

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4686194号
(P4686194)

(45) 発行日 平成23年5月18日 (2011.5.18)

(24) 登録日 平成23年2月18日 (2011.2.18)

(51) Int.Cl.

F I

B 3 2 B 15/01 (2006.01)

B 3 2 B 15/01 H

B 3 2 B 15/04 (2006.01)

B 3 2 B 15/04 A

C 2 3 C 22/24 (2006.01)

C 2 3 C 22/24

C 2 3 C 22/40 (2006.01)

C 2 3 C 22/40

C 2 5 D 11/00 (2006.01)

C 2 5 D 11/00 3 O 1

請求項の数 8 (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2004-559288 (P2004-559288)
 (86) (22) 出願日 平成15年12月5日 (2003.12.5)
 (65) 公表番号 特表2006-508837 (P2006-508837A)
 (43) 公表日 平成18年3月16日 (2006.3.16)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2003/038592
 (87) 国際公開番号 W02004/053193
 (87) 国際公開日 平成16年6月24日 (2004.6.24)
 審査請求日 平成18年12月5日 (2006.12.5)
 (31) 優先権主張番号 60/431,013
 (32) 優先日 平成14年12月5日 (2002.12.5)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)
 (31) 優先権主張番号 10/727,920
 (32) 優先日 平成15年12月4日 (2003.12.4)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 506071210
 オリン コーポレイション
 アメリカ合衆国 63105 ミズーリ、
 セントルイス、キャロンドリート プラザ
 190、スイート 1530
 (74) 代理人 100066692
 弁理士 浅村 皓
 (74) 代理人 100072040
 弁理士 浅村 肇
 (74) 代理人 100122655
 弁理士 浅野 裕一郎
 (74) 代理人 100107504
 弁理士 安藤 克則

前置審査

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 銅積層体の剥離強度向上

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

誘電体基板 (6 2) に積層するための、R z が 1 μ m 未満の平滑な表面を有する銅箔 (1 4、6 0) であって、

前記銅箔 (1 4、6 0) の平滑な表面に付着した剥離強度向上コーティング (6 4) を含み、前記剥離強度向上コーティング (6 4) が、本質的に金属と金属酸化物の混合物からなり、前記金属と金属酸化物の混合物が、クロム及びタングステンの 1 種以上を含む、前記銅箔 (1 4、6 0)。

【請求項 2】

前記金属と金属酸化物の混合物が、クロム又はタングステンから形成される、請求項 1 に記載の銅箔 (1 4、6 0)。

【請求項 3】

誘電体基板 (6 2) に積層される、R z が 1 μ m 未満の平滑な表面を有する平滑な銅箔 (1 4、6 0) の剥離強度を上昇させる方法であって、

積層前に、前記誘電体基板に積層される前記銅箔 (1 4、6 0) の平滑な表面に剥離強度向上コーティング (6 4) を付着させるステップを含み、前記剥離強度向上コーティング (6 4) が、本質的に金属と金属酸化物の混合物からなり、前記金属と金属酸化物の混合物が、クロム及びタングステンの 1 種以上を含む、前記方法。

【請求項 4】

前記金属と金属酸化物の混合物が、クロム又はタングステンから形成される、請求項 3

10

20

に記載の方法。

【請求項 5】

前記剥離強度向上コーティング (6 4) を付着させるステップが、

前記銅箔 (1 4 、 6 0) を、クロム酸イオン及びタングステン酸イオンを 1 種以上含有する水性電解液 (5 2) に浸漬させる、請求項 3 に記載の方法。

【請求項 6】

前記剥離強度向上コーティング (6 4) を付着させるステップが、

前記銅箔 (1 4 、 6 0) を、クロム酸イオン又はタングステン酸イオンを含有する水性電解液 (5 2) に浸漬させる、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 7】

前記水性電解液 (5 2) が電解セル (5 0) 中の電解液であり、前記方法が、2 0 ~ 2 0 0 オングストロームの厚みを有する前記コーティング (6 4) が前記銅箔 (1 4 、 6 0) 上に付着するように、前記銅箔 (1 4 、 6 0) と前記電解液 (5 2) に電流を流すステップをさらに含む、請求項 5 又は 6 のいずれかに記載の方法。

【請求項 8】

前記コーティング (6 4) を前記銅箔 (1 4 、 6 0) 上に付着させた後、前記銅箔 (1 4 、 6 0) をシランに浸漬するステップをさらに含む、請求項 7 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【 0 0 0 1 】

本発明は、誘電体基板に積層された銅箔層を有するプリント基板の製造に関し、より具体的には、導電体基板に対する銅箔層の接着性を向上させるための処理に関する。

【背景技術】

【 0 0 0 2 】

銅箔及び銅系合金の箔は、プリント基板産業で広く使用されている。この箔は、0 . 0 0 8 インチ未満の厚みに作られ、より一般的には、約 0 . 0 0 0 2 インチ (当技術分野で 1 / 8 オンス箔として知られている) からの範囲の厚みに作られる。この箔は、2 種の手段の内の 1 種で製造される。「圧延」箔は、銅又は銅合金のストリップの厚みを、圧延などのプロセスで機械的に薄くすることによって製造される。「電解」箔は、回転する陰極ドラム上に銅イオンを電着させ、次いで付着したストリップを陰極から剥離することによって製造される。

【 0 0 0 3 】

積層プロセスを用いて銅箔を誘電体基板に接合してプリント基板を形成する。通常、誘電体基板は、FR - 4 (難燃性エポキシ) などのガラス繊維強化エポキシ、又は Du P o n t 製の K a p t o n (登録商標) などのポリイミドである。積層プロセスは、熱と圧力を使って銅箔層を誘電体基板に接合させることを含む。約 1 7 5 の温度で 3 0 分までの時間、約 3 0 0 ポンド / 平方インチ (p s i) の圧力をかけると、これらの層間に適切な接着力がもたらされる。

【 0 0 0 4 】

接着力を最大限にするには、接合の前に導電体基板と接触する箔の表面を粗にすることが望ましいことが多い。箔を粗にする又は箔を処理するために利用できる技術は色々あるが、1 つの実験的技術は、箔の表面に銅又は酸化銅の複数の樹枝状結晶 (d e n d r i t e) を形成させるものである。いずれも P o l a n 他 米 国 特 許 第 4 , 4 6 8 , 2 9 3 号及び第 4 , 5 1 5 , 6 7 1 号には、この処理が開示されている。この処理は、C o p p e r B o n d (登録商標) 処理と呼ばれる。C o p p e r B o n d は、O l i n C o r p o r a t i o n o f N o r w a l k 、 C T の商標である。電解による別の表面粗化処理は、C h e n 等 米 国 特 許 第 5 , 8 0 0 , 9 3 0 号に開示されているように、誘電体基板と接触する箔の表面上に銅 / ニッケルのノジュールを付着させることである。場合によっては、箔の少なくとも片側、特に樹枝状結晶を有する粗化側に、亜鉛又は黄銅の電着コーティングを施すことができる。このコーティングは、箔と誘電体基板との接合強度を向

