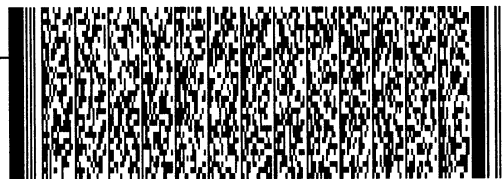
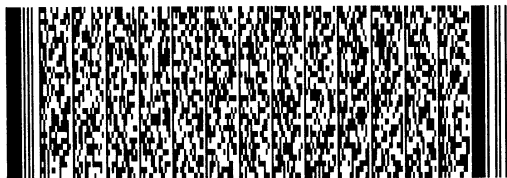


申請日期:	91.8.21	IPC分類
申請案號:	91118869	C25D ⁵ /48

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、 發明名稱	中文	製造銅-樹脂組成材料之方法
	英文	METHOD FOR MANUFACTURING COPPER-RESIN COMPOSITE MATERIAL
二、 發明人 (共4人)	姓名 (中文)	1. 清田優 2. 土田秀樹 3. 今成真明
	姓名 (英文)	1. MASARU SEITA 2. HIDEKI TSUCHIDA 3. MASAOKI IMANARI
	國籍 (中英文)	1. 日本 JP 2. 日本 JP 3. 日本 JP
	住居所 (中文)	1. 日本國埼玉縣北足立郡伊奈町榮3-169-5 2. 日本國埼玉縣蓮田市見沼町15-26 3. 日本國埼玉縣三郷市幸房1417-9
	住居所 (英文)	1. 3-169-5, Sakae, Inamachi, Kitaadachi-gun, Saitama, Japan 2. 15-26, Minuma-cho, Hasuda-shi, Saitama, Japan 3. 1417-9, Kobo, Misato-shi, Saitama, Japan
三、 申請人 (共1人)	名稱或 姓名 (中文)	1. 希普列公司
	名稱或 姓名 (英文)	1. SHIPLEY COMPANY, L. L. C.
	國籍 (中英文)	1. 美國 US
	住居所 (營業所) (中文)	1. 美國・麻州01752・馬爾柏洛・森林街455號 (本地址與前向貴局申請者不同)
	住居所 (營業所) (英文)	1. 455 Forest Street Marlborough, Massachusetts 01752 U. S. A.
	代表人 (中文)	1. 達瑞爾・P・弗里基
	代表人 (英文)	1. DARRYL P. FRICKEY



申請日期：	IPC分類
申請案號：	

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、 發明名稱	中 文	
	英 文	
二、 發明人 (共4人)	姓 名 (中 文)	4. 杉田芳博
	姓 名 (英 文)	4. YOSHIHIRO SUGITA
	國 籍 (中 英 文)	4. 日本 JP
	住 居 所 (中 文)	4. 日本國埼玉縣北足立郡伊奈町榮5-24-3
	住 居 所 (英 文)	4. 5-24-3, Sakae, Inamachi, Kitaadachi-gun, Saitama, Japan
三、 申請人 (共1人)	名稱或 姓 名 (中 文)	
	名稱或 姓 名 (英 文)	
	國 籍 (中 英 文)	
	住 居 所 (營 業 所) (中 文)	
	住 居 所 (營 業 所) (英 文)	
	代 表 人 (中 文)	
	代 表 人 (英 文)	



一、本案已向

國家(地區)申請專利	申請日期	案號	主張專利法第二十四條第一項優先權
日本 JP	2001/08/21	特願2001-250441	有

二、☐主張專利法第二十五條之一第一項優先權：

申請案號：

日期：

三、主張本案係符合專利法第二十條第一項☐第一款但書或☐第二款但書規定之期間

日期：

四、☐有關微生物已寄存於國外：

寄存國家：

寄存機構：

寄存日期：

寄存號碼：

☐有關微生物已寄存於國內(本局所指定之寄存機構)：

寄存機構：

寄存日期：

寄存號碼：

☐熟習該項技術者易於獲得, 不須寄存。



五、發明說明 (1)

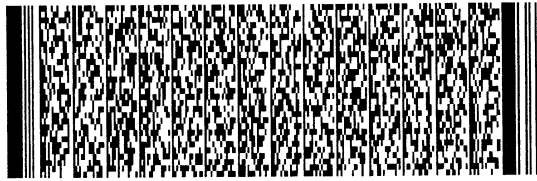
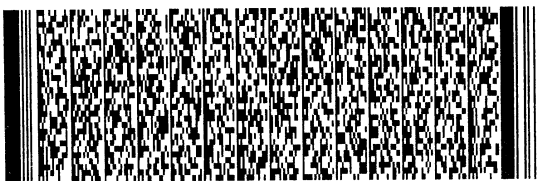
[發明背景]

本發明係有關於一種製造銅-樹脂組成材料之方法。另外，本發明係有關於用於前述製造銅-樹脂組成材料之銅-樹脂組成中間材料。

過去，製造例如印刷電路板之銅-樹脂組成材料時，就已經使用過將銅薄膜附於樹脂基材上所組成之銅-樹脂組成中間材料。於該製造標的銅-樹脂組成材料之方法中，對該銅-樹脂組成中間材料施以電解鍍銅處理或圖案形成程序。

一種用以製造此等類型之銅-樹脂組成中間材料之方法包含將鈮或鈮-錫觸媒固著於該樹脂基材上，然後以含銅離子及還原劑之無電鍍銅浴進行處理而無需使用硫酸等對該觸媒施以加速處理。藉由此等方法製造之銅-樹脂組成中間材料具有比普通無電鍍銅之方法所獲得之銅薄膜，具有更均勻及更細微之顆粒（於本說明書中，"普通無電鍍銅之方法"該詞意指利用硫酸等對該鈮-錫觸媒施以加速處理，接著藉由含銅離子及甲醛之浴槽進行處理而形成銅薄膜之方法）。另外，相較於基底係由普通電解鍍銅處理所形成之銅薄膜，具有該電解鍍銅處理期間之電解銅之沉積速率較快，且該沉積電解銅係更均勻及顆粒更細微的優點。

於習知的銅-樹脂組成材料的製造方法中，使用經製造及儲存之材料作為該銅-樹脂組成中間材料。於此等情況中，於該銅-樹脂組成中間材料儲存期間，該銅薄膜表



五、發明說明 (2)

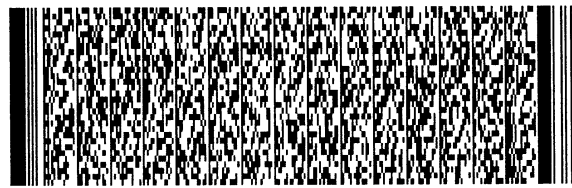
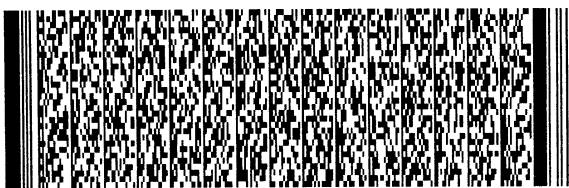
面上會形成氧化物薄膜，當電解鍍銅處理接著直接於此等氧化物薄膜上進行時，容易發生最終得到之銅-樹脂組成材料中銅層分離之缺點。因為此等原因，當銅-樹脂組成中間材料欲進行電解鍍銅時，通常，於該電解鍍銅處理之前，先進行脫脂處理，或脫脂處理接著蝕刻處理以移除該氧化物薄膜。另外，不僅當氧化物薄膜已經形成時必須進行相似的處理，甚至當該銅薄膜受到其他材料之污染時亦同。以移除污染物。

對該銅-樹脂組成材料施以圖案化處理時，於該銅-樹脂組成中間材料之銅薄膜上形成光阻層，然後進行該圖案化處理。於此等情況中，通常對該銅薄膜施以蝕刻處理或拋光處理以增進該光阻層及銅薄膜之間的黏合。

如上所述，經常對該銅-樹脂組成材料之製造中用作中間材料之銅-樹脂組成中間材料施以脫脂處理、蝕刻處理或拋光處理，所以需要一種能夠耐受此等處理之材料。

一般之電解鍍銅方法中，於含硫酸或其他此等物質作為主要成分之溶液中對鈇-錫觸媒施以加速處理，接著以含銅離子及甲醛之浴槽處理而形成銅薄膜，可以使用厚層無電鍍銅法形成能夠耐受該脫脂處理、蝕刻處理或拋光處理之沉積銅薄膜厚度(1.5至2.5微米)。

然而，將鈇或鈇-錫觸媒固著於樹脂基材上並且於含銅離子及還原劑之無電鍍銅浴中處理此等材料，而無需使用含硫酸或其他此等物質作為主要成分之溶液對該觸媒施以加速處理以製造銅-樹脂組成中間材料之方法中，當該



五、發明說明 (3)

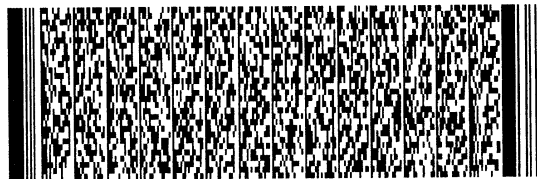
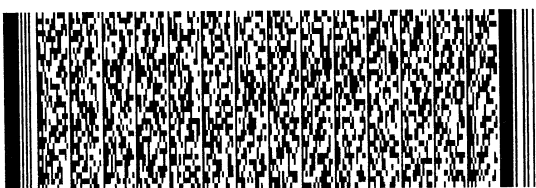
無電鍍銅浴不含甲醛時，該銅薄膜具有約 0.08 微米或更薄之膜厚，有的情況中該銅薄膜無法耐受蝕刻處理。因為此等原因，藉由上述方法製造銅-樹脂組成中間材料時，會有該電解鍍銅層分離及形成不當圖案之缺點。

另外，將鈇或鈇-錫觸媒固著於樹脂基材上，利用含銅離子及還原劑之無電鍍銅浴進行處理，而無需使用含硫酸或其他此等物質作為主要成分之溶液對該觸媒施以加速處理之方法中，當含銅離子及還原劑之鍍覆浴中含有甲醛時，可以製造具有約 0.08 微米或更大厚度之銅薄膜。然而，對於該銅-樹脂組成中間材料，形成適當厚度之銅薄膜以耐受該蝕刻處理或拋光處理需要一段長時間。

