

(21)申請案號：098104922

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 02 月 17 日

(51)Int. Cl. : **H05K3/18 (2006.01)**

(30)優先權：2008/03/10 日本 2008-060140

(71)申請人：日立比亞機械股份有限公司 (日本) HITACHI VIA MECHANICS, LTD. (JP)
日本(72)發明人：川村利則 KAWAMURA, TOSHINORI (JP)；赤星晴夫 AKAHOSHI, HARUO (JP)；
荒井邦夫 ARAI, KUNIO (JP)

(74)代理人：洪澄文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：5 項 圖式數：4 共 20 頁

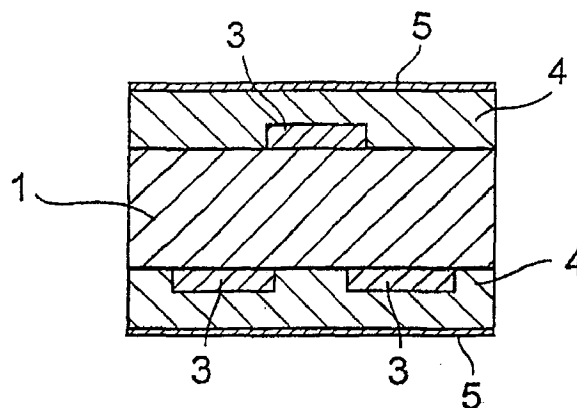
(54)名稱

銅之表面處理方法以及印刷線路板之表面處理方法

(57)摘要

本發明是提供產能優異、可減低運轉成本 (running cost)、處理及維護管理容易的銅之表面處理方法 (表面黑化處理法) 及印刷線路板之表面處理方法。在將銅箔 3、5 鋪設於基材樹脂 1、2 的層積板的外層的銅箔 5 的表面形成氧化銅 (II) 6 的印刷線路板 10 之表面處理方法中，藉由在含 0.001[mol/l]或以上、飽和濃度或以下的氧化銅離子的鹼性水溶液 30 中進行電解陽極處理，而形成氧化銅 (II) 6。此情況，是以 2[mol/l]~6[mol/l]的氫氧化鈉或氫氧化鉀作為電解液，而液溫為 50℃~90℃。氧化銅 (II) 的厚度為 0.6~3.0μm。

(A)



1：內層基材

3：內層線路

4：絕緣層 (基材樹脂)

5：外層的銅箔

6：銅氧化物 (氧化銅 (II))

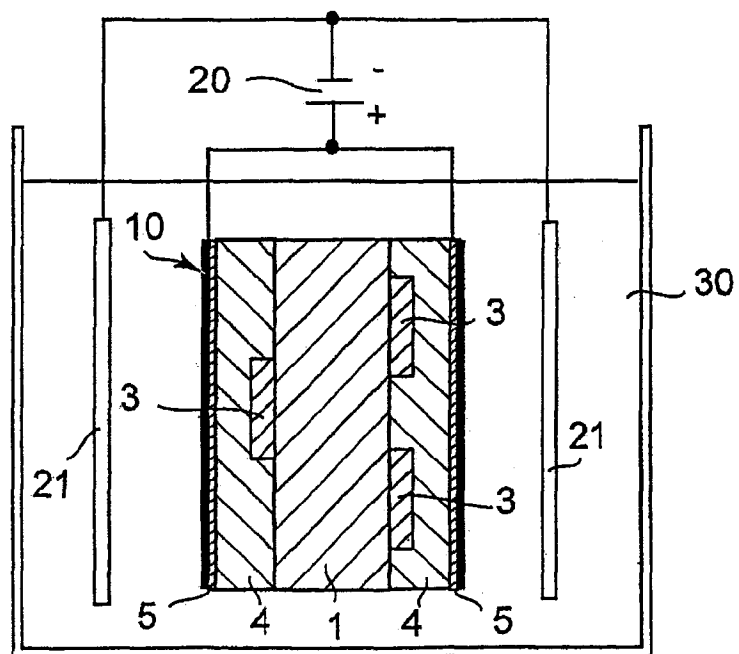
10：鋪銅基板 (印刷線路板)