10

20

30

40

50

上させることが見出されている。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

銅箔に粗化表面を用いることは誘電体基板との接着を助長するには有効であるが、表面粗化の程度は、高周波用途用銅箔の電気性能要求基準によって制限されることが多い。問題なのは、電気性能要求基準を満足させるために表面粗度を下げると、銅箔と誘電体基板との接着力（剥離強度）が弱くなることである。

【0006】

電解又は圧延銅箔を使っているプリント基板メーカーが直面している別の問題は、銅の相対的反応性である。その結果、銅は汚れやすく変色しやすい。汚れや変色は、見た目が悪く、かつプリント基板の製造中に問題の原因となる恐れがある。例えば、積層する前に銅箔が汚れると、箔と誘電体基板との接合強度、並びに得られた積層体のエッチング特性の両方に影響を及ぼす可能性がある。亜鉛とクロムの共付着イオン（*co-deposited ion*）を含む薄い（原子の規模でよい）コーティングを施すことによって、銅箔の耐変色性を高くすることができる。この処理は、P2処理と呼ばれ、Lin等の米国特許第5,022,968号に開示されている。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明の一態様では、剥離強度向上コーティングを、銅箔の表面に付着させ、この銅箔を誘電体基板に積層することができる。この剥離強度向上コーティングは、本質的に金属と金属酸化物の混合物からなり、この金属と金属酸化物の混合物は、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、テクネチウム、及びレニウムの1種以上から形成される。好ましくは、金属酸化物は、クロム酸塩、タングステン酸塩、モリブデン酸塩の1種から選択される。銅箔の表面は平滑にすることができ、剥離強度向上コーティングは、厚みを約20～約200オングストロームとすることができる。誘電体基板への積層前に、剥離強度向上コーティング上にシランを付着させることができる。

【0008】

本発明の別の態様では、物品は、誘電体基板に積層された、平滑な表面を有する銅箔を含む。剥離強度向上コーティングが銅箔と誘電体基板の間に付着され、銅箔は、幅1/8インチの試験片を用いて4NのHCLに60分で6時間浸漬した後、IPC-TM-650法2.4.8.5に準拠して測定した場合、剥離強度の低下は10%以下である。剥離強度向上コーティングは、4NのHCLに60分で6時間浸漬した後の縁部アンダーカットも10%以下である。

【0009】

本発明の別の態様では、誘電体基板に積層された銅箔の剥離強度を上昇させる方法は、積層前に、銅箔を、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、テクネチウム、及びレニウムの1種以上から形成されたオキシアニオンを含有する水性電解液に浸漬するステップを含む。好ましくは、この金属は、クロム、モリブデン、及びタングステンの1種から選択される。この水溶液は電解セル中の電解液とすることができ、この方法は、約20～約200オングストロームの厚みを有するコーティングが銅箔上に付着するように、銅箔と電解液に電流を流すステップをさらに含む。この方法は、コーティングを銅箔上に付着させた後、銅箔をシランに浸漬するステップをさらに含むことができる。

【0010】

本発明の別の態様では、誘電体基板に積層するための銅箔は、この銅箔の表面に付着された層を含む。この層は、クロム及び亜鉛のイオン又は酸化物から形成され、少なくとも0.5%のシランを含有する水溶液を用いて処理される。銅箔の表面は平滑とすることができ、層の厚みは約10オングストローム～約100オングストロームとすることができ

10

20

30

40

50

る。

【 0 0 1 1 】

本発明の別の態様では、誘電体基板に積層された銅箔の剥離強度を上昇させる方法は、積層前に、クロム及び亜鉛のイオン又は酸化物の混合物を、銅又は銅系合金の箔の表面上に共付着させるステップ (co-deposition step) と、共付着ステップの後に、銅箔を、少なくとも 1 秒間、少なくとも 0.5% の脱イオン水シランを含有する水溶液に浸漬するステップと、積層前に銅箔を乾燥するステップとを含む。この水溶液は、約 15 ~ 約 30 の温度とすることができる。クロム及び亜鉛のイオン又は酸化物の混合物を共付着させるステップは、クロム及び亜鉛イオンを含有する電解液中に配置された陽極を有する電解セルを設けるステップと、陰極として銅箔を設けるステップと、クロム及び亜鉛イオンを銅箔上に電着させるステップとを含むことができる。クロム及び亜鉛イオン又は酸化物から形成される層の厚みは、約 10 オングストローム ~ 約 100 オングストロームとすることができる。

10

【 0 0 1 2 】

一実施形態では、電解液は、水酸化物イオン、約 0.07 g/l ~ 約 7 g/l の亜鉛イオン、及び約 0.1 g/l ~ 約 100 g/l の水溶性六価クロム塩を含有する塩基性溶液である。ここで、亜鉛イオン濃度又はクロム (VI) イオン濃度或いはその両方は 1.0 未満である。この実施形態では、共付着ステップは、銅箔を電解液に浸漬するステップと、約 1 ミリアンペア / 平方センチメートル ~ 約 1 アンペア / 平方センチメートルの電流密度が得られるように、銅箔及び電解液に電流を流すステップとを含む。電解液は、本質的に、約 10 ~ 約 35 g/l の NaOH、約 0.2 ~ 約 1.5 g/l の ZnO、及び約 0.2 ~ 約 2 g/l の $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ からなる。

20

【 0 0 1 3 】

付随する図面及び以下の説明において、本発明の 1 つ又は複数の実施形態の詳細を述べる。本発明のその他の特徴、目的及び利点は、これらの説明及び図面、並びに特許請求の範囲から明らかであろう。

【 0 0 1 4 】

本発明は、添付図面と組み合わせた以下の詳細な説明から、さらに完全に理解されよう。図面では、似ている要素に似通った番号を付けてある。

【 発明を実施するための最良の形態 】

30

【 0 0 1 5 】

本明細書では、平滑な銅箔を使用した場合でも、銅箔と誘電体基板の間に高い接着力を発生させる 2 つの表面処理法が述べられている。本発明は、銅箔又は銅系合金の箔に等しく適用できる。ここで、「系」とは、この合金が少なくとも 50 重量% の銅を含有していることを意味する。本明細書で用いる用語「銅箔」には、銅箔及び銅系合金の箔が含まれる。さらに、本発明は平滑な銅箔で用いると特に有用であるが、本発明は、どんな表面仕上げの銅箔にも適用することができる。本明細書で用いる用語「平滑」とは、表面の凹凸が浅いこと、例えば Rz が 1 μm 未満であることを意味する。ここで、Rz は、表面プロファイルメーターを用いて測定した 5 つの山 ~ 谷距離測定値の平均である。

