



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201041995 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 12 月 01 日

(21)申請案號：099111728

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 04 月 15 日

(51)Int. Cl. : **C09J5/02 (2006.01)** **H05K3/38 (2006.01)**

(30)優先權：2009/05/06 美國 12/436,260

(71)申請人：麥克達米德股份有限公司 (美國) MACDERMID, INCORPORATED (US)
美國

(72)發明人：鳳凱勝 FENG, KESHENG (CN)；卡斯塔爾迪 史蒂芬 A CASTALDI, STEVEN A.
(US)

(74)代理人：何金塗；王彥評

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：16 項 圖式數：1 共 19 頁

(54)名稱

改善聚合性材料黏著於金屬表面之方法

PROCESS FOR IMPROVING ADHESION OF POLYMERIC MATERIALS TO METAL SURFACES

(57)摘要

本發明係關於一種處理金屬表面之方法，其包括首先將金屬表面與一種特殊的酸性過氧化物黏著促進組成物接觸，接著將該金屬表面與酸後浸水性組成物(acid-post dip composition)接觸，以產生微粗糙化的表面。這種處理特別適合用於處理印刷電路多層結構用之金屬表面。



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201041995 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 12 月 01 日

(21)申請案號：099111728

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 04 月 15 日

(51)Int. Cl. : **C09J5/02 (2006.01)** **H05K3/38 (2006.01)**

(30)優先權：2009/05/06 美國 12/436,260

(71)申請人：麥克達米德股份有限公司 (美國) MACDERMID, INCORPORATED (US)
美國

(72)發明人：鳳凱勝 FENG, KESHENG (CN)；卡斯塔爾迪 史蒂芬 A CASTALDI, STEVEN A.
(US)

(74)代理人：何金塗；王彥評

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：16 項 圖式數：1 共 19 頁

(54)名稱

改善聚合性材料黏著於金屬表面之方法

PROCESS FOR IMPROVING ADHESION OF POLYMERIC MATERIALS TO METAL SURFACES

(57)摘要

本發明係關於一種處理金屬表面之方法，其包括首先將金屬表面與一種特殊的酸性過氧化物黏著促進組成物接觸，接著將該金屬表面與酸後浸水性組成物(acid-post dip composition)接觸，以產生微粗糙化的表面。這種處理特別適合用於處理印刷電路多層結構用之金屬表面。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於改善聚合性材料黏著於印刷電路板多層板結構中的金屬表面之方法。

【先前技術】

由於電子元件對於進一步節省重量和空間的需求持續增加，包含一或多個電路系統內層之印刷電路在目前的使用是相當重要的。

在多層印刷電路板的一般製造中，首先係以所需電路圖案正像中的光阻使包覆銅箔的介電基材圖案化，接著將裸露的銅蝕除。在去除光阻時，所需的銅電路圖案仍保留著。

將任何特殊型態電路圖案的一或多個電路系統內層以及可構成接地面和電源層的電路系統內層組合成多層電路系統，其係藉由在電路系統內層之間插入一或多個部分硬化的介電基板材料層（所謂的”半固化（“pre-preg”）”層），以形成電路系統內層和介電基板材料交替的複合材料。接著將此複合材料施以熱和壓力，以使得部分硬化的基板材料硬化並且使得電路系統內層黏合於其上。然後，已硬化的複合材料將會具有數個經由其中鑽孔的通孔，其將被金屬化以做為所有電路系統層導電互連的管道。在通孔金屬化方法的過程中，所需的電路系統圖案通常係在多層複合材料向外的薄層上形成。

形成多層印刷電路板的另一種方法是透過添加劑或表

面積層電路技術。這些技術係以一種非導電性基板開始，在其上外加電鍍上電路元件。其它層係藉由在電路上重覆施用可成像塗層並且在可成像塗層上進一步鍍上電路元件。

電路系統內層的銅金屬和與其接觸之硬化半固化層或其它非導電塗層之間所形成黏著接合的強度並不充分，結果使得硬化的多層複合材料或塗層容易在後續的加工和／或使用時發生脫層。爲了回應此問題，已發展出各種技術，在電路系統內層的銅表面上形成一層氧化銅(在將其和半固化層組合成多層複合材料之前)，例如將銅表面進行化學氧化作用。