[發明概述]

本發明企圖解決上述一般習知的電解鍍銅法之類型中未出現，但會隨著無電鍍銅法之發展而產生的新問題；於該無電鍍銅法中，係將鈇或鈇-錫觸媒固著於樹脂基材上，利用含銅離子及還原劑之無電鍍銅浴處理，而無需使用含硫酸或其他此等物質作為主要成分之溶液對該觸媒施以加速處理。

特定言之，本發明提供一種可以耐受電解鍍銅處理前之蝕刻處理或拋光處理之銅-樹脂組成中間材料，該電解鍍銅處理係於氧化物薄膜形成於該銅薄膜上之前進行；其中將鈇或鈇-錫觸媒固著於樹脂基材上，接著藉由含銅離子及還原劑之無電鍍銅浴處理，而無需使用含硫酸或其他此等物質作為主要成分之溶液對該觸媒施以加速處理，即



五、發明說明 (4)

可於樹脂基材上形成此等銅薄膜。另外，本發明提供一種用以製造銅-樹脂組成材料之方法，該方法包含用以製造該銅-樹脂組成中間材料之程序，相較於厚層電解鍍銅處理，該方法降低了製造成本及處理時間。

本發明係有關於用以製造銅-樹脂組成材料之方法，包括 1)將鈰或鈰-錫觸媒固著於樹脂基材上，2)利用含銅離子及還原劑之無電鍍銅浴處理固著觸媒之樹脂基材而無需進行觸媒加速處理，即可於該樹脂基材上形成銅薄膜，3)於該樹脂基材之銅薄膜表面上之氧化物薄膜形成之前，對具有該銅薄膜之樹脂基材施以電解鍍銅處理，由此製造銅-樹脂組成中間材料，4)蝕刻或拋光該銅-樹脂組成中間材料，及 5)對經蝕刻或拋光之銅-樹脂組成中間材料施以電解鍍銅處理或圖案形成處理以形成該銅-樹脂組成材料。

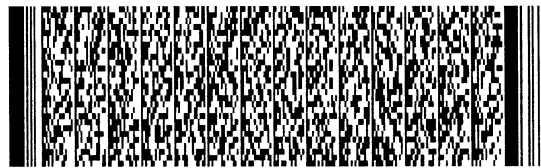
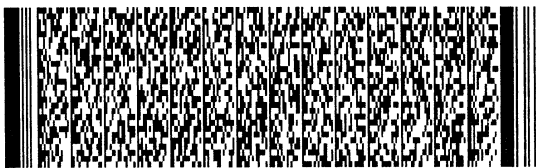
另外，本發明係有關於用於前述製造銅-樹脂組成材料之方法中的銅-樹脂組成中間材料。

另外，本發明係有關於藉由前述用以製造銅-樹脂組成材料之方法所製造之銅-樹脂組成材料。

[發明之詳細說明]

本發明中用以製造銅-樹脂組成材料之方法包含以下之步驟："(1)將鈰或鈰-錫觸媒固著於樹脂基材上"。

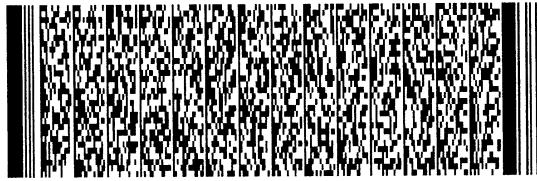
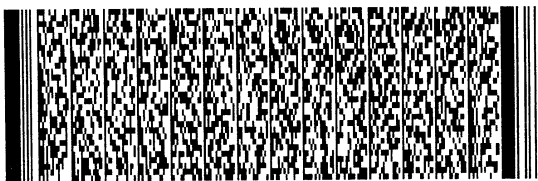
用於本發明之方法的樹脂基材係由任何樹脂組成並具有任何形狀之樹脂基材；惟樹脂基材必須具有適合於使用目的之物性，例如強度及耐腐蝕性。可用於本發明之樹脂



五、發明說明 (5)

基材並未限於樹脂成型物，亦可為將例如玻璃纖維及補強劑之補強材料導入該樹脂而形成之組成材料。換言之，該材料可於陶瓷、玻璃、金屬或其他各種成分組成之基材上施以樹脂塗層而形成。

任何樹脂皆可用於該樹脂基材，且實例包含高密度聚乙烯、中密度聚乙烯、支鏈的低密度聚乙烯、線性低密度聚乙烯、超高分子量聚乙烯及其他聚乙烯樹脂、聚丙烯樹脂、聚丁二烯、聚丁烯樹脂 (polybutene resin, polybutylene resin)、聚苯乙烯樹脂及其他聚烯烴樹脂；聚氯乙烯樹脂、聚偏氯乙烯樹脂、聚偏氯乙烯-氯乙烯共聚物樹脂、氯化聚乙烯、氯化聚丙烯、四氯乙烯及其他經鹵化之樹脂；AS樹脂；ABS樹脂；MBS樹脂；聚乙烯醇樹脂；聚丙烯酸甲酯及其他聚丙烯酸酯樹脂；聚甲基丙烯酸甲酯及其他聚甲基丙烯酸酯樹脂；甲基丙烯酸甲酯-苯乙烯共聚物樹脂；順丁烯二酸酐-苯乙烯共聚物樹脂；聚乙酸乙烯酯；纖維素丙酸酯樹脂、纖維素乙酸酯樹脂及其他纖維素樹脂；環氧樹脂；聚醯亞胺樹脂；耐龍 (nylon) 及其他聚醯胺樹脂；聚醯胺醯亞胺樹脂；聚丙烯酸樹脂；聚醚醯亞胺樹脂；聚醚 [sic] 醯酮樹脂；聚環氧乙烷樹脂；PET樹脂及其他各種聚酯樹脂類；聚碳酸酯樹脂；聚砜樹脂；聚乙烯醚樹脂；聚乙烯醇縮丁醛樹脂；聚苯醚及其他聚伸苯醚樹脂類；聚苯硫醚樹脂；聚對苯二甲酸丁二酯樹脂；聚甲基戊烯樹脂；聚縮醛樹脂；氯乙烯-乙酸乙烯酯共聚物；乙烯-乙酸乙烯酯共聚物；乙烯氯乙烯共聚

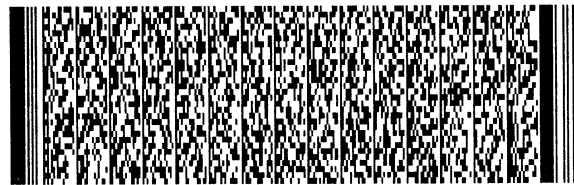


五、發明說明 (6)

物；及其他共聚物及摻混的熱塑性樹脂類、環氧樹脂；二甲苯樹脂；鳥糞胺樹脂；二烯丙基苯二甲酸酯樹脂；乙烯酯樹脂；酚樹脂；不飽和聚酯樹脂；呋喃樹脂；聚醯亞胺樹脂；聚胺酯樹脂；順丁烯二酸樹脂；三聚氰胺樹脂；尿素樹脂；及其他熱固性樹脂類，以及其混合物。然而，實例並不限於此。較佳的樹脂係環氧樹脂、聚醯亞胺樹脂、乙烯樹脂、酚樹脂、耐龍樹脂、聚伸苯醚樹脂、聚丙烯樹脂、氟為主的樹脂及 ABS樹脂，而較佳的實例係環氧樹脂、聚醯亞胺樹脂、聚伸苯醚樹脂、氟樹脂及 ABS樹脂，而環氧樹脂及聚醯亞胺樹脂係特別適合的。該樹脂基材可以由單獨的樹脂組成，或由多種樹脂組成。另外，該材料可以藉由將樹脂塗覆或積疊於另一種基材上所製成之組成材料。

可由市面上購得之習知鈮或鈮-錫觸媒皆可用作本發明中所使用之鈮或鈮-錫觸媒。所使用之鈮或鈮-錫觸媒可以觸媒溶液之形態使用，其中該鈮或鈮-錫觸媒係以膠質形態存在於介質中。例如，可以使用將 Crimson Activator 5300鈮-錫觸媒（由 Shipley公司製造）或 Conductron DP-H Activator鈮-錫觸媒（由 LeadRonal Japan股份有限公司製造）稀釋於預浸溶液中所製成之材料，但實例不限於此等材料。使用鈮-錫觸媒時，一般而言該觸媒中鈮對錫之比率係於 1: 1至 1: 100之範圍中，較佳係 1: 1至 1: 10。

於步驟 (1)中，首先將鈮或鈮-錫觸媒固著於該樹脂基



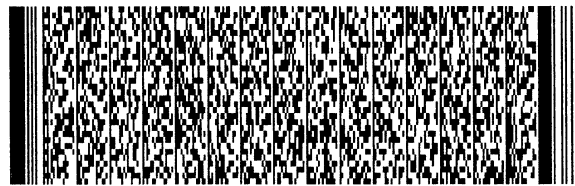
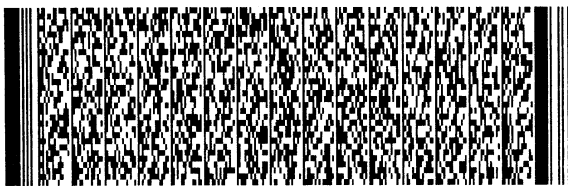
五、發明說明 (7)

材上。用以固著觸媒之方法的實例包含任何將觸媒固著於該樹脂基材之方法。可以例舉的實例包含，但不限於，將該樹脂基材浸於觸媒液體中之方法或以觸媒液體噴灑該樹脂基材之方法。視需要，在固著該觸媒前，藉由用含陽離子型界面活性劑或其他此等物質之調節劑進行浸漬或噴灑處理，有助於將鈰或鈰-錫觸媒固著於該樹脂基材。因此，調節處理、蝕刻處理或其他此等處理皆可以進行。

就鈰濃度而論，用於本發明之觸媒液體中的觸媒濃度係 30 至 500 mg/L，較佳 70 至 200 mg/L。如果該鈰濃度太低，則步驟 (2) 中將無法獲得充分之銅沉積，其中該步驟係以含還原劑之無電鍍銅浴進行處理。另一方面，如果該鈰濃度太高，則會吸附過量的鈰觸媒，使黏結變弱而增加成本。