【 0 0 1 6 】

40

表面処理法 1

図 1 は、本発明の第 1 の態様による、銅積層体の剥離強度を向上させるためのシステム 10 を示す図である。システム 10 は、本明細書で P2 処理法と呼ばれる方法を用いて、クロム金属と亜鉛金属若しくはこれらの酸化物の混合物を銅箔 14 の表面に共付着させるための電解セル 12 と、シラン含有水溶液 18 に被覆銅箔 14 を浸漬させるシラン溶液槽 16 とを含む。シラン溶液槽 16 を出た後、銅箔 14 は、脱イオン (DI) 水を使って洗浄され、次いで乾燥した後誘電体基板に積層させることができる。

【 0 0 1 7 】

電解セル 12 は、電解液 22 を入れた槽 20 と、銅箔 14 のストリップがその間を通る陽極 24 とを含む。シラン溶液槽 16 には、シラン含有水溶液 18 が入っている。ガイド

50

ロール 26 及び 28 を使って、それぞれ電解セル 12 及びシラン溶液槽 16 を通る銅箔 14 のストリップの移動を制御することができる。ガイドロール 26 及び 28 は、電解液 22 と反応しない材料から製造される。好ましくは、ガイドロール 26 の少なくとも一つは、以下に詳述するように、銅箔 14 のストリップに電流を印可することができるように、ステンレス鋼などの導電材料から形成される。ガイドロール 26 は、以下に述べる所要時間の間、銅箔 14 が陽極 24 の間に位置するように、制御された速度で回転する。ガイドロール 28 は、以下に述べる所要の時間の間、銅箔 14 が水溶液 18 に浸漬されるように制御された速度で回転する。

【0018】

電解セル 12 には、電解液 22 を介して陽極 24 から銅箔（陰極）14 のストリップへ直流が流れるように、電源（図示せず）が設けられている。このようにして、所望の組成と厚みを有する変色防止コーティングを、箔ストリップ 14 上に付着させる。

【0019】

電解液 22 は、本質的に水酸化物源、亜鉛イオン源、及び水溶性六価クロムからなる水溶液である。好ましくは、水酸化物源は、水酸化ナトリウム若しくは水酸化カリウムであり、特に好ましくは水酸化ナトリウム（ NaOH ）である。六価クロム源は、 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ などの水溶性六価クロム化合物とすることができる。

【0020】

その最も広い組成範囲では、電解液 22 は、本質的に、約 5 ～ 約 100 グラム / リットル（ g/l ）の水酸化物と、 ZnO などの水溶性亜鉛化合物の形態で供給される 0.07 ～ 約 7 g/l の亜鉛イオンと、0.01 ～ 約 100 g/l の水溶性六価クロム塩とからなる。しかし、亜鉛イオン濃度若しくはクロム（ VI ）イオン濃度の少なくとも一方が 1.0 g/l 未満であることが条件である。好ましい実施形態では、この電解質は、約 10 ～ 約 40 g/l の NaOH と、約 0.16 ～ 約 2 g/l の亜鉛イオン、特に好ましくは 0.2 ～ 約 1.6 g/l の亜鉛イオンと、約 0.08 ～ 約 30 g/l の Cr(VI) イオン、特に好ましくは約 0.2 ～ 約 0.9 g/l の Cr(VI) イオンとを含有する。

【0021】

上記の電解液 22 のそれぞれについて、ラウリル硫酸塩などの界面活性剤を有効濃度で用いると、表面がより均一になると思われる。

【0022】

電解液の pH は塩基性に保持される。約 12 ～ 14 の範囲の pH が好ましい。電解液 22 は、室温から約 100 °C までのすべての温度で直ちに作用する。付着速度をできるだけ高くするには、電解液 22 の温度を約 35 °C ～ 約 65 °C の範囲に保持することが好ましい。

【0023】

電解液 22 は、広い範囲の電流密度で良く作用する。1 ミリアンペア / 平方センチメートル（ mA/cm^2 ）から約 1 アンペア / 平方センチメートルの範囲の電流密度で、好結果のコーティングを施すことができる。より好ましい電流密度は、約 3 mA/cm^2 から約 100 mA/cm^2 である。実際の電流密度は、箔ストリップ 14 に電流を流す時間に左右される。即ち、銅箔ストリップ 14 が陽極 24 の間にある時間、及びこれを電解液 22 に浸漬する時間である。通常、この滞留時間は約 10 ～ 約 25 秒である。この滞留中に、変色防止コーティング化合物が有効な厚みで付着する。有効な厚みとは、空気中で約 30 分間、約 190 °C までの高温で銅の変色を防止することができる厚みである。さらに、この変色防止コーティングは、4% HCl エッチング液又は好ましくは 5 重量% H_2SO_4 エッチング液で容易に除去できるように十分に薄いことが必要である。有効なコーティング厚みは、100 オングストローム未満～約 0.1 ミクロンであると思われる。40 オングストロームほどの小さなコーティング厚みで好結果が得られており、約 10 オングストローム～約 100 オングストロームのコーティング厚みが好ましい。コーティング層は、銅箔 14 が透明に見えるか、又はわずかに灰色がかって見える程、十分に薄い。

【0024】

銅箔 14 の被覆されたストリップは、電解セル 10 を出て、ローラー 28 に導かれてシラン溶液槽 16 の水溶液 18 中を通る。この水溶液 18 は、少なくとも 0.05% のシランが DI (脱イオン) 水に含まれ、温度が約 15 ~ 約 30 であることが好ましく、より好ましくは約 20 ~ 25 である。銅箔 14 は、この水溶液 18 に 1 秒以上浸漬されることが好ましい。

【0025】

銅箔 14 のストリップは、シラン溶液槽 16 を出て、過剰の電解液 22 及び水溶液 18 を銅箔 14 の表面から洗い流す。この洗浄液は脱イオン水とすることができる。より好ましくは、少量の苛性アルカリを脱イオン水洗浄液に加える。苛性アルカリの濃度は極めて低く、1パーセント未満である。好ましくは、苛性アルカリの濃度は、100万あたり約 50 ~ 約 150 の分率である。苛性アルカリとしては、水酸化ナトリウム、水酸化カルシウム、水酸化カリウム及び水酸化アンモニウムから成る群から選択される、アルカリ金属の水酸化物又はアルカリ土類金属の水酸化物が選ばれる。最も好ましいのは水酸化カルシウムである。