與沒有提供氧化銅的情況相比，這方面最早的努力成果(所謂的"黑色氧化物"黏著促進劑)可在最後的多層電路中使電路系統內層與介電基板層之間的黏合帶來些許極小的改善。在黑色氧化處理技術的後續變化方面包括首先在銅表面上製造一層黑色氧化層，接著以 15% 的硫酸後處理黑色氧化物沈積，以產生"紅色氧化物"，而做爲黏著促進劑，如 A.G. Osborne 於 1984 年 8 月在 PC Fab."產生內層用之紅色氧化物的替代途徑 (An Alternate Route To Red Oxide For Inner Layers)"中所述；以及關於直接形成紅色氧化物黏著促進劑的變化情形，其可獲得各種不同的成功程度。在此領域有一項著名的改善係敘述於 Landau 的美國專利 4,409,037 和 4,844,981 號中，其所教示之內容將完整併入本文參考，其係由相對高亞氯酸鹽／相對低腐蝕性銅氧化組成物來形成

氧化物，並且在電路系統內層黏著方面產生具體改善的結果。

如上文所述，經組合和硬化的多層電路複合材料將具有需要金屬化的通孔，以做為線路電路系統層導電互連的管道。通孔的金屬化將包括孔洞表面的樹脂除膠渣、催化活化、沈積無電鍍銅、沈積電鍍銅等步驟。

許多這些方法步驟涉及介質的使用，例如酸，其能夠溶解在通孔處或靠近通孔處曝露之電路系統內層部分之上的氧化銅黏著促進劑塗層。這種氧化銅的區域化溶解，可由在通孔周圍形成粉紅圈或暈環而得到證明（這是由於從而裸露之底層銅金屬為粉紅色），因而導致多層電路中產生局部脫層。

本技術領域已察覺這種“粉紅圈(pink ring)”的現象，並且已經投入許多努力來尋求能達成不會受到此種局部脫層影響之多層印刷電路板製造方法。有一種建議的方法係以黏著促進氧化銅做為厚塗層，因而阻止其在後續加工處理中溶解，其單純係藉由大量氧化銅來達成目的。不幸的是，就黏著促進劑本身而言，這種較厚的氧化物塗層固有的有效性就較差。關於組合多層複合材料之加壓／硬化條件最適化的其它建議也只有少數能夠成功。

這種問題的其它方法則是關於在電路系統內層和半固化層組合成多層複合材料之前，進行氧化銅黏著促進劑塗層的後處理。舉例而言，Cordani 的美國專利 4,775,444 號

揭露了一種方法，首先是在電路系統內層的銅表面上塗上氧化物塗層，接著在將電路系統內層併入多層組合中之前，使其與鉻酸水溶液接觸。這項處理係用來安定和／或保護氧化銅塗層，使其在後續處理步驟（例如通孔金屬化）所遭遇的酸性介質中不會被溶解，因而使粉紅圈／脫層的可能性降至最低。

Akahoshi 的美國專利 4,642,161 號、Nakaso 等人的美國專利 4,902,551 號和 Kajihara 等人的美國專利 4,981,560 號，以及文中引用的數篇參考文獻，係關於在將電路系統內層併入多層電路組合之前先處理電路系統內層的銅表面以產生黏著促進氧化銅之表面塗層的方法。接著使用特殊的還原劑和條件，使形成的氧化銅還原成金屬銅。結果造成在後續的通孔加工時，使用此種電路系統內層的多層組合將不會形成粉紅圈，這是因為沒有氧化銅可進行區域化溶解以及下方銅材的局部曝露。然而，如同使用其它技術一樣，這種類型的方法在介電基板材料層和金屬銅電路系統內層之間所可達到的黏著性是有所疑慮的。特別是對於這些還原方法，不只是因為電路黏合表面為金屬銅，還因為金屬銅主要出現在不同的相（亦即（1）來自氧化銅還原的銅及（2）銅箔的銅，（1）係在（2）之上），此狀況易於造成沿著相邊界分離／脫層。

Adler 的美國專利 4,997,722 和 4,997,516 號同樣係關於在電路系統內層的銅表面上形成氧化銅塗層，接著以特殊的還原溶液來進行處理，以使得氧化銅還原成金屬銅。