用以將觸媒固著於該樹脂基材之處理係如上述藉由將該樹脂基材浸於該觸媒溶液中或噴灑觸媒液體於該樹脂基材上而進行。以垂直處理而言，該固著時間一般係 3 至 10 分鐘，較佳 5 至 8 分鐘。該固著處理溫度一般係 25 至 50°C，較佳 35 至 45°C。就水平處理而言，該固著時間一般係 15 秒至 3 分鐘，較佳 30 秒至 2 分鐘。該水平處理之固著處理溫度一般係 25 至 50°C，較佳 35 至 45°C。

構成製造本發明之銅-樹脂組成材料之方法的方法包含步驟 (2)：利用含銅離子及還原劑之無電鍍銅浴處理該基材，而無需進行觸媒加速處理，即可在該樹脂基材上形成銅薄膜。在步驟 (2) 中，藉由上述處理所獲得在其表面

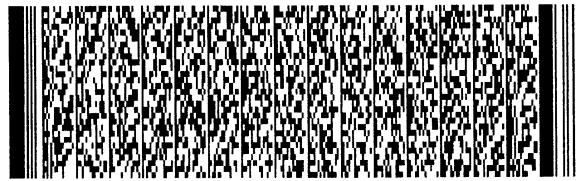
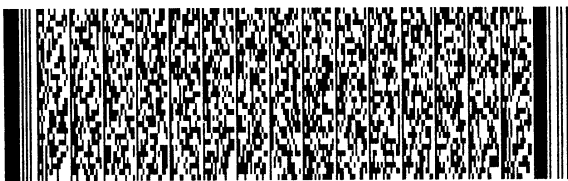


五、發明說明 (8)

上具有觸媒之樹脂基材，係以本發明之無電鍍銅浴處理，而不需進行一般無電鍍銅法中所實行的加速處理。於本發明中，"無電鍍銅浴"該詞意指藉著與表面上具有鈀或鈀-錫觸媒之基材接觸，無需實行加速處理，而能於基材上形成銅薄膜之溶液。使用甲醛之習知無電鍍銅法，係於固著該觸媒之後在該觸媒加速處理過程中自鈀-錫觸媒中移除錫。相較於經加速處理之觸媒，使用未經加速處理之觸媒時，並未曝露出對甲醛而言具有高觸媒活性之鈀，所以該無電鍍銅反應所需之誘發時間顯著地增長。使用未經加速處理之觸媒時，觸媒變成混於該無電鍍銅浴中，使該無電鍍銅浴不安定，並造成分解。

於本發明中，"無需對該觸媒施以加速處理"一詞係意指用以將該未活化觸媒固著於該基材及隨後之無電鍍銅浴處理之間，無需以單一獨立之程序進行用以增加該觸媒活性之處理。利用本發明之無電鍍銅浴進行之處理中，當該無電鍍銅浴含有高反應性還原劑時，該無電鍍銅反應將與該無電鍍銅浴中該觸媒之活化反應同時進行。於此等情況中，該觸媒之觸媒活性提高了，但此等活化並未以單一獨立之程序進行。因此，雖然藉由以該無電鍍銅浴進行處理而提高了該觸媒之觸媒活性，但"無需對該觸媒施以加速處理"仍然適用。

用於步驟(2)之無電鍍銅浴中含有銅離子及還原劑，因此利用該無電鍍銅浴之處理，可直接於該樹脂基材上形成銅薄膜。將觸媒固著於該樹脂基材之後，利用本發明之



五、發明說明 (9)

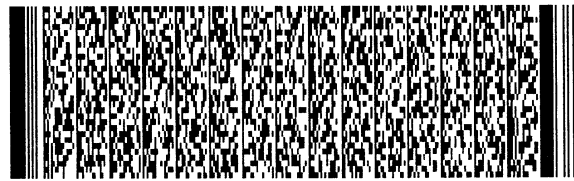
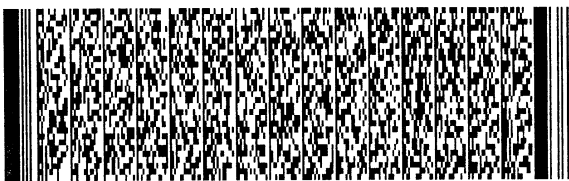
無電鍍銅法，以含銅離子及還原劑之無電鍍銅浴進行處理。結果，經固著並用作為觸媒之鈀或鈀-錫將以金屬層之形式存在於該樹脂基材上所形成之銅薄膜中。

於本發明中，該無電鍍銅浴不含甲醛，且固著有觸媒之基材與本發明之無電鍍銅浴接觸時，銅沉積將迅速引發，並且，銅將覆蓋整個觸媒表面而結束該反應。視銅沉積反應之結束而定之銅塗層厚度，可以依據各種參數加以調整，但一般係 0.01 至 0.2 微米，較佳 0.01 至 0.08 微米，更佳為 0.03 至 0.08 微米。相較於藉由包含使用含甲醛之無電鍍銅浴進行加速處理之加速方法的普通無電鍍銅，利用相同觸媒及樹脂基材所獲得之銅塗層的一般厚度 0.2 至 0.5 微米之厚度，此等沉積物係薄的。

以步驟 (2) 中之無電鍍銅浴進行之處理係藉由將該樹脂基材浸於無電鍍銅浴中或藉由將無電鍍銅浴噴灑至該樹脂基材而進行。

步驟 (2) 可以水平程序 (亦意指 "水平處理")，以水平狀態處理該樹脂基材，或藉由垂直程序 (亦意指 "垂直處理")，使該樹脂基材以垂直狀態進行處理。

當該無電鍍銅浴不含甲醛時，於垂直處理中，該溶液處理時間一般係 1 至 5 分鐘，較佳 1 至 2 分鐘。於此等垂直處理中，該溶液處理溫度一般係 30 至 70°C，較佳 50 至 60°C。就水平處理而言，該溶液處理時間一般係 15 秒至 2 分鐘，較佳 30 秒至 1 分鐘。於水平處理中，該溶液處理溫度一般係 30 至 70°C，較佳 50 至 60°C。於本發明無電鍍銅法之較佳



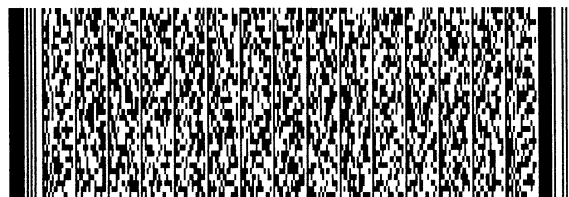
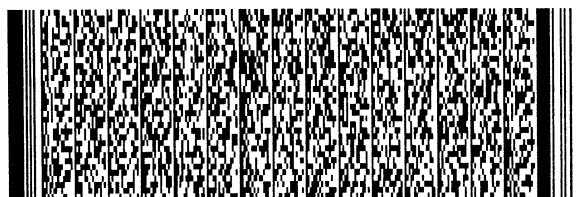
五、發明說明 (10)

模式中，相較於利用含甲醛並使用相同觸媒及樹脂基材之無電鍍銅浴進行無電鍍銅之情況，該銅沉積時間係短的，故整個系統之處理時間因而減短。

當步驟(2)之無電鍍銅浴含甲醛時，經沉積之銅具有自動催化的功能，所以不會發生如上述之銅薄膜沉積之結束。因此，藉由增加處理時間即可形成適當膜厚之銅薄膜。對於垂直處理而言，該溶液處理時間係一般係10至30分鐘，較佳15至20分鐘。一般而言，該溶液處理溫度係20至70°C，較佳25至30°C。對於水平處理而言，該溶液處理時間一般係5至30分鐘，較佳10至20分鐘。於此等水平處理中，該溶液處理溫度一般係20至70°C，較佳25至40°C。

該無電鍍銅浴中包含之銅離子的來源並不重要，只要該離子係以銅離子存在於該無電鍍銅浴中。例如，可以將溶於溶液中會產生銅離子之銅化合物供應至該溶液，或者前述之化合物可以預先溶於水中以製造含銅離子之溶液，然後供應至該浴。可以用作前述之銅來源之銅化合物可能係任何所欲之化合物而沒有任何特別限制，惟該物質必須係水溶性的，含元素銅，並且已知係於銅鍍覆浴中用作銅來源者。適用作銅來源之銅化合物包含，但不限於：硫酸銅、氯化銅、硝酸銅、氫氧化銅、胺基磺酸銅、碳酸銅及氧化銅。特別適合的係硫酸銅及氯化銅。用作上述銅化合物之銅化合物可以單獨使用，或使用銅化合物之混合物。

就金屬銅轉化率而論，該無電鍍銅浴中之銅離子濃度通常係0.5至5g/L，較佳1至2g/L。然而，當本發明之無電



五、發明說明 (11)

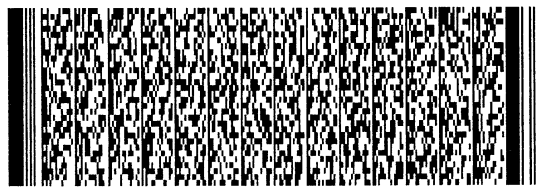
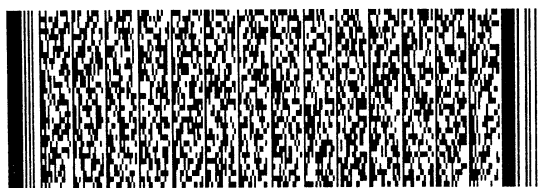
鍍銅浴含錯合劑時，該銅離子濃度可能係 2g/L 或更大，且該銅離子濃度係高的。該銅離子濃度可能高達 10g/L。

用於步驟 (2) 之無電鍍銅浴中之還原劑可能係任何物質而沒有特別限制，只要該物質係水溶性的，且能藉由銅離子之還原反應讓金屬銅沉積於樹脂基材上之物質。就該還原劑而言，較佳係甲醛以外之還原劑。甲醛以外之適合的還原劑包含，但不限於：硼氫化鈉、硼氫化鉀、二甲胺基硼烷、三甲胺基硼烷、胼及此等不同化合物之衍生物。其他適合的還原劑亦可使用。特別有用之還原劑係硼氫化鈉、硼氫化鉀、二甲胺基硼烷、三甲胺基硼烷、胼及此等不同化合物之衍生物。更有用的還原劑係硼氫化鈉及硼氫化鉀，而硼氫化鈉又更有用。可以使用單一類型之還原劑當作前述之還原劑，或使用複數種還原劑之混合物。