【0026】

洗浄の後、銅箔 14 のストリップは、強制空気で乾燥することができる。空気は、冷たい (例えば、室温) ものでも、加熱されていてもよい。乾燥を加速すると銅箔 14 のスポットティングを最少にできるので、加熱強制空気が好ましい。

【0027】

乾燥の後、任意の既知の積層プロセスを用いて、銅箔 14 を誘電体基板に接合してプリント基板などを形成することができる。誘電体基板としては、例えば、FR-4 (難燃性ガラス充填エポキシ) などのガラス繊維強化エポキシ、又は DuPont 製の Kapton などのポリイミドが挙げられる。積層プロセスは、熱と圧力を用いて銅箔層を誘電体基板に接合するステップを含むことができる。例えば、約 175 の温度で 30 分間までの時間、約 300 psi の圧力を加えると、これらの層間に適切な接着力がもたらされる。

【0028】

表面処理法 2

次に図 2 を参照すると、本発明の第 2 の態様に従って、銅箔上に剥離強度向上コーティングを電着するための電解セル 50 を示す。電解セル 50 は、水性電解液 52 を含む槽 20 と、その間を銅箔 14 のストリップが通る陽極 24 とを含む。ガイドロール 26 を使って、電解セル 50 を通る銅箔 14 のストリップの移動を制御することができる。ガイドロール 26 は、電解液 52 と反応しない材料から製造される。好ましくは、ガイドロール 26 の少なくとも一方は、以下に詳述するように、銅箔 14 のストリップに電流を印可することができるように、ステンレス鋼などの導電材料から形成される。ガイドロール 26 は、以下に述べる所要時間の間、銅箔 14 が陽極 24 の間に位置するように、制御された速度で回転する。

【0029】

電解セル 50 には、電解液 52 を介して陽極 24 から銅箔 (陰極) 14 のストリップへ電流が流れるように、電源 (図示せず) が設けられている。このようにして、所望の組成と厚みを有する剥離強度向上コーティングを、箔ストリップ 14 上に付着させる。

【0030】

電解液 52 は、元素周期表 5B、6B、及び 7B 族から選択される金属から形成された、酸素 (オキシアニオン) を含む多原子アニオンを含む水溶液である。好ましくは、この金属は 6B 族から選択される。金属が 2 つ以上のオキシアニオンを形成することができる場合は、より多数の酸素原子を含むオキシアニオンが好ましく (即ち、「-アート (-ate)」イオン)、最も多数の酸素原子を含むオキシアニオンが特に好ましい (即ち、「ペル__アート (per__ate)」イオン)。5B 族には、バナジウム、ニオブ、及びタンタルが含まれる。6B 族には、クロム、モリブデン、及びタングステンが含まれる。7B 族には、マンガン、テクネチウム、及びレニウムが含まれる。

【0031】

好ましい組成では、電解液 5 2 は、クロム酸イオン、タングステン酸イオン、又はモリブデン酸イオンの D I 水を含み、例えば、約 1 ~ 2 0 0 g / l の重クロム酸ナトリウムからなる。任意選択で、約 5 ~ 1 0 0 g / l の硫酸ナトリウム又は任意の別の導電性塩を添加して、電解液の導電率を上げることができる。好ましい実施形態では、電解液 5 2 は、本質的に約 5 ~ 7 5 g / l の重クロム酸ナトリウムからなる。

【 0 0 3 2 】

電解液 5 2 の p H は、約 0 . 5 ~ 1 4 の範囲、好ましくは約 2 ~ 1 0 の範囲、特に好ましくは約 4 ~ 9 の範囲に保持することができる。電解液 5 2 は、室温から約 1 0 0 迄のすべての温度で直ちに作用する。付着速度をできるだけ高くするには、電解液 5 2 の温度を約 2 0 ~ 約 8 0 の範囲、より好ましくは約 4 0 ~ 約 6 0 に保持することが好ましい。

10

【 0 0 3 3 】

電解液 5 2 は、広い範囲の電流密度で良好に作用する。5 アンペア / 平方フィート (a s f) から約 2 0 0 a s f の範囲の電流密度で、好結果のコーティングを施すことができる。より好ましい電流密度は約 1 0 a s f ~ 約 1 0 0 a s f であり、特に好ましくは約 3 0 a s f ~ 7 0 a s f である。実際に使われる電流密度は、箔ストリップ 1 4 に電流を流す時間に左右される。即ち、銅箔ストリップ 1 4 が陽極 2 4 の間にある時間、及びこれを電解液 5 2 に浸漬する時間である。好ましくは、この滞留時間は約 2 秒以上であり、より好ましくは約 5 ~ 約 2 5 秒である。この滞留時間中に、元素周期表の 5 B、6 B、及び 7 B 族から選択される金属を含有する、金属と金属酸化物の混合物を含む剥離強度向上コーティングの有効厚みが、銅箔上に付着する。剥離強度向上コーティングを平滑な銅箔上に施す場合は、この有効厚みは、幅 1 / 8 インチの試験片を用いて 4 N の H C l に約 6 0 で 6 時間浸漬した後、I P C - T M - 6 5 0 法 2 . 4 . 8 . 5 に準拠して測定した場合、剥離強度の低下を 1 0 % 以下とすることができる厚みである。I P C - T M - 6 5 0 は、The Institute for Interconnecting and Packaging Electronic Circuits、7 3 8 0 N . Lincoln Avenue、Lincolnwood、Illinois 6 0 6 4 6 から入手できるものであり、以下にさらに詳細に説明する。処理表面の組成は分析されていないが、コーティングは、金属と金属酸化物の混合物を含有しており、厚みが約 2 0 ~ 約 2 0 0 オングストローム () であると思われる。コーティングの組織には何らかの微細な粗さが含まれており、これが接着力向上の効果をもたらしている可能性もある。

20

30

【 0 0 3 4 】

被覆された銅箔 1 4 のストリップは、電解セル 5 0 を出て、過剰の電解液 5 2 を銅箔 1 4 の表面から洗い流す。この洗浄液は脱イオン水とすることができる。より好ましくは、少量の苛性アルカリを脱イオン水洗浄液に加える。苛性アルカリの濃度は極めて低く、1 パーセント未満である。好ましくは、苛性アルカリの濃度は、1 0 0 万あたり約 5 0 ~ 約 1 5 0 の分率である。苛性アルカリとしては、水酸化ナトリウム、水酸化カルシウム、水酸化カリウム及び水酸化アンモニウムから成る群から選択される、アルカリ金属の水酸化物又はアルカリ土類金属の水酸化物が選ばれる。最も好ましいのは水酸化カルシウムである。

