



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02817161.6

[43] 公开日 2004年11月24日

[11] 公开号 CN 1550124A

[22] 申请日 2002.8.15 [21] 申请号 02817161.6

[30] 优先权

[32] 2001.9.4 [33] US [31] 09/947,082

[86] 国际申请 PCT/US2002/026030 2002.8.15

[87] 国际公布 WO2003/022021 英 2003.3.13

[85] 进入国家阶段日期 2004.3.1

[71] 申请人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

[72] 发明人 杨 瑞 毛国平

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 陈剑华

权利要求书1页 说明书16页

[54] 发明名称 柔性电路用液晶聚合物

[57] 摘要

一种提供金属接种的液晶聚合物的方法，它包括以下步骤：提供液晶聚合物基底，施加包含碱金属氢氧化物和增溶剂的水溶液来腐蚀液晶聚合物基底，并通过金属化学镀或金属的真空沉积使粘合金属层沉积在经腐蚀的液晶聚合物基底上。在使用金属化学镀时，将锡(II)溶液施加在液晶聚合物基底上，接着施加钯(II)溶液，提供金属接种的液晶聚合物。包含35-55重量%碱金属盐和10-35重量%增溶剂的水溶液提供了一种在50-120℃下腐蚀所述液晶聚合物的腐蚀剂。包含具有通孔和相应形状的空隙的液晶聚合物膜的柔性电路，可使用上述腐蚀剂组合物来形成。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

-
1. 一种制造金属接种的液晶聚合物的方法，它包括以下步骤：
提供液晶聚合物基底；
 - 5 向所述液晶聚合物基底上施加包含碱金属氢氧化物和增溶剂的水溶液，提供经腐蚀的液晶聚合物基底；
在所述经腐蚀的液晶聚合物基底上沉积一层粘合金属层。
 2. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于：所述碱金属氢氧化物选自氢氧化钠和氢氧化钾。
 - 10 3. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于：所述增溶剂选自乙二胺、丙二胺、乙醇胺和丙醇胺。
 4. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于：所述水溶液包含 35—55 重量%碱金属盐，较佳包含 40—50 重量%碱金属盐。
 - 15 5. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于：所述水溶液包含 10-35 重量%增溶剂，较佳包含 15-30 重量%增溶剂。
 6. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于：所述施加水溶液的步骤需要在 50-120℃、较佳在 70-95℃下进行 10 秒钟至 10 分钟。

柔性电路用液晶聚合物

5

技术领域

本发明涉及适合用于柔性电路用途的低介电常数膜，具体涉及包括液晶聚合物（LCP）的柔性膜和复合物的化学腐蚀。

背景技术

10 覆盖在聚合物膜基底上，经腐蚀的铜或者经印刷的聚合物厚膜的电路图案，可以称为柔性电路或柔性印刷电路。正如此名称所表示的，柔性电路可以移动、弯曲和扭曲，而不会损害导体，从而使其符合不同形状和独特组件尺寸的要求。因为原本就设计为代替大体积的引线线路，所以柔性电路一直是使现有的薄（cutting-edge）电子设备小型化和可移动化的唯一解决方案。柔性电路结构既薄又
15 轻，对复杂装置非常适用，其使用范围从单面导电通路直至复杂的多层三维组件。

柔性电子封装常用的介电膜基底材料包括：聚酰亚胺、聚对苯二甲酸酯、无规纤维芳族聚酰胺和聚氯乙烯。电子器件设计的改变导致了对性能超过上述基底的电子性能和可加工能力的新材料的需求。例如，较低的介电常数可以加快电子信号的传输，良好的热性能有利于组件的冷却，较高的玻璃化转变温度或熔点温度可提
20 高组件在高温的使用性能，较低的水分吸收率可以在越来越高的频率下进行信号和数据的处理。

聚酰亚胺膜通常用作能满足复杂薄电子设备要求的柔性电路的基底。该膜具有极佳的性能，如热稳定性好和介电常数低，但是对电子部件能操作的速度或频率方面所能得到的另外好处有一定的限制。进一步使用聚酰亚胺的主要缺陷是聚酰亚
25 胺会吸收一定量的水分，从而影响高频设备的性能。更高频率的运行需要找到或开发不易吸收水分的基底材料。

液晶聚合物（LCP）膜是一种适合用作具有改善高频性能的柔性电路的基底的材料。相比聚酰亚胺膜，它们通常具有较低的介质损耗，且吸收较少的水分。人们已经知道液晶聚合物的这些有益性质，但是液晶聚合物不易加工，阻碍了其在复杂

电子设备中的应用。

多轴（如双轴）膜加工技术的发展拓宽了液晶聚合物膜在柔性电路中的应用。美国专利 No. 4975312 提出了一种印刷电路板基底，它由多轴取向的热致变液晶聚合物膜制成，所述聚合物膜具有所需 X-Y 方向的热膨胀系数，其厚度不超过约 5 100 微米。作为柔性电路基底，这种类型的材料相比聚酰亚胺膜具有一些潜在的优点。利用这些潜在的优点，可以使用现有的加工方法来制造由一层或更多层液晶膜基底支撑的单层或多层电路结构。多层柔性电路是三层或多层单面或双面柔性电路层压在一起的组合，并使用钻孔机进行了加工，再电镀形成电镀的通孔。这样就在各个层之间形成了导电通路，而无需使用多步钎焊操作。