一般而言於該無電鍍銅浴中，該還原劑之濃度係 0.1 至 10g/L，較佳 0.5 至 2g/L。

步驟 (2) 之無電鍍銅浴可能含有任何錯合劑。此等錯合劑可能係任何類型之錯合劑，惟該錯合劑可由銅離子形成錯合物。錯合劑的實例包含，但不限於：聚醯胺類及其鹽類、胺基羧酸類及其鹽類、胺基烷醇化合物及其鹽類及氧羧酸類及其鹽類等。單一錯合劑或錯合劑之混合物皆可使用。

聚胺類及其鹽類之實例包含，但不限於：乙二胺、二乙三胺、二乙四胺及三乙四胺及氫氯化物類及其硫酸鹽類。



五、發明說明 (12)

一般而言聚胺類或其鹽類係以濃度 1 至 100 g/L 用於該無電鍍銅浴中，較佳 5 至 50 g/L。

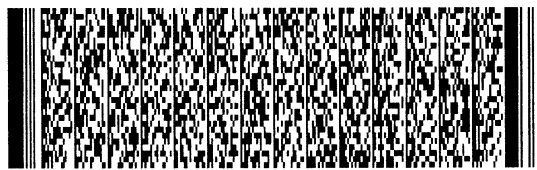
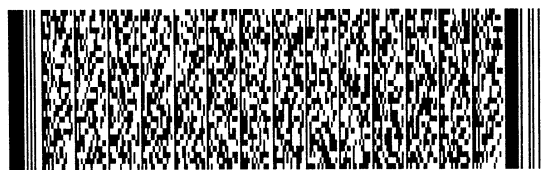
胺基羧酸類及其鹽類之實例包含，但不限於：亞胺基二乙酸及其鈉鹽、脒基三乙酸及其鈉鹽、羥乙基乙二胺三乙酸、四羥基乙二胺乙酸、二羥甲基乙二胺二乙酸、乙二胺四乙酸、環己烷-1,2-二胺四乙酸、乙二醇二乙醚二胺四乙酸、乙二胺四丙酸、N,N,N',N'-肆(2-羥丙基)乙二胺及其鈉及鉀鹽。此等化合物通常以濃度 1 至 100 g/L 用於該無電鍍銅浴中，較佳 5 至 50 g/L。

適合的胺基烷醇化合物係一-、二-及三乙醇胺類，但實例不限於此。胺基烷醇化合物通常以濃度 5 至 200 mL/L 用於該無電鍍銅浴中，較佳 50 至 100 mL/L。

氧羧酸類之實例包含，但不限於：酒石酸、檸檬酸及乙醇酸。氧羧酸鹽的實例包含，但不限於：酒石酸鈉、酒石酸鉀、酒石酸鈉鉀、檸檬酸鈉、檸檬酸鉀、檸檬酸銨、乙醇酸鈉及乙醇酸鉀。一般而言，此等化合物係以濃度 1 至 100 g/L 用於該無電鍍銅浴中，較佳 5 至 50 g/L。

步驟(2)之無電鍍銅浴可以視情況需要含有水溶性鉈化合物、水溶性銻化合物及/或水溶性硫化物。當該無電鍍銅浴中含有水溶性鉈化合物、水溶性銻化合物及/或水溶性硫化物時，該溶液之安定性將獲得顯著改善。對於該無電鍍銅浴而言，較佳係含有水溶性鉈化合物及/或水溶性銻化合物。

包含元素鉈及銻之水溶性鉈化合物及銻化合物亦可含



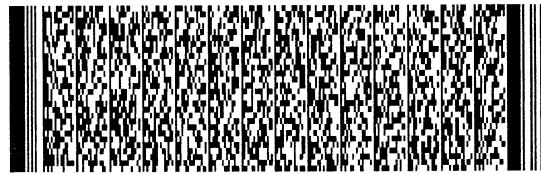
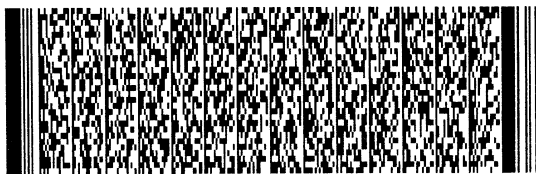
五、發明說明 (13)

於該無電鍍銅浴中。任何化合物皆可使用而無特別限制，只要該化合物係可溶於該無電鍍銅浴。另外，該無電鍍銅浴中可能包含當作水溶性硫化物之硫化物形態中含有元素硫，且任何化合物皆可使用而無特別限制，只要該化合物係可溶於該無電鍍銅浴。此等水溶性鉈化合物、水溶性鉈化合物及水溶性硫化物可能含有一種選自鉈、鉈及硫化物之成分，或可能含有選自鉈、鉈及硫化物之複數種成分。此等化合物可以單獨使用或以混合物使用。

前述之水溶性鉈化合物、水溶性鉈化合物及水溶性硫化物可以直接溶於無電鍍銅浴中，或前述之化合物可以先溶於水中，然後以溶液的形式添加至該液體。

水溶性鉈化合物之實例包含，但不限於：乙酸鉈、硝酸鉈、硫酸鉈、溴化鉈、碳酸鉈、氯化鉈、氟化鉈、草酸鉈及該等水溶性鉈化合物之其他鹽類及水合物。示範性之水溶性鉈化合物包含，但不限於：氯化鉈、甲酸鉈、硝酸鉈、氧化鉈、硫酸鉈、乙酸鉈及該水溶性鉈化合物之其他鹽類及水合物。適合的硫化物包含，但不限於：鹼金屬及鹼土金屬硫化物。特別有用的水溶性硫化物包含硫化鈉、硫氫化鈉、硫化鉀、硫氫化鉀、硫化鋇、硫氫化鋇、硫化鎂及硫氫化鎂。較佳的水溶性硫化物係硫化鈉、硫氫化鈉、硫化鉀及硫氫化鉀。

於該無電鍍銅浴中，該水溶性鉈化合物、水溶性鉈化合物及/或水溶性硫化物之用量係足以安定該無電鍍銅浴之用量。一般而言，該水溶性鉈化合物係以 1 至 1000 mg/L



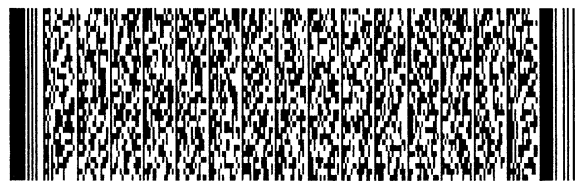
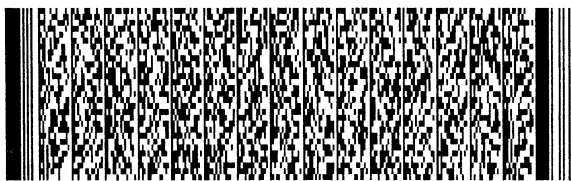
五、發明說明 (14)

之用量使用，較佳 5 至 30mg/L。一般而言，該水溶性鉍化合物係以 1 至 1000mg/L 之用量使用，較佳 5 至 30mg/L。一般而言，該水溶性硫化物係以 1 至 1000mg/L 之用量使用，較佳 5 至 20mg/L。

步驟 (2) 之無電鍍銅浴中可能含有碘及水溶性碘化物。本發明之無電鍍銅浴中宜含有碘及 / 或水溶性碘化物。該無電鍍銅浴中含有碘及 / 或水溶性碘化物時，將會改善該無電鍍銅浴之安定性，並且將改善銅之沉積速率。該無電鍍銅浴含有元素碘係有利的，因為該無電鍍銅浴之安定性及該銅沉積速率將同時獲得改善。此等效應可於習知之條件下以本發明之無電鍍銅法達到。

該無電鍍銅浴含有元素碘時，經沉積之銅將具有細微顆粒，結果該銅膜具有良好的光澤，就表現金屬銅之色調而論係有利的。於本發明之無電鍍銅法中，該無電鍍銅浴不含元素碘時，就沒有金屬銅之色調，該銅的顏色就表現不出光澤。於無電鍍銅工業中認為所沉積之銅塗層之外觀係重要的，特別是肉眼觀察下之光澤表現。因此，由此等觀點而論，該元素碘之添加係有利的。

任何含碘並可溶於該無電鍍銅浴之化合物皆可以使用而沒有特別限制。該水溶性碘化物可能含有任何形態的碘。例如，碘可以以碘化鉀、碘化銨、碘化鈉及碘化鉍之碘鹽形態存在，或碘以共價鍵結至有機化合物之形態存在，例如 1,3-二氯-4-碘苯、8-羥基-7-碘-5-喹啉磺酸及碘苯甲酸。含碘之單一化合物或此等化合物之混合物皆可



五、發明說明 (15)

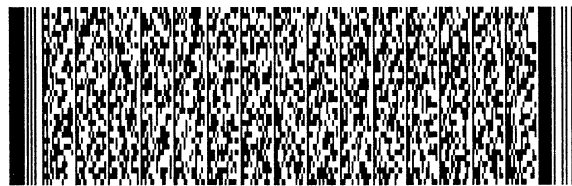
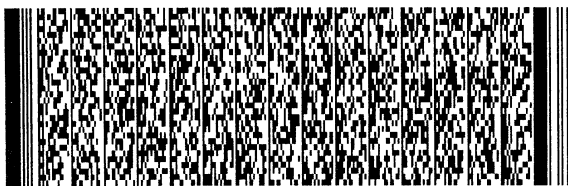
以使用。

該水溶性碘化合物可能係同時以另一種可用於本發明之化合物的身份而包含於該無電鍍銅浴之化合物，例如碘化鉍。該碘及/或水溶性碘化物可直接溶於該無電鍍銅浴中，或先將前述之化合物溶於水中，然後將此等溶液添加至該溶液。該無電鍍銅浴較佳係含有碘化合物。

在不欲受理論束縛之下，認為該樹脂基材上所存在之碘藉由吸附至未經加速處理之鉍觸媒或鉍-錫觸媒而加速該無電鍍銅處理中之銅沉積反應。另外，因為碘無論以碘離子之形態或以共價鍵結至化合物之形態皆會顯現前述之效應，所以認為元素碘本身於該鉍觸媒或鉍-錫觸媒上起作用。