氧化銅的某些部分顯然沒有完全還原成金屬銅(而是還原成含水的氧化亞銅或是氫氧化亞銅),並且那些種類之後會在未氧化的酸中溶出,而不會攻擊或溶解已經還原成金屬銅的部分。如此一來,在後續的通孔加工時,使用此種電路系統內層的多層組合將不會形成粉紅圈,這是因為沒有氧化銅可進行區域化溶解以及下方銅材的局部曝露。然而,在介電層和金屬銅電路系統內層之間的黏著性方面仍會造成一些問題,第一是因為黏合表面為金屬銅,第二是因為金屬銅主要出現在不同的相(亦即(1)來自氧化銅還原的銅及(2)銅箔的銅,(1)係在(2)之上),此狀況易於造成沿著相邊界分離/脫層。

Ferrier 等人的美國專利 5,289,630 號揭示了一種方法,其係在電路元件上形成氧化銅的黏著促進層,接著進行受控制的溶解作用,並且去除大多數的氧化銅,而不致對表面構形造成負面影響,其所教示之內容將完整併入本文參考。

在 McGrath 所提出的 PCT 申請案 WO96/19097 中,討論了一種用來改善聚合性材料黏著於金屬表面之方法,其所教示之內容將完整併入本文參考。所討論之方法包括使金屬表面與含有過氧化氫、無機酸、腐蝕抑制劑和季銨鹽界面活性劑的黏著促進組成物接觸。

Ferrier 的美國專利 5,869,130 號敘述了一種用來改善聚合性材料黏著於金屬表面(特別是製造多層印刷電路板的銅或銅合金表面)之方法,其主題內容將完整併入本文

參考。在此專利申請書中所描述的方法係將金屬表面與含有(a)氧化劑；(b)酸；(c)腐蝕抑制劑；(d)鹵化物離子源；以及(e)選用的，水溶性聚合物，之黏著促進組成物接觸。與上述的傳統方法相比，該方法提供了金屬和聚合性表面(亦即電路和中間絕緣層)之間優異的黏著性，同時也可以消除粉紅圈，或是使其減至最少，並且經濟地操作。

最好能提供一種改良的方式，其可產生實質上均勻的粗糙化金屬表面，接著該表面可與聚合性材料黏合，而在產生微粗糙化表面和使聚合性材料黏著於其上的步驟之間沒有加工步驟，或是只有最少的加工步驟。此方法也可同時用於印刷電路板內層和外層的製造。

【發明內容】

本發明的一個目的是提供一種粗糙化金屬表面之改善方法。

本發明的另一個目的是改善粗糙化金屬表面和其附著聚合性材料之間的黏著性。

本發明主要係關於用於改善／增進金屬表面和聚合性材料之間黏著的方法，其係在使聚合性材料與金屬表面黏合之前將金屬表面與黏著促進組成物接觸，接著再與酸後浸組成物接觸。因此，本發明提出了一種用於處理金屬表面之方法，該方法包括：

- 1) 將金屬表面與黏著促進組成物接觸；以及之後
- 2) 以酸後浸組成物來處理金屬表面。

接著可將聚合性材料，如半固化層或防焊阻劑，黏合

於金屬表面。

本發明特別適合用於處理銅表面，其係結合了酸性過氧化物黏著促進組成物，接著再進行酸後浸處理。

本發明主要係關於將聚合樹脂，如半固化層或防焊阻劑，黏著於金屬表面之方法，該方法包括：

(a) 將金屬表面與黏著促進組成物接觸；

(b) 之後將金屬表面與酸後浸水性組成物接觸，以產生微粗糙化的金屬表面；以及

(c) 之後將聚合樹脂黏著於該微粗糙化的金屬表面。

在一個實施實例中，聚合樹脂黏著於微粗糙化的金屬表面，但在與酸後浸組成物接觸及將聚合樹脂黏著於金屬表面的步驟之間沒有任何額外的加工步驟。在另一個實施實例中，在將聚合樹脂黏著之前，沖洗該金屬表面並且予以乾燥。

這種酸後浸組成物在金屬上產生了實質均勻的微粗糙化轉化塗布表面。所產生的表面特別適合與聚合性材料黏合，因為其與未經處理的金屬表面相比，可達到明顯增加的黏著力數值。除此之外，粗糙化的金屬表面隨著時間仍能維持增強的黏著力，同時降低在金屬和聚合材料之間隨著時間而發生的任何不良反應之可能性。此外，在製造多層印刷電路板時，使用這種酸後浸處理可阻擋粉紅圈的形成。