10 至于形成通孔的钻孔操作，主要是物理方法，如机械钻孔、冲孔、激光烧蚀和等离子体钻孔，在液晶聚合物膜中形成连通的及相应的线路特征。可以替代在柔性电路基底中形成孔的常规钻孔和相关技术的一种方法，是 Yamaichi 公司的 Y-FLEX™。描述 Y-FLEX™ 的资料表示其作为使用 LCP 树脂绝缘材料并使用内部导电性隆起层连接的微通道型（microvia）柔性印刷电路板。Y-FLEX™ 多层电路 15 之间的相互连接是通过导电隆起物穿透绝缘 LCP 层来完成的，不需要通孔。

尽管上述一些物理方法在 LCP 中形成了孔和相应形状的空隙，但是没有报告提到使用液晶聚合物基底制备柔性电路的化学方法。用于聚酰亚胺基底的化学腐蚀剂溶液是人们熟知用来制备以聚酰亚胺为基底的柔性电路的。但是，如欧洲专利申请 EP 0832918 A1 中指出的，没有一种单一的腐蚀剂组合物能够对所有类型的聚酰 20 亚胺都起到产生电路图案的作用。看上去腐蚀剂溶液的选择取决于制备特定聚酰亚胺所用的材料。而且可显影的水性光致抗蚀剂在如公开申请（EP0832918）中所述的腐蚀剂组合物的剧烈侵蚀作用下会分解。

由于液晶聚合物膜的溶解度低于聚酰亚胺膜，使用在线的化学物系和已知的腐蚀剂组合物不能有效地对其加工。直接关于用于液晶聚合物的腐蚀剂的资料很是 25 有限。美国专利 US 5891795 和 US 5896899 描述了一种对在许多适宜的基底中所用液晶聚合物的金属化过程。该金属化过程包括使用常规的镀敷技术以附加的金属层使化学镀或真空沉积的种子层得以增厚。种子层的作用是提供镀层与基底之间的粘合连接。但是，参考文献中没有证据证明种子层与任何基底之间的粘合是良好的。公开的申请 WO 99/39021 描述了通过溅射或离子镀将元素钼电镀到液晶聚合物的

表面上。

美国专利 US 5443865 描述了一种向基底施加金属种子层的较复杂的方法，但是其关于液晶聚合物的叙述只在权利要求书中出现。欧洲专利申请 EP 1069209 描述了使用塑料中含有的催化剂填料镀敷塑料的方法。在液晶塑料上形成金属层需要使用碱性溶液处理以溶解塑料，接着用酸处理以活化暴露的催化剂。暴露的催化剂引起了金属由无电金属镀浴沉积出来。但是该专利申请没有提到在碱性溶液中处理会影响金属对塑料的粘合性的问题。这些方面的考虑并不需要，因为塑料用作粘合剂来支撑催化性填料颗粒。

除了需要对液晶聚合物进行新的化学表面处理外，还需要使用化学成形方法，例如通过化学腐蚀，使液晶基底具有选定的形状图案。没有文献提到使用化学方法腐蚀液晶聚合物膜来形成图案，如通孔。通过化学腐蚀在柔性电路基底中形成通孔是有益的，因为这样可形成没有支撑的即悬臂式引线的结构，而这个结构用常规物理方法是无法制备的。

因为物理钻孔和相关方法的有些步骤需要使用昂贵的设备，除了主要的柔性电路生产线外，所以需要成本更低的方法来制备使用液晶聚合物基底的柔性电路。若能提供包括非支撑引线的柔性电路，这将是另一个好处。

发明内容

本发明提供一种可用来在作为柔性电路基底的液晶聚合物 (LCP) 膜中可控腐蚀出通孔和其他形状空隙的水性化学溶液。用这种溶液对 LCP 膜的腐蚀速度可超过现在用于 Kapton 聚酰亚胺膜的速度。这个结果可通过调节该化学腐蚀溶液的组成来得到。这种新的腐蚀剂可以让 LCP 膜代替聚酰亚胺作为用于柔性电路尤其是高性能柔性电路制造中的可腐蚀基底。化学腐蚀的 LCP 柔性电路可以满足更复杂的电子设备的需要，也能创造使用钻孔、激光烧蚀和相关常用物理方法加工的聚酰亚胺和 LCP 膜所不能及的机会。

高碱性显影溶液 (本文指腐蚀剂) 包含一种碱金属盐和一种增溶剂。只含碱金属盐的溶液可以用作聚酰亚胺的腐蚀剂，但是在没有增溶剂的情况下对 LCP 显影是无效的。增溶剂通常是一种胺化合物，优选为链烷醇胺。在本发明腐蚀剂溶液中，胺的作用取决于它与较窄浓度范围的碱金属盐溶液一起使用，所述碱金属盐溶