如果本發明之無電鍍銅浴中所含之碘及/或水溶性碘化物之用量太少的話，將不會顯示銅沉積加速效應。另一方面，如果用量太多的話，該物質將使該鉍觸媒或鉍-錫觸媒去活化。因為此等原因，一般而言就碘之重量而論，該無電鍍銅液體中所含之碘及/或水溶性碘化物之量係1至1000 mg/L，較佳5至30 mg/L，更佳為10至20 mg/L。

步驟(2)之無電鍍銅浴視情況需要亦可含有乙內醯脲及/或乙內醯脲衍生物。使用乙內醯脲及/或乙內醯脲衍生物時，該銅沉積速率將會增加。對於本發明之無電鍍銅而言，較佳係含有一或多種乙內醯脲衍生物。化合物結構中具有乙內醯脲部分之任何化合物皆可用於該無電鍍銅浴中。另外，其他適合之化合物係該等藉由該乙內醯脲環裂



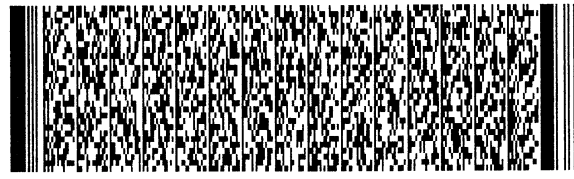
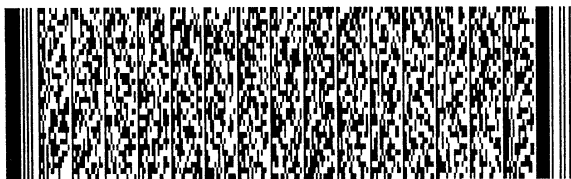
五、發明說明 (16)

解衍化而成之化合物，例如脲基醋酸。該乙內醯脲衍生物可為任何化合物而無特別限制，只要該化合物係可溶於該無電鍍銅浴中。單一之此等化合物或此等化合物之混合物皆可以使用。

步驟(2)之無電鍍銅浴中所含之乙內醯脲及/或乙內醯脲衍生物之實例包含，但不限於：乙內醯脲、脲基醋酸、1-甲基乙內醯脲、5,5-二苯基乙內醯脲、5,5-二甲基乙內醯脲、1,5,5-三甲基乙內醯脲及其衍生物。特別有用的化合物係5,5-二甲基乙內醯脲及5,5-二苯基乙內醯脲。一般而言，該乙內醯脲及/或乙內醯脲衍生物係以1至100g/L之濃度存於步驟(2)之無電鍍銅浴中，較佳5至50g/L。

視情況需要可於步驟(2)之無電鍍銅浴中摻混各種添加物。此等添加物之實例包含，但不限於：酸鹼度調節劑及塗層重整劑。該酸鹼度調節劑係用以將該無電鍍銅浴之酸鹼度維持於所欲之值而加速還原反應，俾使銅離子以銅之形態沉積。適合之酸鹼度調節劑包含，但不限於：硫酸、氫氯酸、磷酸及其他的無機酸，以及氫氧化鈉、氫氧化鉀及其他氫氧化物。該酸鹼度調節劑係以足以將該無電鍍銅浴之酸鹼度調節至所欲之值的用量添加。用於該無電鍍銅法之無電鍍銅浴的酸鹼度較佳係10或更大，較佳13或更大。

該塗層重整劑會改善所製造之銅薄膜的物性。此等物性之實例係，但不限於：伸長率、抗張強度、硬度及內應力。該重整劑亦可能有助於製造更細微的沉積銅顆粒。塗



五、發明說明 (17)

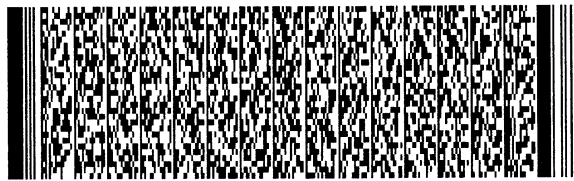
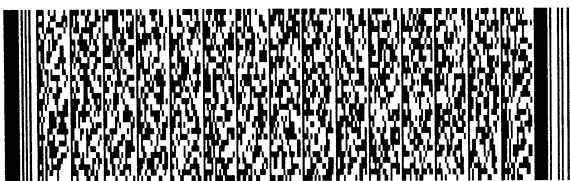
層重整劑之實例包含，但不限於：硫代化合物及其他含硫之化合物、2,2'-二吡啶基、1,10-啡啉、亞鐵氰化鉀、環氧乙烷表面活性劑及聚乙二醇。此等添加物可以單獨使用或以此等添加物之混合物使用。

可以適當地決定步驟(2)之無電鍍銅浴中此等添加物之量使各種添加物皆表現出所欲之效應。例如，一般而言硫代化合物係以1至100 mg/L之濃度存在，較佳5至10 mg/L。一般而言二吡啶係以1至50 mg/L之濃度存在，較佳5至15 mg/L。一般而言表面活性劑係以1至500 mg/L之濃度存在，較佳10至20 mg/L。

用以形成本發明之銅-樹脂組成材料的方法包含步驟(3)：於該樹脂基材之銅薄膜上形成氧化物薄膜之前，對具有該銅薄膜之樹脂基材施以電解鍍銅處理而形成銅-樹脂組成中間材料。

該氧化物薄膜意指包含氧化銅(I)及氧化銅(II)之薄膜。於步驟(3)中之"於該銅薄膜表面上形成氧化物薄膜之前"意指於由於步驟(3)之無電鍍銅處理前，此等氧化物薄膜之形成而達不利於用以製造本發明之方法最後所製造之銅-樹脂組成材料之方法的程度之前。較佳為實質上未形成氧化物層之情況，更佳者為未形成氧化物層之情況。

於步驟(3)中，於該氧化物層形成之前，對具有銅薄膜之樹脂基材施以無電鍍銅處理，使該無電鍍銅層及電解鍍銅層之間的黏合係牢固的，俾獲得具有高接合可靠度之鍍銅塗層。



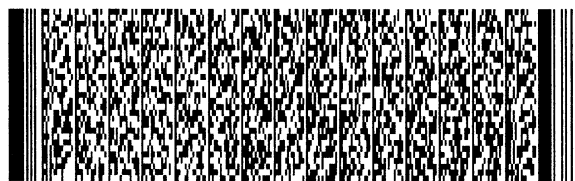
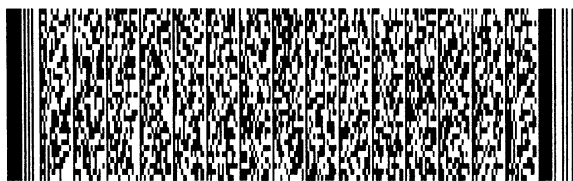
五、發明說明 (18)

步驟(3)之電解鍍銅處理可以於任何時間進行，只要該時間係於步驟(2)中所形成之銅薄膜表面上形成氧化物薄膜之前。就步驟(2)及(3)之間的特定關係而論，可提供以下的模式。

於第一種模式中，提供一種於步驟(2)之後立即進行步驟(3)之模式。此等模式之實例係包含於步驟(2)完成無電鍍銅處理，接著自該無電鍍銅浴移除該具有銅薄膜之樹脂基材，並以水洗滌俾移除黏附至該樹脂基材之無電鍍銅浴。然後於所含之水份蒸發前，將該樹脂基材浸於該無電鍍銅浴中，進行電解鍍銅。如需要，可於此模式中進行水洗，以水或其他溶液洗滌均可進行，亦可進行其他處理。

於步驟(3)之無電鍍銅處理及步驟(2)之無電鍍銅處理可於單一的生產線中進行，或可於獨立的生產線中進行。如上述之模式中，以獨立的生產線進行時，步驟(3)必須於步驟(2)之後立即進行。另外，步驟(3)之電解鍍銅處理及步驟(2)之無電鍍銅處理可以例如水平或垂直程序之任何形態進行，或組合此等形態進行。

以水平程序進行步驟(2)及(3)並形成2微米之銅薄膜時，通常，進行該等步驟時，步驟(2)之無電鍍銅處理可能進行5分鐘，步驟(3)之電解鍍銅處理可能進行約3分鐘，或特定言之，總共約8分鐘的時間。另一方面，使用習知方法進行厚層無電鍍銅處理以形成2微米之銅薄膜時，水平加工約需20分鐘。由此，本發明之方法具有使銅-樹脂組成中間材料之製造所花費之時間少於使用習知方



五、發明說明 (19)

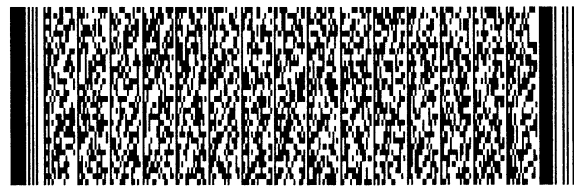
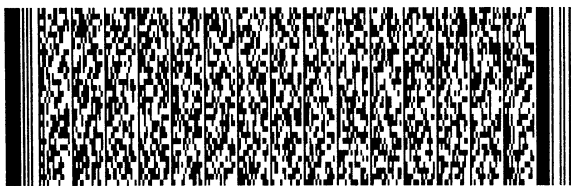
法進行厚層無電鍍銅所需時間之一半之優點。

為了增加水平程序之處理時間，必須增長生產線或減慢線上樹脂基材之運輸速率。然而，生產線本身已加長而不可能減慢運輸速率，所以該裝置之大小必須增加。就此而言，因為本發明具有形成銅薄層所需時間比以習知方法進行厚層無電鍍銅處理所需時間更短之優點，所以該裝置可以做得更小，特別是對於水平程序。

因此，於本發明中，對於步驟(2)及(3)二者較佳係以水平程序進行。在步驟(2)之後立即進行步驟(3)之模式中，以水平程序進行步驟(2)及步驟(3)係特別有利的，但優點並非僅限於此等模式，於任何其他模式中亦有優點，包含下述之模式類型。