本方法特別適合於多層印刷電路板的製造。因此，在本申請書中，內層的金屬電路(通常為銅)係以本文中所述

的黏著促進組成物來處理。在進行本文中所述酸後浸溶液的進一步處理以及進一步以水沖洗之後，內層與聚合性材料黏合在一起，如半固化材料、防焊油墨或可成像介電材料，而產生多層印刷電路板。

被處理的金屬表面可包括許多種金屬，如銅、鎳、鐵和前述金屬的合金。然而，當金屬表面包括銅或銅合金時，本發明方法可產生最佳結果。聚合性材料可包括許多種聚合性材料，包括半固化材料、可成像介電材料、光可成像樹脂、防焊油墨、黏著劑或聚合性防蝕阻劑。

黏著促進組成物可包括：

- (a) 氧化劑；
- (b) 酸；
- (c) 腐蝕抑制劑；
- (d) 選用的，鹵化物離子源；以及
- (e) 選用的，水溶性聚合物。

在實踐本發明時，也可以使用其它類似的黏著促進組成物。

可用於黏著促進組成物中之氧化劑可包括任何一種能夠在黏著促進組成物基質中氧化金屬表面的氧化劑。發明人已發現過氧化氫和過硫酸鹽是特別適合用於本發明方法的氧化劑，其中以過氧化氫為特佳的氧化劑。在黏著促進組成物中的氧化劑濃度可介於每升 6 到 60 克的範圍內，但以每升 12 到 30 克為較佳。

用於黏著促進組成物中的酸可以是任何一種能在基質

中穩定的酸。發明人已發現礦酸為特佳，並且以硫酸為更佳。在黏著促進組成物中的酸濃度可介於每升 5 到 360 克的範圍內，但以每升 70 到 110 克為較佳。

用於黏著促進組成物中的腐蝕抑制劑可以是能與金屬表面有效反應以形成保護複合層之化合物。較佳的腐蝕抑制劑係選自係選自由三唑、苯并三唑、四唑、咪唑、苯并咪唑和前述之混合物所構成之群組。在黏著促進組成物中的腐蝕抑制劑濃度可介於每升 1 到 20 克的範圍內，但以每升 6 到 12 克為較佳。

也可選用鹵化物離子源，但較佳是包括在組成物中。如果使用的話，鹵化物離子源可以是任何一種能夠在黏著促進組成物基質中提供鹵化物離子的化合物。鹵化物離子源較佳為鹼金屬鹽類，如氯化鈉或氯化鉀；氧鹵化物，如氯酸鈉或氯酸鉀；或是帶有鹵化物的礦酸，如氫氯酸。鹵化物離子源最好是能將鹵化物離子提供給黏著促進組成物。在黏著促進組成物中的鹵化物離子源濃度可介於每升 5 到 500 毫克的範圍內，但以每升 10 到 50 毫克為較佳，皆係以鹵化物離子的含量為基準。

選擇性地，但也是較佳地，黏著促進組成物也可包括水溶性聚合物。水溶性聚合物以非界面活性劑但為低分子量的水溶性均聚物或共聚物為較佳。最佳的是，水溶性聚合物為環氧乙烷之聚合物、環氧乙烷-環氧丙烷共聚物、聚乙二醇、聚丙二醇、聚乙烯醇。其中最佳的是 Union Carbide 公司販售，商品名稱為 Carbowax 的環氧乙烷聚合物，或是

聚乙二醇。發明人已發現 Carbowax 750 和 Carbowax MPEG 2000 特別有用。特別有用的還包括 BASF 公司販售，商品名稱爲 Pluronic®的環氧乙烷-環氧丙烷共聚物。在黏著促進組成物中的水溶性聚合物濃度可介於每升 1 到 15 克的範圍內，但以每升 3 到 6 克爲較佳。發明人已發現，摻入鹵化物和可溶性聚合物的組合可在金屬表面和聚合性黏合材料之間產生改良的黏合效果及可靠度。