40

【 0 0 3 5 】

洗浄の後、銅箔 1 4 のストリップは、強制空気で乾燥することができる。空気は、冷たい (例えば、室温の) ものでも、加熱されていてもよい。乾燥を加速すると銅箔 1 4 のスポットティングを最少にできるので、加熱強制空気が好ましい。

【 0 0 3 6 】

乾燥の後、任意の既知の積層プロセスを用いて、銅箔 1 4 を誘電体基板に接合してプリント基板などを形成することができる。誘電体基板としては、例えば、F R - 4 (難燃性ガラス充填エポキシ) などのガラス繊維強化エポキシ、又は D u P o n t 製の K a p t o n などのポリイミドが挙げられる。積層プロセスは、熱と圧力を用いて銅箔層を誘電体基板に接合するステップを含むことができる。例えば、約 1 7 5 の温度で 3 0 分間までの

50

時間、約 300 p s i の圧力を加えると、これらの層間に適切な接着力がもたらされる。

【0037】

本発明の有利な点は、以下の実施例から明らかとなる。以下の実施例は、例証を目的とするものであり、決して本発明の範囲を限定するものではない。

【実施例】

【0038】

F R 4 (ガラス充填エポキシ) 誘電体基板に積層した銅箔を使って、様々な比較及び実証サンプルを作製した。各サンプルに用いた銅箔、誘電体基板、及び積層方法は同じとした。異なる処理法が、各サンプル用の銅箔に用いられた。各サンプルは、幅 1 / 8 インチの試験片を用いた I P C - T M - 6 5 0 法 2 . 4 . 8 . 5 に準拠して、初めの剥離強度を試験した。次に、1つを除くすべてのサンプルを、25 で最大 48 時間、18 % の H C l 溶液に浸漬し、次いで I P C - T M - 6 5 0 法 2 . 4 . 8 . 5 に準拠して剥離強度を再度試験して、塩酸 (H C l) の影響を調べた。これは、P C B 製造プロセスで、積層光描画プリント基板 (P C B) を洗浄するために使用される可能性がある。これらの試験結果を表 1 に示した。この表は、本発明の利点を例証している。

【0039】

一般に、I P C - T M - 6 5 0 法 2 . 4 . 8 . 5 は、室温における導体の剥離強度を測定する試験について記載している。この試験は、試験片は、層間剥離、しわ、ふくれ、クラック、及びオーバエッチングなどの欠陥がない積層銅箔であることを特定している。積層された試験片は、業界で標準的な方法及び装置を用いて、画像を形成し、その後エッチング、洗浄及び加工を行う。本明細書で描画される線は 1 / 8 インチであり、縁部をサンディングした剪断サンプルを用いる。各サンプルは、剥離線が試験片の縁部に垂直になるように、ストリップの 1 インチを剥離することによって作製する。次いで、剥離した金属ストリップを上方に突き出して、各試験片を水平面に対して固定する。ストリップの端部を試験機のクランプのジョー間につかませるが、この時ジョーは金属ストリップの全幅を剥離線に平行につかませる。適切な試験機は、C a r t e r E n g i n e e r i n g C o . 、Y o r b a L i n d a 、C A が市販している試験機 (M o d e l # T A 5 2 0 B 1 0 C R) である。力を垂直面 (9 0 ± 5 °) に作用させ、金属箔を 2 . 0 ± 0 . 1 インチ / 分の速度で剥離する。剥離強度は、幅 1 インチ当りのボンドの単位で平均剥離荷重として求められる。

【0040】

C o p p e r B o n d (登録商標) で処理した粗い表面を有する銅箔を使って比較サンプル 1 を作製した。比較サンプル 1 には、上記の P 2 処理も施した。この場合、銅箔の表面にクロムと亜鉛のイオン若しくは酸化物の混合物を共付着させた。剥離強度試験により、比較サンプル 1 の剥離強度は、1 インチ当たり約 5 . 6 ポンド (ポンド / インチ) であることが分かった。H C l 溶液に 48 時間浸漬した後、比較サンプル 1 の剥離強度は約 4 . 4 ポンド / インチであった。

【0041】

P 2 処理のみを施した平滑な銅箔を用いて、比較サンプル 2 を作製した。剥離強度試験により、比較サンプル 2 の剥離強度は、約 1 . 6 ポンド / インチであることが分かった。比較サンプル 2 は、H C l 溶液に 1 時間浸漬しただけで層間剥離した (剥離強度ゼロ) 。

【0042】

本発明の第 1 の態様に従って、実証サンプル 3 を作製した。実証サンプル 3 で使用した平滑な銅箔は、初め P 2 処理を施し、次いで約 22 で 1 秒以上、0 . 5 % のシランの D I (脱イオン) 水の溶液に浸漬した。次いで、サンプルを D I 水で洗浄し乾燥した後積層した。剥離強度試験により、比較サンプル 3 の剥離強度は、約 5 . 5 ポンド / インチであることが分かった。H C l 溶液に 1 時間浸漬した後、比較サンプル 3 の剥離強度は約 2 . 2 ~ 3 . 3 ポンド / インチであった。

【0043】

約 22 で 1 秒以上、0 . 5 % のシランの D I (脱イオン) 水の溶液への浸漬を施した

10

20

30

40

50

平滑な銅箔を用いて、比較サンプル 4 を作製した。次いで、サンプルを D I 水で洗浄し乾燥した後積層した。剥離強度試験により、比較サンプル 4 の剥離強度は、約 1 . 5 ポンド / インチであることが分かった。

【 0 0 4 4 】

本発明の第 2 の態様に従って、実証サンプル 5 を作製した。この場合、平滑な銅箔は、重クロム酸塩を含有する溶液で処理した。具体的には、この溶液には、陰極で 6 6 a s f 、かつ 3 7 で 5 秒以上、D I 水中で重クロム酸ナトリウム 1 5 g / l と硫酸ナトリウム 2 0 g / l が含まれていた。F R 4 へ積層した後、この処理された箔の剥離強度は 5 . 3 ~ 5 . 5 ポンド / インチであった。H C l 溶液に 4 8 時間浸漬した後、比較サンプル 1 の剥離強度は約 3 . 0 ~ 3 . 6 ポンド / インチであった。