另一個實例係步驟(3)包含將具有步驟(2)中所獲得之銅薄膜的樹脂基材保存於防止氧化保持液之模式，以使該具有銅薄膜之樹脂基材可於該樹脂基材上存有銅薄膜之表面上形成氧化物薄膜之前進行電解鍍銅處理。因為具有該銅薄膜之樹脂基材係保持於用以防止氧化之保持液中，所以此等模式將控制氧化物薄膜之形成。在本文中用以防止氧化之保持液意指一般所使用之任何溶液，只要該溶液可防止該銅薄膜之氧化，並對於該銅薄膜無不利之影響。實例包含，但不限於：甲醛及鹼之混合溶液及用於該無電鍍銅浴之稀釋劑。

另外一個實例係步驟(3)包含乾燥並使具有步驟(2)中所獲得之銅薄膜的樹脂基材保持於非氧化氣氛中，然後於

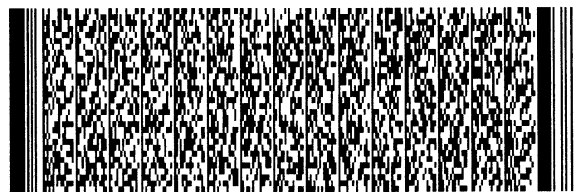


五、發明說明 (20)

該基材之銅薄膜表面上形成氧化物薄膜之前對該具有銅薄膜之樹脂基材施以電解鍍銅處理之模式。於此等模式中，視需要於該電解鍍銅處理及乾燥程序之間以水洗滌該樹脂基材。於此等模式中，藉由乾燥並使具有該銅薄膜之樹脂基材保持於非氧化氣氛中以控制該氧化物薄膜之形成。在本文中該非氧化氣氛表示不會使該銅薄膜進行氧化反應之氣氛，較佳地，該非氧化氣氛係其他非氧化反應之反應亦不會於銅薄膜處發生之氣氛。實例包含，但不限於：氮氣、氬、氦、氫及其他惰性氣體。

關於步驟(3)之電解鍍銅處理，任何電解鍍銅法皆可以使用，只要可使該電解銅沉積於該銅薄膜上。任何用於電解鍍銅中之材料皆可以使用當作用於該電解鍍銅處理中之電解鍍銅溶液而沒有特別限制。實例包含，但不限於：硫酸銅鍍覆浴、氰化銅鍍覆浴及焦磷酸銅鍍覆浴。對於該電解鍍銅浴而言，較佳係硫酸銅鍍覆浴。另外，亦可適當地添加添加物、改變濃度並改變該基本組成，只要仍能達成本發明之目的。例如，利用硫酸銅鍍覆，該硫酸銅鍍覆浴係含有硫酸、硫酸銅及水溶性氯化化合物當作基本組成之水性溶液，但該鍍覆浴之基本組成並無特別限制，只要該組成係用於習知之硫酸銅鍍覆程序中之組成。

任何類型之電流皆可用於該電解鍍銅步驟。實例包含，但不限於：交流電、直流電及PPR(脈衝週期性反轉電流，依短週期反覆正向電解及反向電解致使該電流方向依脈衝波形週期性地轉換而產生之電流)。使用之正極電流



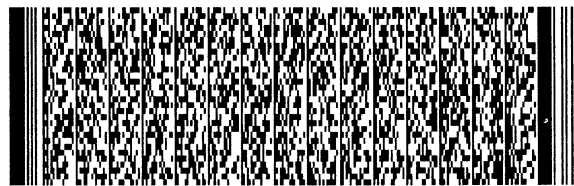
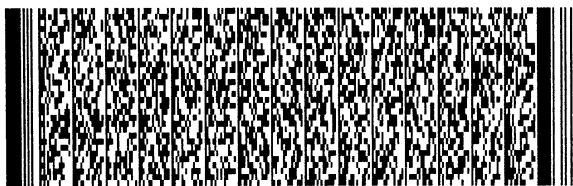
五、發明說明 (21)

密度視該鍍覆浴之類型適當地決定。該正極可能係可溶性正極或不可溶性正極，沒有特別限制。

用於製造步驟(3)中所形成之銅-樹脂組成中間材料之方法中的銅薄膜，可以使用步驟(3)中之電解鍍銅處理之參數而設定成任何厚度。然而，就賦予該材料以對抗隨後於步驟(4)中進行之蝕刻程序或拋光程序之耐性的觀點而論，該厚度之下限係0.1微米，較佳係0.5微米。藉由本發明之方法該厚度之上限將視用以製造銅-樹脂組成材料之方法所欲之特徵而定，但極限較佳係3微米，特別是以2微米較佳。該銅薄膜厚度之上、下限可能係任何組合，但較佳係0.1至3微米，特別是以0.5至2微米較佳。

於步驟(1)至(3)所製造之銅-樹脂組成中間材料相對於習知無電鍍銅處理所形成之銅薄膜(除厚層無電鍍銅處理以外)，具有較厚的銅薄膜，而具有隨後可容輕易地處理該材料之優點。

步驟(2)中所沉積之銅構成均勻的細微銅薄膜，所以藉由步驟(3)之電解鍍銅處理所形成之銅薄膜亦係均勻且細微的。因此，雖然可以進行厚層無電鍍銅以形成具有與本發明步驟(1)至(3)所製造之銅-樹脂組成中間材料之厚度相等的銅薄膜；然而，進行厚層無電鍍銅處理時，所沉積之銅係由多孔性沉積材料所組成。結果，該銅之沉積狀態與本發明步驟(3)中所沉積之細微固體沉積物質的類型不同。由於所沉積之物質的差異，就伸長率、抗張強度及硬度而論，相較於藉由厚層無電鍍銅處理所形成之銅薄



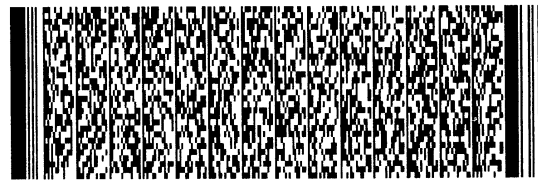
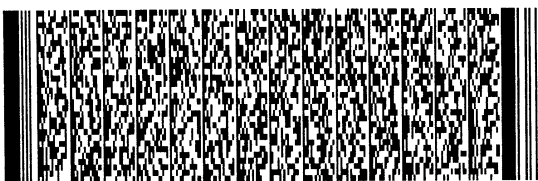
五、發明說明 (22)

膜，本發明之銅-樹脂組成中間材料之銅薄膜具有優越的特性。

用以形成本發明之銅-樹脂組成材料的方法亦包含步驟(4)：蝕刻或拋光該銅-樹脂組成中間材料。

於步驟(4)中，於該銅-樹脂組成材料之銅薄膜上可能存有或未存有氧化物薄膜處，對該銅-樹脂組成中間材料施以蝕刻處理或拋光處理。當存有氧化物薄膜時，該氧化物薄膜可能覆蓋該銅薄膜整個表面，或部分地覆蓋該表面。例如，於步驟(3)所形成之銅-樹脂組成中間材料可以立即施以步驟(4)，或保持於防止氧化保持液中，或保持於非氧化氣氛中。藉由此等方法，可於氧化物薄膜形成之前對該材料施以步驟(4)。在此情況，於步驟(4)中之銅-樹脂組成中間材料將不具氧化物薄膜。另一方面，於步驟(3)中所形成之銅-樹脂組成中間材料可以經乾燥並儲存於空氣中。在此情況，將會形成氧化物薄膜。

對於步驟(4)之該拋光處理或蝕刻處理之條件並無特別限制，任何條件皆可使用，端視進行蝕刻處理或拋光處理之目的而定，該等處理可為增加與該光阻劑之黏合，或者蝕刻處理或拋光處理係移除氧化物薄膜。由此，可以藉由決定該條件以移除任何所欲之銅薄膜厚度。該蝕刻處理或拋光處理可能以單一處理進行，或以多重處理進行。進行多重處理時，任何類型之蝕刻處理及拋光處理皆可以任何組合進行。另外，該蝕刻處理及拋光處理之間亦可以進行任何其他處理。



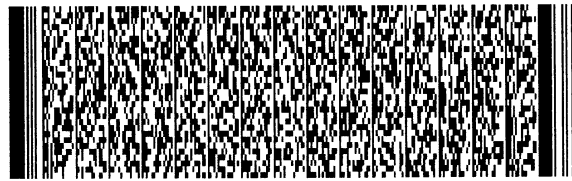
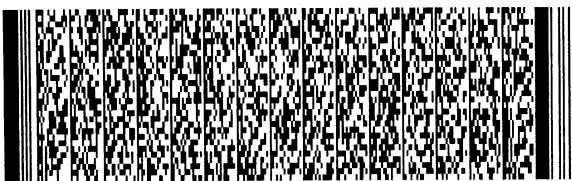
五、發明說明 (23)

該蝕刻處理可能係例如化學蝕刻或物理蝕刻之任何類型的處理。適合的化學蝕刻處理包含，但不限於：例如浸漬蝕刻、噴灑蝕刻、泡沫蝕刻或攪動蝕刻法之蝕刻處理，該等蝕刻方法可使用例如氨水鹼性蝕刻液、硫酸-過氧化氫蝕刻液、氯化銅蝕刻液、高硫酸鹽蝕刻液、氯化鐵蝕刻液及鉻酸-硫酸混合蝕刻液之蝕刻劑。物理蝕刻處理之實例包含，但不限於：噴濺蝕刻及反應性離子蝕刻。拋光處理之實例包含，但不限於：拋光輪拋光、毛刷拋光及噴沙處理。

用以形成本發明之銅-樹脂組成材料的方法亦包含步驟(5)：對經蝕刻或拋光之銅-樹脂組成中間材料施以電解鍍銅處理或圖案形成處理以形成該銅-樹脂組成材料。

任何習知的電解鍍銅處理皆可以用於步驟(5)中之電解鍍銅處理，例如，可以使用上述步驟(3)中所說明之類型的模式，但實例不限於此等模式。

步驟(5)中所使用之圖案形成處理可為任何於該銅-樹脂組成中間材料上形成銅薄膜圖案之處理。實例包含，但不限於：半添加法及圖案鍍覆法。對該光阻劑、乾膜、光阻剝除液或蝕刻液及其他用於該圖案形成處理之材料並沒有特別限制，對處理參數亦無特別限制，任何圖案形成時所使用之一般習知材料及處理參數皆可以使用。再者，步驟(5)亦可能根據最終所製造之銅-樹脂組成材料，包含電解鍍銅及圖案形成以外之處理。例如，可以進行使用銅以外之金屬的鍍覆處理，但實例並不受此限。