20：直流電源

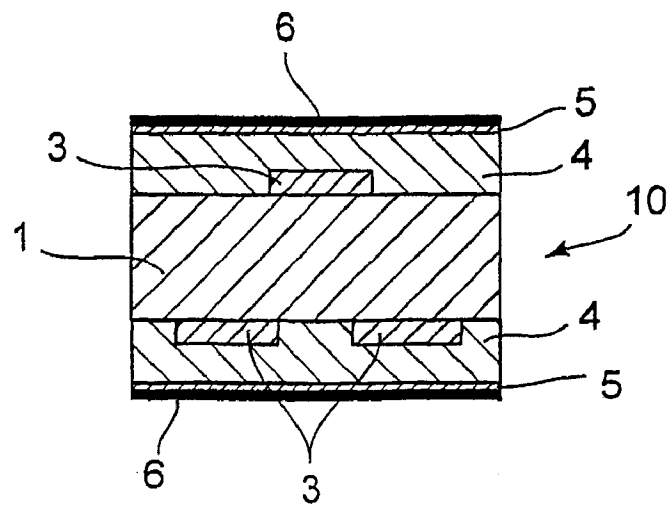
21：電極

30：電解液

(B)



(C)



(21)申請案號：098104922

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 02 月 17 日

(51)Int. Cl. : **H05K3/18 (2006.01)**

(30)優先權：2008/03/10 日本 2008-060140

(71)申請人：日立比亞機械股份有限公司 (日本) HITACHI VIA MECHANICS, LTD. (JP)
日本

(72)發明人：川村利則 KAWAMURA, TOSHINORI (JP)；赤星晴夫 AKAHOSHI, HARUO (JP)；
荒井邦夫 ARAI, KUNIO (JP)

(74)代理人：洪澄文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：5 項 圖式數：4 共 20 頁

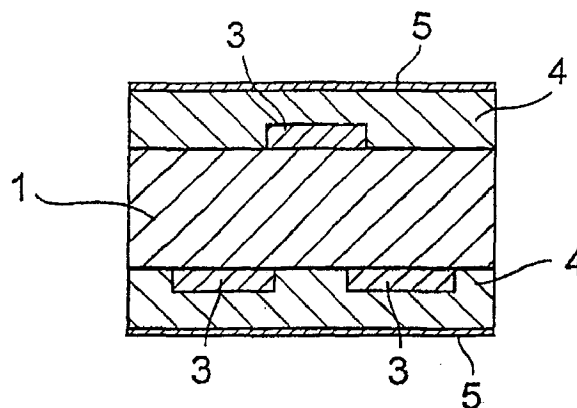
(54)名稱

銅之表面處理方法以及印刷線路板之表面處理方法

(57)摘要

本發明是提供產能優異、可減低運轉成本 (running cost)、處理及維護管理容易的銅之表面處理方法 (表面黑化處理法) 及印刷線路板之表面處理方法。在將銅箔 3、5 鋪設於基材樹脂 1、2 的層積板的外層的銅箔 5 的表面形成氧化銅 (II) 6 的印刷線路板 10 之表面處理方法中，藉由在含 0.001[mol/l]或以上、飽和濃度或以下的氧化銅離子的鹼性水溶液 30 中進行電解陽極處理，而形成氧化銅 (II) 6。此情況，是以 2[mol/l]~6[mol/l]的氫氧化鈉或氫氧化鉀作為電解液，而液溫為 50℃~90℃。氧化銅 (II) 的厚度為 0.6~3.0μm。

(A)



1：內層基材

3：內層線路

4：絕緣層 (基材樹脂)

5：外層的銅箔

6：銅氧化物 (氧化銅 (II))

10：鋪銅基板 (印刷線路板)

20：直流電源

21：電極

30：電解液

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明是關於在銅的表面形成以氧化銅(II)為主成分的銅氧化物膜的銅之表面處理方法、與將銅箔鋪設於基材樹脂的印刷線路板之表面處理方法。

【先前技術】

近年來，伴隨著電子機器的小型輕量化，印刷線路板的線路受到高密度化的要求。因此，將絕緣層與線路層(導體層)交互層積之所謂的多層印刷線路板的技術在持續發展。對於多層印刷線路板的製造技術，電性連接上下方向的線路層之層間連接是重要的因素。

關於層間連接的方法，有使用貫穿孔(through hole)或盲導孔(blind via hole；有底部的孔)的方法、使用間隙導孔(interstitial via hole)的方法等等。

關於孔洞的形成方法，有鑽孔加工法、雷射加工法等，但是從加工孔洞孔徑微小化、高加工速度等方面，則以雷射加工法為主流。其中以具有高雷射能量的二氧化碳雷射為最普及。

由於在二氧化碳雷射的波長領域中，雷射光會在銅箔表面反射，而造成加工困難。因此，採用先僅僅將孔洞形成周邊部的銅箔以蝕刻移除、再進行雷射加工的開銅窗(conformal mask)法或開大銅窗(Large Window)法等。