液包括碱金属氢氧化物，尤其是氢氧化钾。这表明，对基于液晶聚合物的柔性电路显影作用的原理为双重机理，即胺用作 LCP 的增溶剂，但优选是在水溶液中碱金属盐浓度的有限的范围内。发现此有限范围的腐蚀剂溶液可以制造出具有微细结构图案的柔性印刷电路，而这是使用钻孔、冲孔或激光烧蚀这些现有技术所不能达到的。使用本发明的腐蚀剂水溶液和方法制备了包括非支撑引线(也叫作悬臂式引线)以及具有倾斜侧壁的通路的柔性电路，这种柔性电路是使用上述物理方法不能得到的。

本发明提供了一种可以在 LCP 膜上选择性镀敷金属线迹图案的方法。使用一种添加技术，该方法需要在施加提供金属沉积所用催化位点的材料之前，如上所述用包含碱金属盐和增溶剂的腐蚀剂组合物进行初始的膜表面改性。形成催化位点也可以称作金属接种。进一步加工催化的液晶聚合物表面产生电路线迹图案。所需的步骤包括在催化的表面上层压一层抗蚀剂以及在抗蚀剂中使图案显影。显影过程暴露出液晶聚合物上的催化的位点。然后，需要一系列金属沉积步骤，根据抗蚀剂中形成的图案添加金属。金属的沉积可使用若干技术，包括化学镀和电镀的组合来完成，用以形成与催化的位点上的图案相应的金属线迹。该方法限制了基底暴露于升高的温度。

一种制造金属接种的液晶聚合物的方法，它包括以下步骤：提供液晶聚合物基底，提供向液晶聚合物基底上施加包含碱金属氢氧化物和增溶剂的水溶液进行处理，用以提供腐蚀的液晶聚合物基底。对腐蚀的液晶聚合物基底的进一步处理，包括使粘合金属层沉积在腐蚀过的液晶聚合物基底上。粘合金属层可通过金属化学镀或金属的真空镀敷如溅射来进行沉积。

在使用金属化学镀时，制造金属接种的液晶聚合物的方法包括以下步骤：提供液晶聚合物基底，向其上施加包含 40-50 重量%氢氧化钾和 10-35 重量%乙醇胺的水溶液，用以提供腐蚀过的液晶聚合物基底。将锡(II)溶液施加在液晶聚合物基底上，接着施加钯(II)溶液，提供金属接种的液晶聚合物。

液晶聚合物基底的表面处理使用包含 35-55 重量%碱金属盐和 10-35 重量%溶解在溶液中的增溶剂的水溶液进行，用以提供在 50-120°C 下适于腐蚀所述液晶聚合物的腐蚀剂。

可使用本发明的腐蚀剂组合物来腐蚀所述液晶聚合物，用以提供包含具有

形成在其中的通孔和相应形状空隙的液晶聚合物膜的柔性电路。本发明的腐蚀剂组合物包含 35—55 重量%碱金属盐和 10—35 重量%溶解在溶液中的增溶剂的水溶液,用以提供在 50—120°C 下适于腐蚀所述液晶聚合物的腐蚀剂组合物。

本发明还包括在液晶聚合物上腐蚀图案的方法。合适的方法包括以下步骤:

- 5 提供一种液晶聚合物;将一层光致抗蚀剂施涂在该液晶聚合物上;将光致抗蚀剂曝光于一定图形形式的幅射,使曝光于幅射的光致抗蚀剂的部分发生交联,然后使用显影剂溶液除去未曝光的光致抗蚀剂。暴露出的液晶聚合物的部分可在 50—120°C 与腐蚀剂组合物接触腐蚀掉,所述腐蚀剂组合物是含有约 35—55 重量%碱金属盐和 10—35 重量%溶解在溶液中的增溶剂的水溶液。此腐蚀剂组合物腐蚀掉先前没有曝光的液晶聚合物部分,具体可以是浸在腐蚀剂中或使用喷射腐蚀技术。

本文中使用的所有的量包括百分数,都是指所述组分的重量百分数。

具体实施方式

本发明提供一种用于柔性电路的膜基底,这种膜基底相比现有的柔性电路基底,尤其是聚酰亚胺膜(如 KAPTON™ 和 APICAL™),能够在更高的频率下工作。相应于能满足更快的电子器件的需求而获得更高频率的工作性能,是由于一度认为是难以进行的处理液晶聚合物方法的逐步发展。一种方法的发展(在美国专利 No. 4975312 中提到的)提供了商用液晶聚合物(LCP)的多轴(例如双轴)取向热致变聚合物膜,所述 LCP 为商品 VECTRA®(蔡基,购自 Hoechst Celanese 公司)和 XYDAR®(双酚基,购自 Amoca Performance Products 公司)。这种类型的多轴取向 LCP 膜是适合用于柔性印刷电路和电路连接器的基底。LCP 膜的特点包括:电绝缘性、少于 0.5%的饱和水分吸收量、热膨胀系数接近于用来电镀通孔的铜的热膨胀系数、以及在频率范围 1kHz—45GHz 内不超过 3.5 的介电常数。