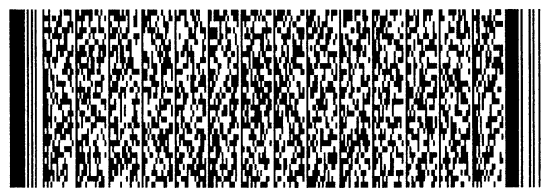
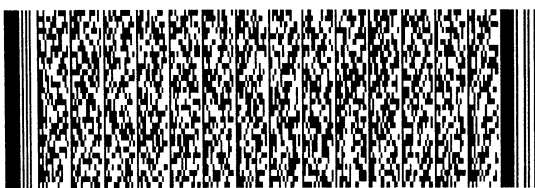
五、發明說明 (24)

例如，利用該半添加方法，使用乾膜於經物理拋光之銅-樹脂組成中間材料上進行成像，接著，依序進行圖案鍍銅、乾膜剝除及最終的蝕刻以形成銅電路圖。利用圖案鍍覆法，在經物理拋光之銅-樹脂組成中間材料上使用乾膜進行成像。接著，依序進行圖樣鍍銅、金屬阻劑之鍍覆、乾膜剝除、最終的蝕刻及金屬阻劑剝除，以形成銅電路圖。

利用例如半添加方法及圖案鍍覆法之圖案形成方法，將厚層無電鍍銅所形成之材料用於銅-樹脂組成中間材料時，即使預先進行過拋光或其他處理，由於該沉積銅係呈多孔狀，所以無法自厚層無電銅薄膜完全移除該氧化銅。接著進行用以圖案化鍍銅之電解鍍銅處理時，有出現由該氧化銅所造成之小結、凹處及其他非期望之表現形式的傾向。

相對之下，使用本發明之銅-樹脂組成中間材料時，該銅-樹脂組成中間材料將具有細微均勻的電解銅層，即使形成氧化銅薄膜，亦可藉由拋光或其他處理充分地移除，而改善該銅薄膜與乾膜之間的黏合。結果，可以避免如上述於圖案形成期間之小結及凹處之非期望的表現形式。

另外，就沉積銅之形態而論，藉由電解鍍銅處理所沉積之銅與藉由厚層無電鍍銅處理所沉積之銅並不同，所以藉由厚層無電鍍銅形成該銅-樹脂組成中間材料時，於最終獲得之銅-樹脂組成材料中之銅層將由具有完全不同沉



五、發明說明 (25)

積形態之無電銅及電解銅組成之兩層所構成。

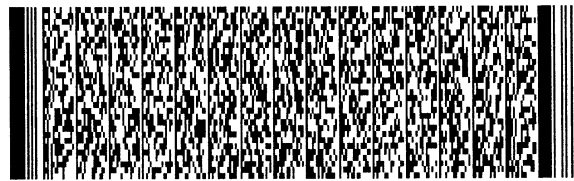
相對之下，於本發明之步驟(1)至(3)中所形成之銅-樹脂組成中間材料中的銅薄膜係由極薄的無電銅層及構成該材料大部分之電解銅所組成。用以製造本發明之銅-樹脂組成材料的方法包含於該銅-樹脂組成中間材料之銅薄膜上形成電解銅層。由此，於結果所得到之銅-樹脂組成中間材料中之銅層具有於步驟(2)中所沉積之薄無電鍍銅層，但該銅-樹脂組成中間材料中之銅層大部分係由電解銅所組成。

構成該電路圖案之線路較佳係由均勻的銅所形成，於本發明之方法中，構成該電路圖案之銅實質上僅由電解銅所組成，且相較於由厚層無電鍍銅處理所形成由電解銅及無電鍍銅層所組成之電路，可以形成較優良之電路。

另外，使用習知無電鍍銅處理之後實行電解鍍銅所製造之銅-樹脂組成中間材料時，雖然相較於形成厚層之情況該無電銅層係薄的，但相較於本發明之材料該層仍較厚。由此，相較於一般無電鍍銅處理所形成之電路，藉由本發明之方法可以形成較優良的電路。

除非另加指定，否則於下文出現之實施例及比較例中之各種程序係使用市面上可購得且通常用於各程序中之試劑。該等程序係於通常所使用之條件下進行。以板厚為1.6毫米由玻璃纖維及雙酚A環氧樹脂(RF-4)組成之銅包層4層板(由Hitachi Kasei製造)用作該樹脂基材。

實施例 1



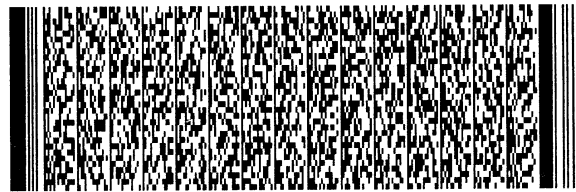
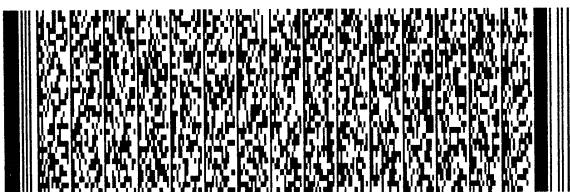
五、發明說明 (26)

如以下表 1 所示，使用表中所示之無電鍍銅浴組成物以無電鍍銅法處理該樹脂基材而不實行觸媒加速處理，依循以下之順序：調節、蝕刻、鈇-錫觸媒固著及無電鍍銅。然而，編號 13 之樣品係使用以下之順序進行加工：蝕刻、調節、觸媒固著、無電鍍銅。於該無電鍍銅處理之後，以水洗滌該樹脂基材 1 分鐘，並將樹脂基材浸於硫酸銅鍍覆浴中。以此等加工順序，立即接著各程序進行隨後之程序而不乾燥該樹脂基材上之銅薄膜。

接著，以 2 A/dm^2 之電流密度進行電解鍍銅，以形成具有 2 微米銅薄膜之銅-樹脂組成中間材料。已指出該程序係 "垂直" 之形式，則該無電鍍銅及電解鍍銅皆依垂直程序進行。已指出該程序係 "水平" 之形式，則兩種皆依水平程序進行。

接著，將該材料置於空氣中 1 週使該銅薄膜上形成氧化物薄膜。然後使前述之銅-樹脂組成中間材料於高硫酸鈉 60 克 / 升溶液中進行處理 30 秒，並且將表面銅蝕刻 0.3 微米。接著，於 10% 硫酸中進行活化，並以 2 A/dm^2 進行一般的硫酸銅鍍覆處理以形成具有 25 微米銅層之銅-樹脂組成材料。

檢查樣品編號 1 至 13 之銅-樹脂組成材料，就性能評估而論，發現即使於耐熱試驗 (260°C 油 / 10 秒， 25°C 甲醇 / 10 秒) 中經過 100 次循環，內層銅箔及電解銅膜之間仍然沒有分離。另外，於該電解鍍銅層中觀察 100 個洞孔直徑 0.3 微米之洞孔，經測定該孔隙比係 0%。



五、發明說明 (27)

表 1

樣品編號	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
無電鍍鋼處理(處理時間)													
調節(60℃)	5分	5分	5分	5分	5分	5分	15秒	15秒	15秒	5分	5分	5分	蝕刻(25℃)15秒
蝕刻(25℃)	1分	1分	1分	1分	1分	1分	15秒	15秒	15秒	1分	1分	1分	調節(45℃)15秒
鉍-錫磷煤固著(43℃)	5分	5分	5分	5分	5分	5分	30秒	30秒	30秒	5分	5分	5分	鉍-錫磷煤固著(43℃)30秒
無電鍍鋼處理(60℃)	5分	5分	2分	2分	1分	1分	30秒	30秒	30秒	1分	1分	20分	無電鍍鋼(60℃)30秒
程序(水平)或(垂直)	垂直	垂直	垂直	垂直	垂直	垂直	水平	水平	水平	垂直	垂直	垂直	水平
無電鍍鋼溶組成物													
酸液度	12.5	12.5	13.0	13.0	12.5	12.5	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0	12.5	14.0
硫酸銅五水合物	15g/L	15g/L	15g/L	15g/L	4g/L	4g/L	4g/L	4g/L	4g/L	4g/L	4g/L	4g/L	4g/L
EDTA	45g/L	45g/L	--	--	--	--	--	--	--	--	--	45g/L	--
二甲基乙內醇脲	--	--	30g/L	30g/L	30g/L	30g/L	30g/L	30g/L	30g/L	4g/L	4g/L	--	40g/L
三乙醇胺	--	--	--	--	--	--	4g/L	4g/L	4g/L	4g/L	4g/L	--	--
硼氫化鈉	1g/L	1g/L	0.5g/L	0.5g/L	0.5g/L	0.5g/L	0.5g/L	0.5g/L	0.5g/L	0.5g/L	0.5g/L	--	1g/L
甲酸	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	20g/L	--
2,2'-二吡啶	10mg/L	10mg/L	10mg/L	--	10mg/L	--	10mg/L	--	--	--	--	10mg/L	--
硫酸鉀	--	14mg/L	14mg/L	14mg/L	--	--	--	--	--	--	--	--	--
1,10-啡啡	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
乙硫鉀	--	--	--	--	15mg/L	15mg/L	15mg/L	15mg/L	15mg/L	--	--	--	25mg/L
碘化鉀	--	--	--	--	10mg/L	10mg/L	--	--	--	--	--	--	--
亞硫氫化鉀	--	--	--	--	--	10mg/L	--	--	--	--	--	--	--
8-羥基-7-碘-5-噻吩磺酸	--	--	--	--	--	--	10mg/L	10mg/L	--	--	10mg/L	--	--
硫化鈉	--	--	--	--	--	--	--	10mg/L	10mg/L	--	--	--	--
氫化鈉	--	--	--	--	--	--	--	--	--	15mg/L	--	--	--
碘化鈉	--	--	--	--	--	--	--	--	--	10mg/L	--	--	--



五、發明說明 (28)