但是，需要以開銅窗法或開大銅窗法等進行銅箔的圖

形化步驟時，難以進行孔穴位置偏移的修正，故正在研究用於以雷射加工銅箔的銅箔表面處理技術。

關於提高銅箔表面的雷射光的吸收率，有以化學反應在銅箔表面形成銅氧化物膜的表面黑化處理方法(專利文獻 1)

【專利文獻 1】特開 2006-339259 號公報

【發明內容】

【發明所欲解決的問題】

然而，專利文獻 1 的情況，由於這樣的處理耗費時間，難以提昇產能。另外，在處理中所使用的亞氯酸鈉的價格昂貴，而提高了運轉成本。還有，強氧化性的亞氯酸鈉的活性高，處理及維護管理方面相當麻煩。

本發明的目的是提供產能優異、可減低運轉成本(running cost)、處理及維護管理容易的銅之表面處理方法(表面黑化處理法)及印刷線路板之表面處理方法。

本發明的第一手段是在銅的表面形成以氧化銅(II)為主成分的銅氧化物膜的銅之表面處理方法中，在含 $0.001[\text{mol/l}]$ 或以上、飽和濃度或以下的氧化銅離子的鹼性水溶液中，進行電解陽極處理。

此一情況，上述鹼性水溶液較好為含有 $2[\text{mol/l}]$ 至 $6[\text{mol/l}]$ 的氫氧化鈉或氫氧化鉀。

另外，上述鹼性水溶液的液溫較好為 50°C 至 90°C 。

本發明的第二手段，是在以雷射加工樹脂(1、2)與銅

箔(3、5)交互層積的印刷線路板(10)的外層銅箔(5)與內層銅箔(3)之連接孔中，藉由在含 $0.001[\text{mol/l}]$ 或以上、飽和濃度或以下的氧化銅離子的鹼性水溶液(30)中進行電解陽極處理，而在外層銅箔的表面，形成以氧化銅(II)為主成分的銅氧化物膜(6)。

此一情況，上述氧化銅(II)的厚度較好為 $0.6\mu\text{m}$ 至 $3.0\mu\text{m}$ 。

另外，括弧內的符號是為了容易、方便與圖式對照而附加，並非用以限定本發明。

【發明的效果】

若根據本發明，可提升例如在印刷線路板的表面形成銅氧化物膜的作業效率，並可減低運轉成本。

【實施方式】

【用以實施發明的最佳形態】

以下根據第 1~3 圖，說明本發明實施形態中的印刷線路板之表面處理方法。

第 1 圖是顯示本實施形態中的表面處理步驟，其中第 1(A)圖是顯示表面處理前的截面、第 1(B)圖是顯示表面處理狀態、第 1(C)圖是顯示表面處理後的截面。

如第 1(A)圖所示，表面處理前的印刷線路板 10，是在內層基材 1 的正面那一側與背面那一側，以衝壓(press)而層積帶有樹脂的銅箔，而具有二層的外層的銅箔 5 與二

層的內層線路 3 所構成的四層銅箔，其中內層基材 1 是形成有銅箔所構成的內層線路 3 的樹脂，上述帶有樹脂的銅箔是合為一體之不含玻璃纖維布(glass cloth)的樹脂的絕緣層 4 與外層的銅箔 5(例如為日立化成工業股份有限公司製的鋪銅層積板 MCL-E679)。而銅箔 5 的厚度為 $9\mu\text{m}$ 。

首先，從表面處理開始，以下列的(1)~(3)的順序進行印刷線路板 10(雖然此情況尚未在外層的銅箔 5 形成圖形，但仍稱為印刷線路板 10)的前處理。

(1)首先，在液溫 50°C 、濃度 5%的氫氧化鈉溶液中浸漬 3 分鐘，進行銅箔 5 的表面的脫脂，之後進行水洗。

(2)接下來，在液溫 30°C 、濃度 20%的過硫酸銨液中浸漬 1 分鐘來蝕刻銅箔 5 的表面，之後進行水洗。

(3)再來，在液溫 25°C 、濃度 5%的稀硫酸液中浸漬 1 分鐘，對外層的銅箔 5 的表面作進一步蝕刻，之後進行水洗。

而(2)、(3)處理的目的是洗淨銅箔 5 的表面(除去外層的銅箔 5 表面的氧化膜)，並非在銅箔 5 的表面形成銅氧化物膜。

接下來，對已結束前處理的印刷線路板 10 進行電解陽極處理(表面黑化處理)。也就是如第 1(B)圖所示，將已進行前處理的印刷線路板 10 置於鹼性水溶液的電解液 30 中，使用直流電源 20，以電極 21 為陰極、外層的銅箔 5 為陽極，在既定的電流密度下進行電解陽極處理。而在第 1(B)圖中是顯示垂直式的電解處理槽，但亦可使用水平式