多轴取向 LCP 膜虽然可用作柔性电路基底的膜,其发展受制于形成这种柔性电路的方法。一个重要的限制是缺少用于 LCP 的化学腐蚀方法。而没有这种方法的话,复杂电路结构(例如非支撑的悬臂式引线或者具有倾斜侧壁的通孔或者通路)就无法包括在印刷电路设计中。

由于本发明的进展,现在能提供一种用于可控腐蚀的水性化学溶液,这种溶液可在作为柔性电路基底的膜中腐蚀得到非支撑的引线、具有倾斜侧壁的通孔和其

它形状的空隙，所述膜是多轴取向热致变的液晶聚合物。通过化学腐蚀处理后，使用 LCP 膜基底的柔性电路具有用类似方法处理的聚酰亚胺膜的所有优点，并且还具具有能在较高频率工作的优点，这个优点是因为较低的吸水率产生的，而且吸水率本身也是优点。

5 本发明的柔性电路结构是通过腐蚀 LCP 聚合物膜得到的，在腐蚀过程中使膜与碱性腐蚀剂水溶液在 50°C (122°F) - 120°C (248°F) 的温度下接触。在 LCP 膜中形成非支撑引线、通孔和其他电路结构图案，需要使用光交联的、可水溶液处理的负性光致抗蚀剂的掩模来保护聚合物膜上的一些部分。在腐蚀过程中，光致抗蚀剂基本上不会在 LCP 聚合物膜上溶胀和脱层。

10 适用于本发明液晶聚合物的负性光致抗蚀剂包括可水溶液显影、负性作用的光聚合物组合物，如在美国专利 Nos. 3469982、3448098、3867153 和 3526504 中所述的那些。这些光致抗蚀剂包括至少一种聚合物基质，这种基质包含可交联单体和光引发剂。用在光致抗蚀剂中的聚合物通常包括甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯和丙烯酸的共聚物、苯乙烯和马来酸酐异丁酯的共聚物等。可交联的单体可以是多丙烯酸酯，如三羟甲基丙烷三丙烯酸酯。

15 在可用水溶液（如碳酸钠溶液）显影的，本发明所用的可商购负性光致抗蚀剂包括聚甲基丙烯酸甲酯，如 RISTON 光致抗蚀剂材料（例如 RISTON 4720，购自 duPont de Nemours 公司）。其他有用的例子包括 AP850（购自 LeaPonal 公司）、PHOTEC HU350（购自 Hitachi 化学品有限公司）、商品名为 AQUAMER 的光致抗蚀剂组合物（购自 Hercules 公司）。AQUAMER 光致抗蚀剂有几个系列，包括“SF”和“CF”系列，其中 SF120、SF125 和 CF2.0 是有代表性的。

20 如共同拥有的美国专利 No. 5227008 中所述，聚酰亚胺膜能单独使用氢氧化钾溶液进行腐蚀。但是，氢氧化钾对液晶聚合物不起作用，需要本发明的碱性更高的水性腐蚀剂溶液，该溶液包含碱金属的水溶性盐和氨，并结合了 LCP 膜用的增溶剂。合适的水溶性盐包括氢氧化钾（KOH）、氢氧化钠（NaOH）、取代的氢氧化铵如氢氧化四甲基铵以及氢氧化铵。水溶解度低的碱（如氢氧化锂、氢氧化铝和氢氧化钙）在本发明方法中是无法使用的，因为其溶液饱和度低于适用的浓度。腐蚀剂溶液的适用浓度取决于要腐蚀的 LCP 膜的厚度，以及所选用的光致抗蚀剂的类型和厚度。通常的适用浓度范围为 35-55 重量%、优选为 40-50 重量%的合适的

盐，以及 10—35 重量%、优选为 15—30 重量%的增溶剂。优选使用 KOH 来制备强碱性溶液，因为含有 KOH 的腐蚀剂能在最短时间内提供最佳的腐蚀结构图案。一个非常优选的实施方式使用浓度为 43—48 重量%的氢氧化钾。

本发明腐蚀剂溶液所用的增溶剂可选自胺（包括乙二胺、丙二胺等）和链烷醇胺（如乙醇胺、丙醇胺等）。在腐蚀条件下，LCP 膜基底上未被掩蔽的区域在足够浓度的例如碱金属盐水溶液存在下，由于增溶剂的作用而变得可溶。腐蚀所需的时间取决于要腐蚀的膜的类型和厚度，通常为 30 秒—10 分钟。使用较佳的浓 KOH 和乙醇胺的腐蚀剂溶液时，50 微米（2.0 密耳）LCP 膜的腐蚀时间为 30—240 秒。腐蚀溶液的温度通常为 50°C（122°F）—120°C（248°F）、优选为 70°C（160°F）—95°C（200°F）