黏著促進組成物可依各種不同方式來處理金屬表面，包括浸漬、噴霧或溢流，以上僅爲舉例而非侷限。在處理期間，黏著促進組成物的溫度可介於 25℃ 至 65℃ 的範圍內，但較佳爲 30℃ 至 50℃。處理時間將會隨著溫度和處理方法來改變，可介於 15 秒至 15 分鐘的範圍內，較佳爲 1 至 2 分鐘。

在以黏著促進組成物處理之後，以本文所述之酸後浸組成物來處理金屬表面。較佳的酸後浸組成物包括一種酸的水溶液，其在較佳實施實例中爲礦酸。氯氯酸爲特佳。在後浸組成物中的酸濃度較佳是在約 2 至約 12 重量 % 的範圍內，更佳約爲 4 重量 % 至約 10 重量 %。酸組成物的溫度係維持在約 15 至約 20℃。可以各種不同方式使酸組成物與金屬表面接觸，包括浸漬、噴霧或溢流，以上僅爲舉例而非侷限。接觸時間可介於 20 秒至 10 分鐘的範圍內，端視所使用的接觸方法而定。在一個實施實例中，酸組成物係藉由噴霧的方式接觸金屬表面，期間約爲 20 至約 30 秒。

在酸後浸和以水沖洗之後，可藉由任何傳統方法使經

處理之金屬表面與聚合性材料黏合。

【實施方式】

實施例

首先在 27℃ 的溫度下，藉由浸漬的方式使以銅片與黏著促進組成物 (Multibond®100，可取自 MacDermid 公司，Waterbury，康乃狄克州)，浸漬期間約為 1 分鐘。

之後，藉由噴灑的方式來沖洗銅片，接著與含有 5 重量 % 氫氟酸的酸後浸組成物接觸。藉由使用 4 個噴霧棒來噴灑施用酸後浸組成物，並且與金屬表面接觸 20 至 30 秒。將酸後浸組成物的溫度維持在 15 至 20℃。

之後，再次藉由噴灑的方式來沖洗銅片，接著予以乾燥。銅片的總蝕刻率經量測為 1 微米。第 1A 和 1B 圖描述的是銅片在酸後浸組成物中被微粗糙化之後於 2 個不同放大倍率下所顯示的 SEM 圖。由圖中可看出，已在酸後浸組成物中被粗糙化的銅片表面呈現出實質上均勻的微粗糙度，可提升聚合物材料對其黏著性。

【圖示簡單說明】

第 1A 和 1B 圖描述的是表面粗糙化金屬表面在不同放大倍率下所顯示的 SEM 圖。

【主要元件符號說明】

無。

發明專利說明書

PD1106452B

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：99111728

※申請日：99.4.15

※IPC 分類：H05K 3/38 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

改善聚合性材料黏著於金屬表面之方法

PROCESS FOR IMPROVING ADHESION OF POLYMERIC
MATERIALS TO METAL SURFACES

二、中文發明摘要：

本發明係關於一種處理金屬表面之方法，其包括首先將金屬表面與一種特殊的酸性過氧化物黏著促進組成物接觸，接著將該金屬表面與酸後浸水性組成物(acid-post dip composition)接觸，以產生微粗糙化的表面。這種處理特別適合用於處理印刷電路多層結構用之金屬表面。

三、英文發明摘要：

A process for treating metal surfaces that includes first contacting the metal surface with a particular acidic peroxide adhesion promoting composition, followed by contacting that metal surface with an aqueous acid post-dip composition to provide a micro-roughened surface. This treatment is particularly suitable for treating metal surfaces used in printed circuit multilayer construction.