【 0 0 4 5 】

【表 1】

表 1
銅箔の剥離強度に及ぼす表面処理の影響

サンプル番号	平滑な銅表面に施された処理	積層後の剥離強度	HCl 浸漬後の剥離強度
1 (比較)	CopperBond (登録商標) 処理 + P2	5.6 ポンド/インチ	4.4 ポンド/インチ (48 時間)
2 (比較)	P2	1.6 ポンド/インチ	0.0 ポンド/インチ (1 時間)
3 (実証)	P2 + 0.5% シラン溶液に浸漬 (第 1 の態様)	5.5 ポンド/インチ	2.2-3.3 ポンド/インチ (1 時間)
4 (比較)	0.5% シラン溶液に浸漬	1.5 ポンド/インチ	--
5 (実証)	重クロム酸塩溶液中での電着 (第 2 の態様)	5.3-5.5 ポンド/インチ	3.0-3.6 ポンド/インチ (48 時間)

【 0 0 4 6 】

表 1 から分かるように、実証サンプル 3 及び 5 の剥離強度はそれぞれ約 5 . 5 ポンド / インチである。この値は、比較サンプル 2 及び 4 で用いられた表面処理、即ち P 2 又はシラン溶液処理のいずれか一方だけを用いた処理によってもたらされた剥離強度よりはるかに大きい。表 1 からさらに分かるように、実証サンプル 3 及び 5 は、平滑な銅箔に、C o p p e r B o n d (登録商標) 処理した粗い箔で観察される剥離強度 5 . 6 ポンド / インチと実質的に等しい剥離強度をもたらす。したがって、本発明の表面処理方法を用いることにより、平滑な銅箔は、従来の表面を粗くした箔 (例えば、C o p p e r B o n d (登録商標) 処理した箔) を使って得られる剥離強度と実質的に等しい剥離強度を持つことができる。これは、極微細な回路フィーチャ又は高周波信号の伝送によって、使用できる表面粗度が制限される場合に特に有利である。また、実証サンプル 3 及び 5 は、C o p p e r B o n d (登録商標) 処理を用いて得られた剥離強度に近く、H C l を作用させた後、P 2 処理のみの剥離強度より実質的に高い剥離強度を保持するという追加の利益も示す。

【 0 0 4 7 】

H C l を作用させることによる剥離強度の低下は、H C l の作用によって失われた銅箔と誘電体基板間のコーティング材料の量の関数であることが分かった。こうした材料ロスは、本明細書では「縁部アンダーカット」と呼ぶ。これは、図 3 を参照して説明することができる。図 3 a は、H C l を作用させる前の、誘電体基板 6 2 に積層した銅箔 6 0 の横断面図である。銅箔 6 0 と誘電体基板 6 2 の間にコーティング材料 6 4 が配置されている。このコーティング材料は、亜鉛若しくはクロム - 亜鉛 (P 2) 変色防止コーティングであってもよく、或いは本発明の第 2 の態様による剥離強度向上コーティングであってもよい。銅箔 6 0 及びコーティング材料 6 4 は、P C B 上に光描画配線の一部を形成している。コーティング材料 6 4 の厚みは、説明の目的で図 3 において誇張してある。例えば、コーティング材料 6 4 が剥離強度向上コーティングである場合は、コーティング材料の厚みは約 2 0 ~ 約 2 0 0 とすることができる。

【 0 0 4 8 】

図3 aから分かるように、H C 1を作用させる前は、コーティング材料6 4は、実質的に箔6 0の側面6 6迄延在している。P C Bの洗浄に使用されることになるH C 1の作用によって、図3 bに示したように、側面6 6に近接したコーティング材料6 4の一部6 8が除去（即ち、アンダーカット）される。図3 cは、アンダーカットされたコーティング材料6 4を示す、箔6 0のストリップの長手方向の図である。図3 cから分かるように、コーティング材料6 4がアンダーカットされた結果、コーティング材料6 4は非直線縁部7 0を持つ。

【0049】

図4は、F R 4（ガラス充填エポキシ）誘電体基板に積層された銅箔を用いて作製された、様々な比較サンプル及び実証サンプルの試験から集めたデータのカーブフィット図であり、アンダーカット率の関数として剥離強度低下（％）を示す。図4から分かるように、剥離強度低下率は、縁部アンダーカットの一次関数として表すことができる。したがって、H C 1の作用によってサンプルが受ける縁部アンダーカットが大きくなるほど、剥離強度低下も大きくなる。本発明の第2の態様（表面処理法2）に関しては、従来技術の変色防止コーティングと比較した時、H C 1の作用による縁部アンダーカット率及び剥離強度低下率の両方とも、この処理で低下することが、試験で明らかになった。この試験を以下に述べる。

【0050】

表2は、図4のグラフを作るのに使われたデータを含む。表2のデータは、試験法を用いて作られたが、この試験法では、異なる表面処理を施した平滑な銅箔を使って、様々な比較及び実証積層サンプルが作製された。比較サンプル7～9は、既知の表面処理法を示し、実証サンプル9～14は、本発明の第2の態様（表面処理法2）による表面処理を示す。表2の各サンプルの銅箔、誘電体基板、及び積層方法は同じであり、サンプルは、用いた表面処理法だけが異なるものであった。

【0051】

表2の各サンプルについて、処理した銅箔をF R 4誘電体基板（ガラス転移温度（T_g）175のF R 4 P C L 370）に積層した。積層サイクルは、最高温度が182及び圧力300 p s iでの50分の加熱と、その後の15分の冷却サイクルとからなるものであった。銅箔の露出表面を、過硫酸アンモニウムの溶液（D I水1リットル中、過硫酸アンモニウム120 g / l + 濃硫酸3容積％（約18モル））中で、44で45秒間エッチングした。次いでサンプルを洗浄し乾燥した。次に、銅箔を、光沢剤を入れていない酸性の銅浴（50のD I水中、C u 60 g / l及び硫酸65 g / l）を使って、約0.0012～0.0016インチの厚みまでめっきした。電流密度約0.065アンペア / c m²を用いて、24分で所望の厚みを得た。ギロチン式紙切断機を使って、各サンプルから幅1 / 4インチ、長さ6インチの試験片を作製し、次いで両刃精密シャーを使って、各試験片を幅1 / 8に切断した。試験片の縁部は、600グリット紙を使って軽く研磨し、切断で生じた可能性がある傷を除去した。

【0052】

各サンプルについて少なくとも4個の試験片を作製した。これらの試験片の半分（対照試験片）は、H C 1を作用させずにI P C - T M - 650法2.4.8.5に準拠して剥離強度を試験した。サンプルの「積層後」剥離強度は、対照試験片の幅1インチ当りのボンドを単位とする平均剥離荷重である。残りの試験片は、4 NのH C 1に60で6時間浸漬した後、洗浄し乾燥した。次いで、浸漬した試験片を、I P C - T M - 650法2.4.8.5に準拠して試験した。表2において、「6時間H C 1浸漬後の剥離強度」は、浸漬試験片の幅1インチ当りのボンドを単位とする平均剥離荷重である。表2には、各サンプルの剥離強度低下率も示されている。これは、H C 1浸漬6時間後の剥離強度を、積層後の剥離強度の百分率として表したものである。