过去，包括液晶聚合物基底的柔性电路通常需要一种起始材料，该起始材料是聚合物膜在其至少一面上具有一个金属表面涂层。然后，使用减去法使电路图案显影，从那些不需要导电电路线迹的区域中除去金属。减去法是克服前述使用真空溅射或蒸气蒸发法所具有的缺陷所必须的方法，它能将金属施加在液晶聚合物上而无需使用粘合剂。

使用本发明的腐蚀溶液方便了金属的沉积和粘合所用的液晶聚合物的制备，该金属的沉积或者作为连续的金属涂层，或者较佳地，作为金属图案的形式。用于改善金属粘合性的表面的制备促进了在液晶聚合物基底上形成金属图案的添加方法的使用。在对液晶聚合物进行了适宜的表面处理之后，施加金属的适合方法可以包括：真空溅射、蒸气蒸发、化学镀等。表面处理的主要目的是促进金属沉积物和液晶聚合物之间的相容性。具有了适当的相容性，金属沉积物可粘合在聚合物表面上，不致分离。

液晶聚合物的适宜的表面处理方法包括本发明的方法。该方法能在 LCP 膜上选择性地镀敷金属线迹图案。使用一种添加技术，该方法需要在施加提供金属沉积所用催化位点的材料之前，进行初始的膜表面改性。形成催化位点也可以称作金属接种。进一步加工催化的液晶聚合物表面就产生电路线迹图案。所需的步骤包括在经催化的表面上层压一层抗蚀剂，然后显影出抗蚀剂中的图案。显影过程暴露出液晶聚合物上的催化的位点。然后，可需要一系列金属沉积处理步骤，将金属根据抗蚀剂中形成的图案施加上去。金属的沉积可使用若干技术，包括化学镀和电镀的组

合来完成，用以形成与催化的位点上的图案相应的金属线迹。铜、镍、金或它们的组合可以按上述方法沉积。在形成导电电路的该添加过程之后，可以腐蚀通孔并且除去残余的抗蚀剂物质，提供最终的电路结构。在此方法中，金属与液晶聚合物的结合强度是足够的，无需使用一个连接层。还有一个好处，是该方法无需将液晶聚合物基底暴露于升高的温度。

本发明的电路叠加方法较好应用于形成在液晶聚合物膜表面上形成的两层柔性电路的制造，而无需使用结合用的粘合剂层。该添加金属的方法使用精细间距结构的化学镀形成导电线迹，除汇流线图案外。

本发明方法可以产生通孔、通路和盲路的形状的变化，视增溶剂在腐蚀剂中的浓度和腐蚀时的温度而异。含有 10—15 重量%的乙醇胺的腐蚀剂溶液能提供角度为 25—35° 的通孔，而腐蚀剂溶液中乙醇胺的浓度为 15—30 重量%时，可提供侧壁角度为 35—45° 的通孔。侧壁角度也随着腐蚀剂溶液中碱金属氢氧化物的浓度而变化，使得 KOH 浓度范围为 35—55 重量%时，侧壁的角度为 25—55°。使用钻孔、冲孔或激光烧蚀改变侧壁角度是不可能的。用这些方法，通孔的壁基本上是上平行的。

本发明柔性电路的制造包括腐蚀的步骤，所述腐蚀步骤可以与各种已知的预腐蚀和后腐蚀程序结合使用。这些程序的顺序可视具体的用途而异。一般的步骤顺序如下：

使用标准层压技术，将可水溶液处理的光致抗蚀剂层压在基底的两面上，所述基底具有聚合物膜的一面和铜层的一面（购自日本的 W.L.Gore&Assoc 公司以及 Kuraray 公司）。通常，此基底的聚合物膜的厚度为 25—125 微米，铜层厚度为 1—5 微米。

光致抗蚀剂的厚度为 25—50 微米。将两面上的光致抗蚀剂通过掩模暴露在紫外线等的辐射中，光致抗蚀剂的被照射部分通过交联而变得不可溶。然后对光致抗蚀剂进行显影，具体是使用稀的水溶液（如 0.5—1.5% 的碳酸钠溶液）除去未被照射的聚合物，直到在层压物的两面都得到所需的图案。然后在层压物的铜表面上进一步电镀得到所需的厚度。将层压物置入一种腐蚀剂溶液浴中，如前所述，在 50—120°C 的温度下进行 LCP 膜的化学腐蚀，腐蚀掉 LCP 聚合物上没有被已交联的光致抗蚀剂覆盖的部分。这样就露出了原始薄铜层的某些区域。然后在 2—5% 的

碱金属溶液中、在 25—80℃、优选为 25—60℃下从层压物的两面除去光致抗蚀剂。在此之后，再使用对 LCP 膜无害的腐蚀剂（例如 PERMA-ETCH，购自 Electrochemicals 公司）对初始薄铜层的露出部分进行蚀掉。

