是铜和铜合金表面粘合性的方法。提出的方法包括：

[0015] (1) 将金属表面与选自自由化学镀镍、化学镀钴、化学镀锡和浸渍锡构成的物质组中的镀液接触，从而使得选自自由镍、钴和锡构成的物质组中的材料被镀覆在金属表面上形成镀覆表面；

[0016] (2) 将镀覆表面与磷化处理组合物接触，从而在镀覆表面上形成磷酸盐转化涂层从而形成磷酸盐转化涂覆的镀覆表面；然后

[0017] (3) 将高分子材料粘结到磷酸盐转化涂覆的镀覆表面上。

[0018] 本发明人发现上述方法极大地提高了金属表面与高分子材料的粘合性，即使反复暴露于高温下。该方法特别适于处理如制造印刷电路板、引线框架或芯片载体所用的铜或铜合金金属表面。

具体实施方式

[0019] 所提出的方法用于改进金属表面和高分子材料之间的粘合性。该方法的用途很广泛，但该方法特别适于提高印刷电路板的铜层和上述层之间的高分子预浸层之间的粘合性，或者是用于提高铜引线框架和用于密封引线框架的包封树脂之间的粘合性。所提出的方法包括：

[0020] (1) 非强制性选择地，但优选，将金属表面与微蚀刻组合物接触，以蚀刻金属表面并使其粗糙；

[0021] (2) 将金属表面与选自自由化学镀镍、化学镀钴、浸渍锡和化学镀锡构成的物质组中的镀液接触，从而使得选自自由镍、钴和锡构成的物质组中的材料被镀覆在金属表面上形成镀覆表面；

[0022] (3) 将镀覆表面与磷化处理组合物接触，从而在镀覆表面上形成磷酸盐转化涂层而形成磷酸盐转化涂覆的镀覆表面；然后

[0023] (4) 将高分子材料粘结到磷酸盐转化涂覆的镀覆表面上。

[0024] 该方法能够应用于其上能够镀覆镍、钴或锡的任何金属表面上。为了在某些金属表面上镀覆镍或钴，优选在将表面与本发明的化学镀镍镀浴接触之前，用贵金属活化剂活化这些表面。在这些情况中，在非强制性选择的微蚀刻步骤之后但在化学镀步骤之前，金属表面通常与活化液接触，活化液包含胶体或离子钯、金或银。该方法特别适于处理铜或铜合金金属表面。如果金属表面包含铜或铜合金，根据所用化学镀浴的类型，可以使用或者不使用贵金属。如果金属表面是铜或铜合金，选择是 (i) 在化学镀镍（或钴）磷浴之前，使用贵金属活化剂，(ii) 在化学镀镍（或钴）磷浴之前，使用二甲基氨基硼烷预浸，(iii) 使用不需要活化剂的镍（或钴）硼浴，(iv) 使用不需要活化剂的化学镀锡或浸渍锡浴。在所有情形中，都会在金属表面上形成粘附的均匀沉积物。当处理铜或铜合金表面时，浸渍或化学镀锡浴的使用是特别优选的，因为不需使用活化剂，并且成本相对较低。

[0025] 非强制性选择地,但是优选地,将金属表面微蚀刻。在铜或铜合金金属表面的情形中,微蚀刻可以包括公知的(i)含硫的过氧化物微蚀刻(peroxide-sulfuric microetches),(ii)氯化铜微蚀刻,或(iii)过硫酸盐微蚀刻。每种情况中,对于微蚀刻优选使得金属表面均匀地变粗糙。下面的表面粗糙度提高了随后粘结的强度和可靠性。与微蚀刻液接触的时间和温度根据所用微蚀刻液的类型和金属表面的特性变化,目的是达到均匀粗糙的金属表面。

[0026] 微蚀刻之后,但与镀浴接触之前,用贵金属活化剂活化金属表面可能是必要的。如果金属表面包含铜并且直接应用在铜表面上的化学镀镍(或钴)浴是镍(或钴)次磷酸盐化学镀浴的话,贵金属活化剂可能是必要的。在这种情况下,最优选使用离子钯活化剂,例如从约10至约500ppm氯化钯的氯化钯溶液。活化剂的目的是以催化性贵金属位点来涂覆金属表面,这些位点能够引发随后的化学镀敷。如前所述,当在铜或铜合金上镀覆时,化学镀镍硼浴和化学镀锡浴或浸渍锡浴不需要活化剂。

[0027] 无论活化与否,金属表面与选自如下物质构成的物质组中的镀浴接触:化学镀镍,化学镀钴,化学镀锡和浸渍锡,接触时间和温度足以镀覆约2~50微英寸的金属。化学镀镍(或钴)浴可以是化学镀镍(或钴)-磷型(即镍(或钴)/次磷酸钠),或者它可以是镍(或钴)-硼(即镍/二甲基氨基硼烷型或镍(或钴)/氢硼化钠型)。为了成本、可靠性和环境安全性,优选使用化学镀镍磷浴或浸渍(或化学镀)锡浴。但是如果使用化学镀镍磷浴,镍沉积物中磷的浓度控制在相对较低的数值是重要的。优选化学镀镍(或钴)磷沉积物含少于6wt%的磷,最优选少于3wt%的磷。最优选地,如果是印刷电路,化学镀镍步骤包括:(i)化学镀硼触击镀敷(strike)来制备非常薄的镍层,在所述镍层上可以不用活化而用镍磷浴进行镀覆,接下来(ii)无需贵金属活化金属表面,化学镀镍磷浴。另一优选方案是使用化学镀锡或浸渍锡浴。本发明所用的典型化学镀镍硼浴如下:

[0028] 组分 浓度(g/l)

[0029] 硫酸镍六水合物 4.9

[0030] 苹果酸 2.6

[0031] DMAB 1.18

[0032] 甘氨酸 3.8

[0033] 水 余量

[0034] pH = 4.9

[0035] 本发明所用的典型低磷化学镀镍磷浴如下:

[0036] 组分 浓度(G/L)

[0037] 镍(来自硫酸镍) 6.0

[0038] 次磷酸钠 45

[0039] 铅(来自乙酸铅) 1.2ppm

[0040] 硫脲 3ppm

[0041] 金属表面上待镀覆的镍总厚度优选为5~25微英寸。

[0042] 如果选择化学镀锡或浸渍锡并且金属表面包含铜的话,锡就会无需活化而有效的镀覆在铜表面上。典型化学镀锡或浸渍锡浴包含:(i)亚锡离子,(ii)增溶酸,例如氟硼酸或甲磺酸,和(iii)硫脲。有用的浸渍锡配方是:

[0043]	组分	浓度 (G/L)
[0044]	氟硼酸	275
[0045]	氟硼酸亚锡	6
[0046]	硫脲	80
[0047]	酒石酸	35

[0048] 本发明出乎意料地发现,当镍或钴表面磷含量低(即小于 10wt%,优选小于 6wt%,最优选小于 3wt%)时,能够在浸渍(或化学镀)锡表面上以及化学镀镍(或钴)表面上形成优异且均匀的磷酸盐转化涂层。

[0049] 接下来将镀覆的金属表面与磷酸盐转化涂覆组合物接触,从而使得磷酸盐转化涂层形成在镀覆表面上。优选地,磷酸盐转化涂层是锌-磷酸盐转化涂层。为使磷酸盐转化涂层有效地形成在镀覆表面上,磷酸盐浴必须腐蚀镀覆表面。本发明人还发现:化学镀镍(或钴)沉积物中高浓度的磷(高于约 10wt%)将会抑制良好的磷酸盐转化涂层的有效形成。用于磷酸盐转化涂层浴的典型和优选组合物如下:

[0050]	组分	浓度 (g/l)
[0051]	磷酸 (75%)	362
[0052]	氧化锌	14.65
[0053]	碳酸钙	0.5
[0054]	硝酸	213.3
[0055]	硫酸镍	7.35
[0056]	氟氢化钠	10.39
[0057]	硝酸钠	21.4
[0058]	水	余量

[0059] 用水将上述浓缩液稀释成 7%(体积)。

[0060] 磷酸盐浴中的接触时间和温度可以变化,但是接触时间优选约 1~10 分钟,温度优选 90°F~160°F。通常磷酸盐转化涂覆组合物包含:(i) 磷酸,(ii) 硝酸和氟化物离子。优选磷酸盐组合物包含锌离子。在这点上,请参照 Miyamoto 的美国专利 4,838,957,其公开的内容以引用的方式全文包括于此。优选磷酸盐组合物还包含亚硝酸盐化合物,最优选亚硝酸盐。

[0061] 施覆磷酸盐转化涂层之后,将表面干燥,然后可以有效地粘附于高分子材料。如果是印刷电路板的情形,用本发明的方法处理铜或铜合金电路迹线和零件(traces and features),然后与高分子材料层合形成多层电路板。如果是引线框架或芯片载体,用本发明的方法处理或部分处理引线框架或芯片载体,然后用高分子材料包封。

[0062] 本发明通过如下例子不加以限定地进一步描述了本发明。

[0063] 实施例 1

[0064] 以如下方式加工一片铜箔和一片覆铜板:

[0065] (1) 在 100°F 下在含氯化铜的微蚀刻液中微蚀刻 3 分钟。

[0066] (2) 清洗。

[0067] (3) 在 55ppm 的氯化钯溶液中 100°F 下活化 1 分钟,。

[0068] (4) 在 160°F 下在如下组合物中用化学镀镍镀覆 1 分钟:

[0069]	<u>组分</u>	<u>浓度 (G/L)</u>
[0070]	镍 (来自硫酸镍)	6.0
[0071]	连二磷酸钠	45
[0072]	铅 (来自乙酸铅)	1.2ppm
[0073]	硫脲	3ppm

[0074] (5) 清洗。

[0075] (6) 干燥。

[0076] 然后使用热压通过插入几片部分固化的预浸渍片而将该箔层合到覆铜板上。然后剥离测试一英寸宽的箔条,结果如下:

[0077]	<u>粘合性 lb/in.</u>	<u>在 550° F 下的秒数</u>
[0078]	6.8	0
[0079]	6.6	30
[0080]	6.5	60