【0053】

各サンプルの縁部アンダーカット率は以下のようにして求めた。初めに、浸漬した各試験片を倍率100倍で観察し、浸漬した試験片の両側の異なる3箇所で、コーティング材

10

20

30

40

50

料の縁部と箔の縁部の間の距離を測定した。例えば、図 3 を参照すると、試験片の各側部 66 で 3 つの異なる測定を行い、これらの測定は、72、74、76、78、80、及び 84 に示されている。測定を行った後、各側部の測定値の平均を計算した。次いで、試験片のアンダーカット率は、両側部の測定値の平均の和として計算し、試験片の全幅（1 / 8 インチ）の百分率として示した。次いで、サンプルの縁部アンダーカット率は、そのサンプルの各試験片のアンダーカット率を平均することによって計算した。各サンプルの縁部アンダーカット率を表 2 に示した。

【 0 0 5 4 】

【表 2】

表 2
銅箔の剥離強度に及ぼす表面処理の影響

サンプル 番号	平滑な 5 μ m 銅箔に 施された処理	積層後の剥離 強度 (ポンド/インチ)	6 時間 HCl 浸漬後の 剥離強度 (ポンド/インチ)	剥離強度 低下率 (%)	縁部 アンダーカット 率 (%)
6 (比較)	市販の表面処理法	4.56	4.05	11.2	8.2
7 (比較)	P2	4.51	3.99	11.5	15.1
8 (比較)	Zn-Ni	4.14	3.32	19.8	22.0
9 (実証)	クロム酸塩と Si	4.32	4.07	5.8	9.6
10 (実証)	クロム酸塩	4.52	4.31	4.7	8.1
11 (実証)	濃クロム酸塩 (20 秒)	4.22	3.92	7.1	6.9
12 (実証)	酸性クロム酸塩	3.88	3.62	6.7	6.0
13 (実証)	CDC	4.64	4.55	1.9	8.9
14 (実証)	タングステン酸塩	4.29	4.32	-0.7	7.2

【 0 0 5 5 】

表 2 の各サンプルは、平滑な 5 μ m の銅箔を使用して作製された。比較サンプル 6 及び 7 は、市販の銅箔を使用した。サンプル 7 は、Olin Corporation of Norwalk、CT から XTF として市販されている P2 処理箔である。比較及び実証サンプル 8 ~ 14 は、裸の平滑な銅箔に様々な表面処理を施したものを使用して作製した。比較サンプル 8 の Zn - Ni コーティングは、硫酸塩として Ni を 10 g / l、硫酸塩として Zn を 3 g / l、及びクエン酸を 20 g / l 含有する水溶液を使用し、pH 4、130 ° F で、10 asf を 3 秒間、50 asf を 3 秒間印可して付着した。実証サンプル 9 のクロム酸塩とケイ酸塩のコーティングは、5 g / l の $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Cr 1.75 g / l)、10 g / l の NaOH、及び 10 g / l のケイ酸 Na を含有する水溶液を使用し、140 ° F で、20 asf を 10 秒間印可して付着した。実証サンプル 10 のクロム酸塩コーティングは、5 g / l の $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Cr 1.75 g / l)、及び 10 g / l の NaOH を含有する水溶液を使用し、140 ° F で、20 asf を 10 秒間印可して付着した。実証サンプル 11 の濃クロム酸塩は、比較サンプル 10 と同じ水溶液を使用し、滞留時間を 20 秒に延長して付着した。実証サンプル 12 の酸性クロム酸塩は、15 g / l の $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、及び 20 g / l の硫酸ナトリウムを含有する水溶液を使用し、104 ° F で、66 asf を 10 秒間印可して付着した。実証サンプル 13 の陰極の重クロム酸塩 (CDC) は、Cr を 8.75 g / l (25 g / l の $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 含有する水溶液を使用し、pH 4、140 ° F で、40 asf を 5 秒間印可して付着した。実証サンプル 14 のタングステン酸塩は、31 g / l のタングステン含有する水溶液を使用し、pH 4、140 ° F で、40 asf を 5 秒間印可して付着した。

【 0 0 5 6 】

表 2 から分かるように、それぞれの比較及び実証サンプルでは、HCl への浸漬前は、約 4 ポンド / インチという許容しうる剥離強度が得られた。しかし、HCl に浸漬した後

10

20

30

40

50

、比較サンプルは、実証サンプルより大きな剥離強度低下率を示した。比較サンプルでは、11.2～19.8パーセントの範囲の剥離強度低下率が得られた。一方、実証サンプルは、4NのHClに60で6時間浸漬した後で、剥離強度低下率を10パーセント以下にするのに有効であることが分かった。実際、実証サンプルは、剥離強度低下率を約7パーセント以下にするのに有効であった。実証サンプルでは、P2又はZn-Niコーティングを有する平滑な箔と比べて、耐縁部アンダーカット性が改良されていることも分かった。本発明の第1の態様のように積層前に銅箔にシランを作用させると、本発明の第2の態様に従って処理された銅箔の剥離強度はさらに向上すると思われる。

【0057】

本発明の表面処理法により、従来の粗化表面箔を用いて得られるものと実質的に等しい剥離強度が得られ、平滑な銅箔積層体の使用が可能になる。これは、極微細な回路フィーチャ又は高周波信号の伝送によって、使用できる表面粗度が制限される場合に特に有利である。また、本発明の表面処理法は、表面を粗化した箔を使用して得られた剥離強度に近く、HClを作用させた後、他の平滑な銅箔の剥離強度より実質的に高い剥離強度を保持するという追加の利益も示す。本発明は、平滑な銅箔に使用すると特に有用であるが、本発明は、どんな表面仕上げを有する銅箔にも適用できる。

【0058】

本発明の1つ又は複数の態様及び実施形態を説明してきた。しかし、本発明の精神及び範囲を逸脱することなく、様々な修正を行うことができることが分かるであろう。したがって、その他の態様及び実施形態は、頭記の特許請求の範囲の範囲内である。