七、申請專利範圍：

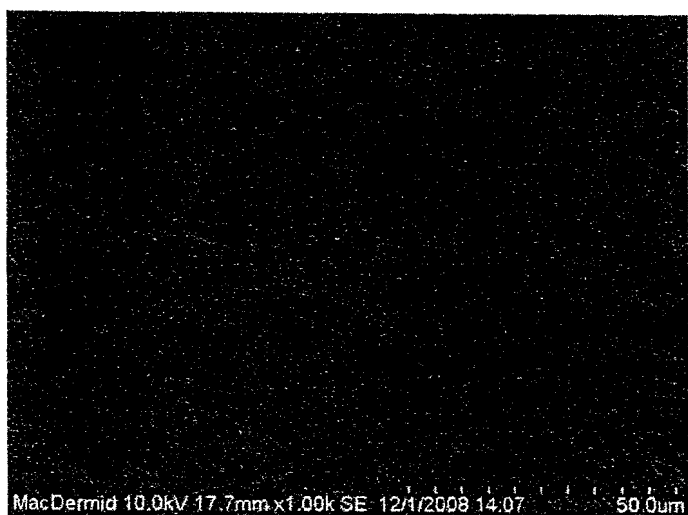
- 1.一種將聚合樹脂黏著於金屬表面之方法，該方法包括：
 - (a)將金屬表面與黏著促進組成物接觸；
 - (b)之後將該金屬表面與酸後浸水性組成物 (aqueous acid post-dip composition)接觸，以產生微粗糙化的表面；以及
 - (c)之後將聚合樹脂黏著於該微粗糙化的金屬表面。
- 2.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中聚合樹脂黏著於微粗糙化的金屬表面，在與酸後浸組成物接觸及將聚合樹脂黏著於金屬表面的步驟之間沒有任何額外的加工步驟。
- 3.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中黏著促進組成物包括：
 - (a)氧化劑；
 - (b)酸；
 - (c)腐蝕抑制劑；
 - (d)選用的，鹵化物離子源；以及
 - (e)選用的，水溶性聚合物。
- 4.如申請專利範圍第 3 項之方法，其中氧化劑係選自由過氧化氫和過硫酸鹽所構成之群組。
- 5.如申請專利範圍第 3 項之方法，其中酸為礦酸。
- 6.如申請專利範圍第 3 項之方法，其中腐蝕抑制劑係選自由三唑、苯并三唑、咪唑、苯并咪唑、四唑和前述之混合物所構成之群組。

- 7.如申請專利範圍第 3 項之方法，其中水溶性聚合物係選自由環氧乙烷之聚合物、環氧乙烷-環氧丙烷共聚物、聚乙二醇、聚丙二醇、聚乙烯醇和前述之混合物所構成之群組。
- 8.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中金屬表面包括銅。
- 9.如申請專利範圍第 3 項之方法，其中金屬表面包括銅。
- 10.如申請專利範圍第 3 項之方法，其中鹵化物離子源係選自由鹼金屬鹵化鹽和氧鹵化鹽所構成之群組。
- 11.如申請專利範圍第 10 項之方法，其中鹵化物離子源為氯化物離子源。
- 12.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中酸後浸組成物包括氫氟酸。
- 13.如申請專利範圍第 12 項之方法，其中在酸後浸組成物中之氫氟酸濃度是在約 2%和約 12 重量%之間。
- 14.如申請專利範圍第 13 項之方法，其中在酸後浸組成物中之氫氟酸濃度是在約 4%和約 10 重量%之間。
- 15.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中酸後浸組成物的溫度係維持在約 15 和約 20℃之間。
- 16.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中酸後浸組成物係藉由噴塗、浸塗、簾塗和上述一或多種方法之組合的方式來施用。

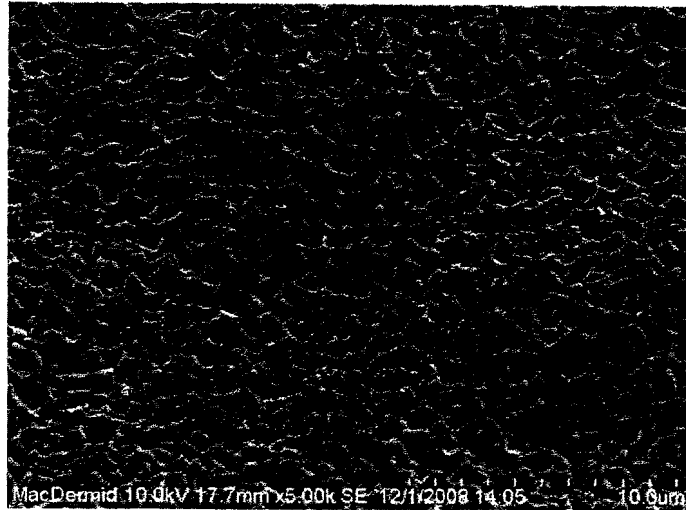
201041995

八、圖式：

第 1A 圖



第 1B 圖



四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無。

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無。