在另一种方法中，使用标准层压技术，将可水溶液处理的光致抗蚀剂层压在具有 LCP 膜面和铜层面的基底的两面上。该基底由 25—125 微米厚的聚合物膜层和 9—40 微米厚的铜层组成。然后将两面上的光致抗蚀剂通过合适的掩模在紫外线等辐射中进行曝光，使光致抗蚀剂的被照射部分交联。然后使用一种稀的水溶液进行显影，直到在层压物的两面得到所需的图案。然后对铜面进行腐蚀，得到电路，并露出聚合物层的一部分。再将水性光致抗蚀剂的一个附加层层压到铜表面上的第一层光致抗蚀剂上，并大量曝光于一种辐射进行交联，以防止露出的聚合物膜的表面（在铜表面上）被进一步腐蚀。然后使用包含碱金属盐和 LCP 增溶剂的腐蚀剂，在 70—120℃将聚合物膜（在膜面上）没有被已交联抗蚀剂覆盖的区域腐蚀掉，接着如前所述使用稀的碱溶液，从两面除去光致抗蚀剂。

为了获得制成品，如柔性电路、“TAB”（带的自动粘合）方法用的互连粘合带、微柔性电路等，可使用常规的处理方法添加铜与金、锡或镍的多层或平板区域，用于可靠器件的连接所需的下一步钎焊过程等。

下述实施例只是用来说明本发明，并不限制仅仅通过权利要求书表示的本发明的范围。

20 实验

实验使用下述 LCP 材料进行：

膜 A—LCP/铜层压物（日本的 W.L.Gore&Associates 公司产品）

膜 B—LCP/铜层压物 K-CT（日本的 Kuraray 公司产品）

膜 C—LCP/铜层压物 R-OC（日本的 Kuraray 公司产品）

25 膜 D—50μm 厚的 LCP 膜（日本的 W.L.Gore&Associates 公司产品）

膜 E—50μm 厚的 LCP 膜（日本的 Kuraray 公司产品）

液晶聚合物的腐蚀速率，通过测定在腐蚀剂溶液中溶解所选聚合物所需的时间来测定。膜 A 还使用涂覆了光致抗蚀剂的膜进一步测试电路图案的腐蚀性能。腐蚀剂溶液的性能通过目测进行评价（列为几个等级）

1=腐蚀性能和外观令人满意

3=抗蚀剂的性能或受腐蚀是临界性的

5=腐蚀性能不令人满意

5 腐蚀剂溶液

表 1 示出了本发明的能有效腐蚀液晶聚合物膜的腐蚀剂溶液 1-8 的组成，以及通常不能满足液晶聚合物膜腐蚀要求的 C1-C6 的组成。

表 1—腐蚀剂溶液组成 1-8 和 C1-C6

腐蚀剂溶液	组成—重量% %EA*/%KOH/%水
1	20/40/40
2	33/40/27
3	10/45/45
4	20/45/35
5	19.3/48.2/32.5
6	10/50/50
7	20/38/42
8	15/44.7/40.3
C1	21.9/31.2/46.9
C2	33/33/34
C3	15.7/33.7/50.6
C4	17.6/35.6/45.8
C5	0/40/60
C6	0/50/50

10 *EA=乙醇胺 KOH=氢氧化钾

腐蚀剂溶液中液晶聚合物膜的溶解度的测试条件

15 将 50 微米 (2.0 密耳) 厚、1 厘米×1 厘米见方的液晶聚合物膜样品浸没在腐蚀剂溶液的浴中。腐蚀剂溶液的温度保持在 85°C，腐蚀剂溶液中溶解膜样品的时间记录在表 2 中。时间超过 10 分钟表示腐蚀性能较差。尽管一些腐蚀剂混合物能够快速溶解液晶聚合物样品，但是当液晶聚合物用可水溶液显影的膜光致抗蚀剂材料涂覆时，它们的表现并不好（见表 2 的溶液 C2-C4）。

涂覆了抗蚀剂的液晶聚合物膜的测试条件

- 使用加热橡胶辊将两层 50 微米厚的水性抗蚀剂（购自 DePont 公司的 RISTON™ 4720）层压到一柔性基底的两面上，所述基底的一面上具有 50 微米（2.0 密耳）的 LCP 膜，另一面上具有铜。然后将此层压物在各个面上通过一光工具
- 5 （phototool）或掩模在紫外线（UV）中进行曝光，然后使用 0.75% 的碳酸钠水溶液对两面显影，得到所需的电路图案。然后将铜电镀到层压物的铜面上，其厚度为 35 微米。再浸入腐蚀剂浴中，对 LCP 面进行腐蚀，所述腐蚀剂浴是表 1 所列的各种组成中的一种。腐蚀剂浴的温度控制在 85°C（185°F）。然后用水清洗各层抗蚀剂，在 25—85°C 下用 2.5% 的 KOH 除去之。评价被腐蚀膜的状态，来确定腐蚀剂
- 10 溶液对膜 A 的腐蚀性能，列在表 2 中。