【図面の簡単な説明】

【0059】

【図1】本発明の一実施形態による、銅積層体の剥離強度を向上させるための電解セルシステムを示す図である。

【図2】本発明の別の実施形態による、銅積層体の剥離強度を向上させるための電解セルシステムを示す図である。

【図3a】塩酸(HCl)を作用させる前の、誘電体基板に積層した銅箔の横断面図である。

【図3b】塩酸(HCl)を作用させた後の、誘電体基板に積層した銅箔の横断面図である。

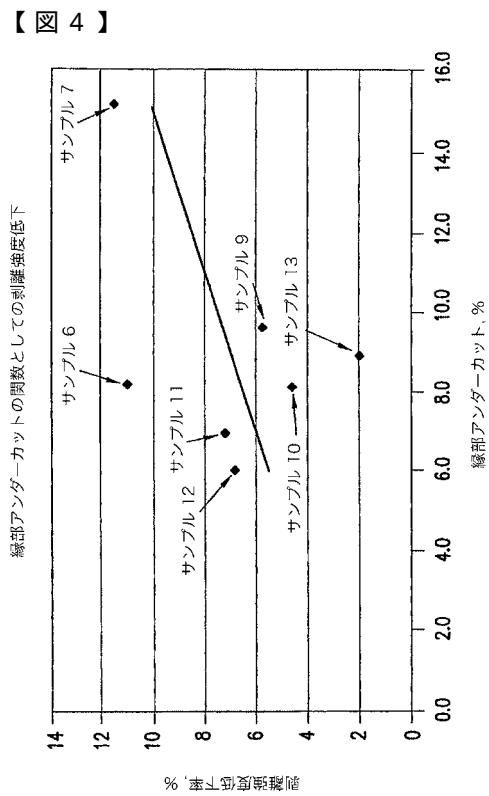
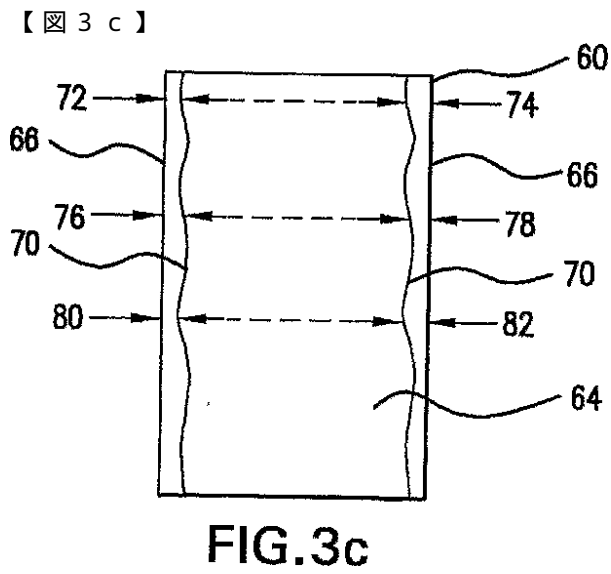
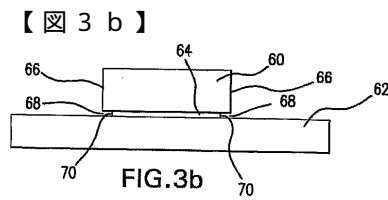
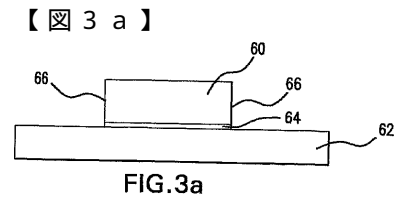
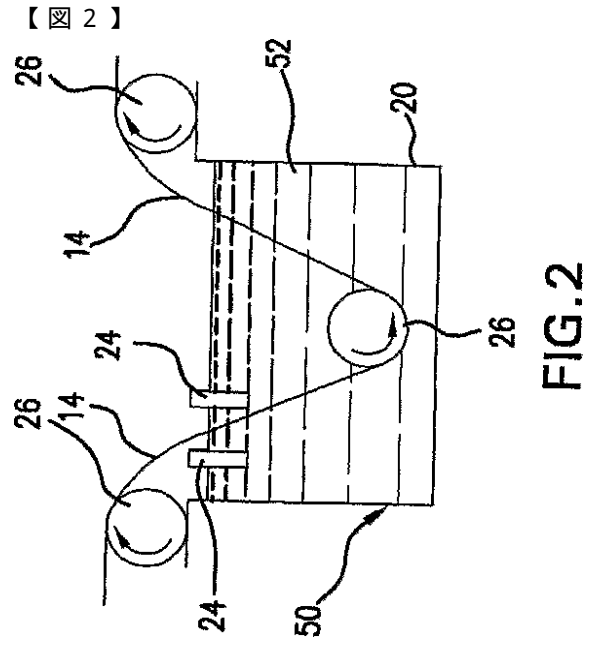
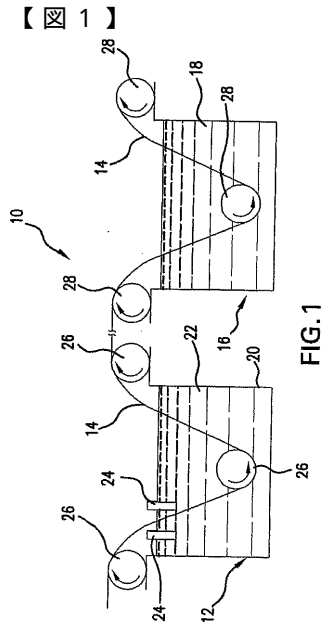
【図3c】アンダーカットされたコーティングを示す、図3cの銅箔の長手方向の図である。

【図4】アンダーカット率の関数として、剥離強度の低下率を示すグラフである。

10

20

30



 フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 2 5 D 11/38 (2006.01) C 2 5 D 11/38 3 0 6
H 0 5 K 3/38 (2006.01) H 0 5 K 3/38 B

(72)発明者 ブレネマン、ウィリアム、エル．
 アメリカ合衆国、コネティカット、チェシア、 ケリー コート 3 0

(72)発明者 ヴァッコ、アンドリュー、ジェイ．
 アメリカ合衆国、コネティカット、ウォリングフォード、 フランクス コート 4

(72)発明者 チェン、スチェイン、エフ．
 アメリカ合衆国、コネティカット、ハムデン、 マザー ストリート 3 6 5、ナンバー 3 6

審査官 山本 昌広

(56)参考文献 特開昭 6 1 - 1 3 6 8 8 (J P , A)
 特開 2 0 0 2 - 1 6 7 6 9 1 (J P , A)
 国際公開第 0 1 / 1 9 6 0 6 (W O , A 1)
 特開平 7 - 1 7 0 0 6 4 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

B32B 1/00-43/00
 C23C 22/00-22/86
 C25D 11/00-11/38
 H05K 3/00-3/46