比較例 1

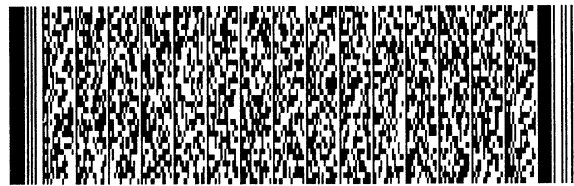
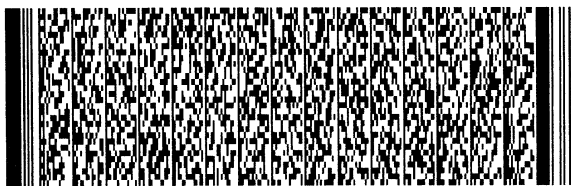
以實施例 1 中之相同方法製成具有 25 微米銅層之銅-樹脂組成材料，除了藉由該無電鍍銅法處理之後未進行無電鍍銅處理以外，其中該無電鍍銅法中編號 1 至 13 之樣品未進行觸媒活化，且經蝕刻剝離之銅層厚度係 0.05 微米或更薄。

關於性能估評，檢查該銅-樹脂組成材料後發現，經過耐熱試驗（260℃ 油 / 10 秒，25℃ 甲醇 / 10 秒）100 次循環之後，該電解鍍銅薄膜與內層銅箔發生 3% 比率之分離。觀察 100 個洞孔直徑 0.3 毫米之洞孔，經發現該電解鍍銅中之孔隙比為 2 至 7%。

從比較例 1 之結果明顯得知，藉由不包含觸媒活化處理之此等無電鍍銅法製造之該銅-樹脂組成中間材料係於氧化物薄膜形成之前施以電解鍍銅時，就最後所製造之銅-樹脂組成材料中發生孔隙形成及該銅膜剝離而論，接著進行蝕刻處理時，非期望的情況係明顯的。

另一方面，由實施例 1 之結果明顯得知，進行有關本發明不包含觸媒活化之電解鍍銅法，然後於形成氧化物薄膜之前進行電解鍍銅時，就該銅膜之剝離及孔隙形成而論，即使於製造該銅-樹脂組成中間材料時接著進行蝕刻，最後所獲得之銅-樹脂組成材料並無非期望之情況。

本發明係有關於將鈮或鈮-錫觸媒固著於樹脂基材上而形成銅-樹脂組成中間材料，該樹脂基材沒有足夠的能力耐受習知之蝕刻處理或拋光處理。然後以含有銅離子及



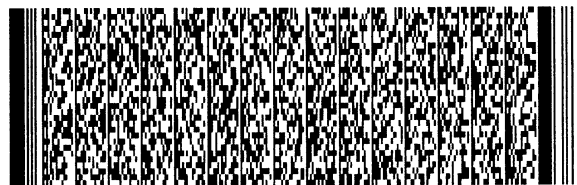
五、發明說明 (29)

還原劑之無電鍍銅浴進行處理而不進行使用硫酸或其他物質之觸媒活化處理。另外，於該無電鍍銅處理之後，在該銅薄膜上形成氧化物薄膜之前進行電解鍍銅處理，以此製造銅-樹脂組成中間材料。藉由此等方法，增加對隨後之蝕刻處理或拋光處理之耐受能力，且改善隨後處理之容易度。另外，增強了該無電銅層及電解銅層之間的金屬黏合，產生優良的連結可靠度。

該用以製造本發明之銅-樹脂組成材料的方法係包含使用前述具有改善耐受蝕刻及拋光處理能力之銅-樹脂組成中間材料，使最後獲得之銅-樹脂組成材料可降低銅薄膜之剝離及小結、凹處及孔隙之形成。此等方法將具有能夠製造出改善品質之銅-樹脂組成材料的效果。

此外，使用本發明之銅-樹脂組成中間材料時，該銅-樹脂組成中間材料具有細微顆粒的均勻電解銅層，所以舉例來說，當於該電解銅層上形成氧化銅薄膜時，將可藉由拋光等適當地移除。此外，亦可改善該銅薄膜及乾膜之間的緊密度，所以可以降低小結、凹處及其他圖案形成之非期望之現象的發生，該種非期望之現象係使用習知方法藉由厚層無電鍍銅程序形成該材料時而容易發生者。

本發明係包含使用特定能讓電解銅快速沉積之無電鍍銅法製造銅-樹脂組成中間材料之製造，因此本發明具有能夠製造與藉由普通厚層電解鍍銅處理所製造之材料具有相同的蝕刻及拋光耐性之銅-樹脂組成中間材料之效果，同時可以降低成本及縮短加工的進行時間。另外，用於該



五、發明說明 (30)

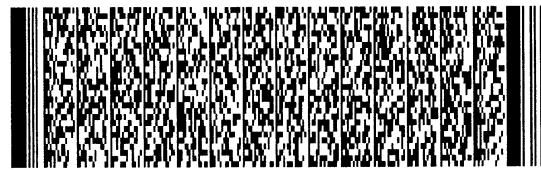
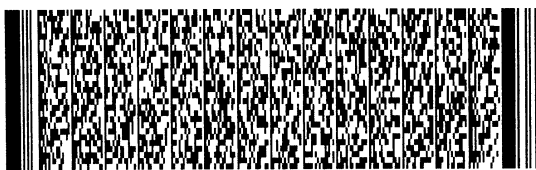
銅-樹脂組成材料之製造方法係更有效率，所以就處理時間、製造成本及該銅-樹脂組成材料之製造方法之其他觀點而論，本發明具有增強效率之效果。

特定言之，相較於習知的厚層電解鍍銅處理，可以縮短水平程序之生產線，該方法具有減小該銅-樹脂組成材料製造裝置之大小之效果。

另外，本發明之銅-樹脂組成中間材料具有均勻且顆粒細微之銅薄膜。相較於由習知厚層無電鍍銅處理所製成之多孔性銅沉積材料所組成之銅薄膜，此等材料具有提供優良的伸長率、抗張強度及硬度之效果。

構成由本發明之方法所製造的銅-樹脂組成材料中之電路圖案的銅有極細微顆粒之無電銅層，但該材料中之大部分係電解銅。基於此等原因，相較於藉由厚層無電鍍銅處理製造並且由電解銅層及較厚之無電銅層組成之電路圖案，本發明之方法提供可以形成具有優良電性之電路圖案。

另外，藉由在普通無電鍍銅處理後接著進行電解鍍銅處理製造銅-樹脂組成中間材料時，相較於實行厚層覆處理，該無電銅層係薄的。然而，相較於本發明此等層係厚的，因此，相較之下，藉由本發明製造之電路圖案將具有較優良的電氣性質。



圖式簡單說明

本 案 無 圖 式

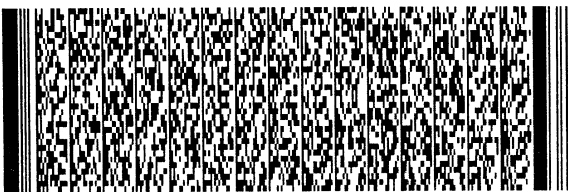


四、中文發明摘要 (發明名稱：製造銅-樹脂組成材料之方法)

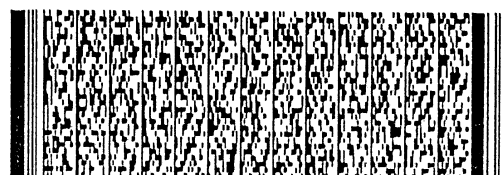
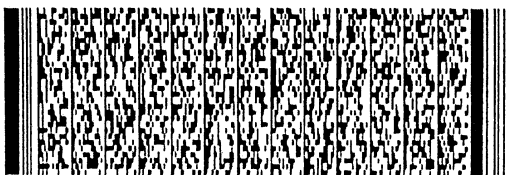
本發明揭示一種製造銅-樹脂組成材料之方法。此方法係將鈀或鈀-錫觸媒固著於樹脂基材上，然後對該含觸媒之樹脂施以無電鍍銅浴而不需實行觸媒加速處理步驟。

陸、英文發明摘要 (發明名稱：METHOD FOR MANUFACTURING COPPER-RESIN COMPOSITE MATERIAL)

A method for forming copper-resin composite materials is disclosed. This method affixes a palladium or palladium-tin catalyst onto resin substrate, and then subjects the catalyst-containing resin to an electroless copper plating bath without performing a catalyst acceleration treatment step.



1. 一種製造銅-樹脂組成材料之方法，包括：1)將鈮或鈮-錫觸媒固著於樹脂基材上；2)利用含銅離子及還原劑之無電鍍銅浴處理固著觸媒之樹脂基材而無需實行觸媒加速處理，俾於該樹脂基材上形成銅薄膜；3)於該樹脂基材之銅薄膜表面上之氧化物薄膜形成之前，對具有該銅薄膜之樹脂基材施以電解鍍銅處理，俾製造銅-樹脂組成中間材料；4)蝕刻或拋光該銅-樹脂組成中間材料；以及5)對經蝕刻或拋光之銅-樹脂組成中間材料施以電解鍍銅處理或圖案形成處理以形成該銅-樹脂組成材料。
2. 如申請專利範圍第1項之方法，其中，藉由步驟(3)中之電解鍍銅處理的銅-樹脂組成中間材料中，所形成之銅薄膜厚度係0.1至3微米。
3. 如申請專利範圍第1項之方法，其中，該銅-樹脂組成中間材料之銅薄膜表面上形成有氧化物薄膜。
4. 如申請專利範圍第1項之方法，其中，步驟(3)係接著步驟(2)之後立即進行。
5. 如申請專利範圍第1項之方法，其中，步驟(2)及(3)係水平程序。
6. 如申請專利範圍第1項之方法，其中，於步驟(2)中之無電鍍銅浴不含甲醛。
7. 一種製造銅-樹脂組成中間材料之方法，包括下列步驟：1)將鈮或鈮-錫觸媒固著於樹脂基材上；2)利用含銅離子及還原劑之無電鍍銅浴處理固著觸媒之樹脂基



六、申請專利範圍

材而無需實行觸媒加速處理，俾於該樹脂基材上形成銅薄膜；以及3)於該樹脂基材之銅薄膜表面上之氧化物薄膜形成之前，對具有該銅薄膜之樹脂基材施以電解鍍銅處理，俾製造銅-樹脂組成中間材料。

8. 如申請專利範圍第7項之方法，其中，步驟(2)及(3)係水平程序。
9. 如申請專利範圍第7項之方法，其中，該銅薄膜之厚度係0.1至3微米。