表 2—溶液和对膜 A 的腐蚀时间

腐蚀剂溶液	LCP 膜	时间（分钟） 只有膜	时间（分钟） 添加了抗蚀剂	腐蚀剂 性能
1	A	6.3	8.5	1
2	A	1.6	5.0	1
3	A	4.5	11.0	3
4	A	2.4	5.5	1
5	A	2.4	-	1
6	A	3.0	6.5	1
7	A	-	6.5	1
8	A	-	6.0	1
C1	A	4.0	10	5
C2	A	2.7	6.5	3
C3	A	5.2	10.0	5
C4	A	2.7	9.5	5
C5	A	26.4	-	5
C6	A	24.6	-	5

表 3—溶液和对膜 B 的腐蚀时间

腐蚀剂溶液	LCP 膜	时间 (分钟) 只有膜	腐蚀剂性能
2	B	3.2	1
3	B	5.5	1
4	B	5.0	1
6	B	2.2	1
C1	B	>35.0	5
C2	B	14.2	5
C3	B	>35.0	5
C4	B	>30.0	5
C5	B	>72.0	5

表 4—溶液和对膜 C 的腐蚀时间

腐蚀剂溶液	LCP 膜	时间 (分钟) 只有膜	腐蚀剂性能
2	C	3.5	1
3	C	5.7	1
4	C	5.2	1
6	C	2.3	1
C1	C	>35.0	5
C2	C	>10.0	5
C3	C	>60.0	5
C4	C	>30.0	5
C5	C	>72.0	5

5 测试方法

定性粘合测试 (ASTM D3359-93)

该测试方法 (ASTM D3359-93) 需要在施加在液晶聚合物基底上的导电金属膜上形成一个十字裂口 (X-cut)。当施加在该十字裂口上的压敏粘合剂胶带从测试材料上除去时, 就提供了对金属与基底的粘合的定性测定。在除去测试胶带后, 可

10 使用一个表明金属的剥离或保留的适宜的尺度来评估金属与基底的粘合。

镀敷的金属对液晶聚合物膜的粘合

使用标准测试方法 IPC-TM 650 规定的步骤，测定导体对液晶聚合物膜的粘合质量。使用以 1.2cm/分钟速度操作的 Instron 剥离测试仪作为该测试方法所需的测试仪器。

5

表面准备和添加金属镀

实施例 1

在 85 °C (185 °F) 下使用 45 % KOH 和 20 % 乙醇胺的混合物对得自 W. L. Gore & Associates 公司的液晶聚合物膜 (膜 D) 进行化学腐蚀 5-10 秒。将经此改性的膜浸在每升包含 10g 氯化亚锡和 40ml 35% 盐酸的锡 (II) 溶液中。在室温下浸渍约 15 秒后，用去离子水清洗经处理的膜。将经处理的膜浸在钯 (II) 溶液

10 15 20 25

中约 15 秒，提供在本文中也称作“金属接种的膜”的经催化的膜，每升上述溶液包含 0.25g 氯化亚钯和 2.5ml 35% 盐酸。在钯 (II) 溶液中浸渍后，使用去离子水清洗该膜。在 85 °C 将该金属接种的膜在化学镀镍的溶液 (UIC Nimuden SX, 得自 CA 州 Ontario 的 Uyemura International 公司) 中进行化学镀。镀敷 2-3 分钟，得到若干厚度不同的试样。镀层厚度依镀敷时间而定。在定性粘合胶带剥离测试中没有层离现象。与之相比，上述未经化学腐蚀的镀敷试样在同样的定性粘合测试条件下表现出金属从液晶聚合物表面上的层离。

20 实施例 2

使用名称为 CT 级膜 (得自日本 Kuraray 公司的液晶聚合物膜) 重复实施例 1 的过程。在膜表面接种了金属之后，先腐蚀 20-60 秒，在胶带剥离测试的条件下，由化学镀镍浴沉积的金属显示出金属对膜的粘合性，没有层离现象。与之相比，上述未经化学腐蚀的镀敷试样在同样的定性粘合测试条件下表现出金属从液晶聚合物表面上的层离。

25

实施例 3

在 45 °C 下，将得自实施例 1 的镀镍膜试样浸在得自 Enthone-OMI 公司、商品名为 ENTHONE OMI Cu-872 的化学铜镀浴中 60 秒。该方法镀上去的金属铜很好地粘

着在实施例 1 中制得的镍线迹上。

实施例 4

本实施例显示溅射的金属涂层对先前使用本发明腐蚀剂溶液处理过的液晶聚
5 合物改善的粘合性能。此时，将按实施例 1 中所述腐蚀的液晶聚合物膜插入一实验
台式溅射涂布器中，以 10mA 的电流将 Pd/Au 涂覆该膜 25 秒。先前技术资料揭示，
所得的金属沉积物的厚度为 0.04-0.5 μ m。溅射涂覆以后将该膜浸在得自
Enthone-OMI 公司、商品名为 ENTHONE OMI Cu-872 的化学铜镀浴中 60 秒。镀敷的
铜的电阻率小于 1.0 欧姆-cm，并且在使用定性粘合剂胶带剥离测试进行层离
10 测试的过程中，不发生层离。

实施例 C1

实施例 C1 是向得自 W. L. Gore&Associates 公司的液晶聚合物膜施加保护性的
抗蚀剂。将抗蚀剂的一部分除去，就露出了液晶聚合物膜的暴露表面的图案。暴露
15 的聚合物再使用手工焊炬设备进行 30 秒的电晕放电处理。在电晕放电处理后，将
经此处理的膜浸在锡 (II) 溶液里约 15 秒，并且按实施例 1 中所述进行清洗。将
处理过的膜浸在钯 (II) 溶液里约 15 秒，就得到了金属接种的膜，每升钯 (II)
溶液包含 0.25g 氯化亚钯和 2.5ml 35% 盐酸。在钯 (II) 溶液中浸渍之后，使用
去离子水清洗之。在 50 $^{\circ}$ C 将金属接种的膜置于化学铜镀溶液中镀敷。镀敷时间为
20 1-2 分钟，得到了金属厚度随显影时间而不同的各种试样。镀敷的铜显示良好的电
导率，但是对液晶聚合物的粘着性较差。考虑到电晕放电处理和金属接种的过程使
用接种聚酰亚胺基底所用的常规方法，这种观测是有重要意义的。

表 5-金属对液晶聚合物膜的定性粘合

实施例	定性粘合测试
1	没有金属层离
2	没有金属层离
3	没有金属层离
4	没有金属层离
C1	观察到金属层离

实施例 5

本发明的腐蚀剂溶液方便了使用真空溅射作为将粘合性金属层沉积在液晶聚合物膜上的方法。对得自 W.L.Gore&Associates 公司的适宜的 50 μm (2 密耳) LCP 膜试样不进行处理, 或者使用表 6 中列出的腐蚀剂溶液进行处理。处理后, 将各张膜置于真空室中, 使用常规溅射技术施加粘合性的金属沉积物, 施加的铬的厚度为 3-20nm。将一层约 100nm 的铜溅射在所述金属接种的液晶聚合物膜的铬上。所得的溅射膜再经电镀将铜层厚度增至约 10 μm 。

使用印刷电路制备所用的常规减去法生成 IPC-TM 650 测试所需的金属测试图案。表 6 中列出的 Instron 剥离测试结果揭示了使用本发明的化学腐蚀组合物处理聚合物表面后, 金属对液晶聚合物的粘合性显著改善。

表 6-表面处理对于在金属上粘着的影响

试样条件	剥离强度 N/mm (磅/英寸)
没有处理	0.14 (0.79)
在 75 $^{\circ}\text{C}$ 腐蚀 5.0 秒	0.41 (2.32)
在 80 $^{\circ}\text{C}$ 腐蚀 10.0 秒	0.41 (2.36)
在 85 $^{\circ}\text{C}$ 腐蚀 10.0 秒	0.42 (2.42)

实施例 6

除了使用常规溅射技术将金属沉积在悬挂在一对辊之间的移动膜上之外, 实施例 6 与实施例 5 类似。以卷的形式制得的膜如前述一样是 50 μm (2.0 密耳) 厚的液晶聚合物膜。在装进溅射设备之前, 各卷的膜或者未经处理, 或者在 50 $^{\circ}\text{C}$ (120 $^{\circ}\text{F}$) 下以 72 英寸/分钟的线速度进行化学腐蚀。表 7 记载了未经处理的膜以及在相同的条件下化学腐蚀的两卷液晶聚合物膜的结果。在一连串的处理中, 首先用溅射将铬施加在各张膜上用以沉积 3-20nm 厚的铬层。然后, 在各液晶聚合物膜上生成厚度为 100-200nm 的铜涂层。再处理所得的溅射膜, 使溅射的铜用电镀的铜增厚至 10-35 μm 。

使用印刷电路制备所用的常规减去法形成 IPC-TM 650 测试所需的金属测试图案。再一次, 表 7 中列出的 Instron 剥离测试结果揭示了使用本发明的化学腐蚀组

合物处理聚合物表面后，金属对液晶聚合物的粘合性显著改善。

表 7-表面处理对于在金属上粘着的影响

试样条件	铜厚度 (μm)	剥离强度 N/mm (磅/英寸)
没有处理	10	0.16 (0.9)
在 50°C 以 72 英寸/分钟腐蚀	10	0.54 (3.1)
在 50°C 以 72 英寸/分钟腐蚀	35	1.0 (5.7)

- 5 根据本发明方法，使用腐蚀剂进行初步的处理改善了金属与聚合物之间的粘合，这种初步处理中使用金属化方法包括化学镀或真空沉积，例如溅射。如上所述，可以使用间歇法或连续制卷法制造经腐蚀的液晶聚合物。

本申请描述了包含液晶聚合物膜的柔性电路以及制造该种膜的方法。本发明中的膜处理方法改善了膜基底与金属之间的结合，并且简化了添加的导电电路图案的制备，所述图案具有使用腐蚀剂溶液在升高的温度下形成在其中的通孔和相应形状的空隙。在阅读了本说明书后，本领域的技术人员将明白，可以对本文中描述的
10 的实施方式进行修改，只要这些修改不偏离本发明的精神和范围。