的電解處理槽。然後，如第 1(C)圖所示，在銅箔 5 的表面形成銅氧化物 6 之後，進行水洗、再使其乾燥。

接下來，說明表面處理的具體條件與表面處理的評判結果。第 2 圖是顯示表面處理的具體條件及其結果，其是顯示以氫氧化鈉溶液作為電解液的情況。

表面處理(電解陽極處理)的處理條件是以下所示的(a)~(e)。

(a)電解液：氫氧化鈉溶液。濃度為 2~6 [mol/l]

(b)電解液添加劑：氧化銅離子、濃度為 0.001 [mol/l]

或以上

(c)電解液的液溫：50~90℃

(d)電流密度：5~45mA/cm²

(e)處理時間：0.5 分鐘~8 分鐘

而電極 21 是使用不鏽鋼，但亦可使用鈦、鉑、或銅。另外，(b)的電解液添加劑之氧化銅離子，是指存在於鹼性之 $(\text{HCuO}_2)^-$ 、 $(\text{CuO}_2)^{2-}$ 、 $(\text{CuO}_2)^-$ 等的氧化銅離子。本實施例中是使用氫氧化銅來提供氧化銅離子，但亦可使用氯化銅、焦磷酸銅、硫酸銅、氧化銅、銅。

然後，將表面處理的結果以氧化銅(II)的膜厚及藉由二氧化碳雷射作鑽孔加工來進行評判。評判的詳細結果如下(f)、(g)所述。

而本實施例中以電解陽極處理所生成的銅氧化物為氧化銅(I)與氧化銅(II)，關於其生成比例，氧化銅(I)為約 10%~20%、氧化銅(II)為約 90%~80%。如此，由於銅氧化物

6 幾乎是氧化銅(II)，在第 2 圖及後文會敘述的第 3、4 圖，均記載為氧化銅(II)。

(f)氧化銅(II)的膜厚：使用電化學性還原電位法，在基板內的三點進行測定。電化學性還原電位法是以以下的測定條件來進行：電極面積為 $4.5 \times 10^{-2} \text{cm}^2$ 、電解液為 $0.1 [\text{mol/l}]$ 的 NaOH 水溶液、參考電極(reference electrode)為 KCl 銀/氯化銀電極、電流值為 1mA。

(g)鑽孔加工性的評判：以二氧化碳雷射進行 400 個的鑽孔加工，而以達成目標孔徑的加工孔數所佔比例來作評判。以目標孔徑為 $80 \mu\text{m}$ 、雷射能量為 10mJ 為加工條件，進行單發(shot)加工。在此處，由於實用上加工孔徑若為目標孔徑的 90%或以上則無問題，故以加工孔徑為目標孔徑的 90%或以上的情況視為鑽孔加工性良好。

另外為了確認電解液添加劑之氧化銅離子的效果，以未添加氧化銅離子的電解液進行電解陽極處理，作為比較例。

另外，第 3 圖是以氫氧化鉀溶液作為電解液的情況，表面處理的具體條件與使用氫氧化鈉溶液作為電解液的情況相同。

還有，為了將本實施形態與習知技術比較，在比較例 2~4 顯示根據專利文獻 1 所進行的化學性表面黑化處理的數據。

第 4 圖是顯示習知技術的結果，前處理與上述的情況相同。習知技術中的處理條件為以下所示的(h)~(j)。

(h)處理液：濃度 $1.1[\text{mol/l}] \sim 1.8[\text{mol/l}]$ 的亞氯酸鈉、濃度 $0.75[\text{mol/l}] \sim 2.5[\text{mol/l}]$ 的氫氧化鈉。

(i)處理液溫度： 70°C

(j)處理時間：7 分鐘

而前處理及評判條件是與第 2、3 圖的情況相同。

綜合進行上述電解法的處理結果，如以下所示。

(A)關於銅氧化物的膜厚

銅箔的雷射鑽孔加工性，是受到氧化物的膜厚的影響，氧化銅(II)的膜厚若為 $0.6\mu\text{m}$ 或以上，則雷射鑽孔加工性良好。從第 2、3 圖可以明確瞭解，本實施形態的情況，電解液是含有濃度 $2[\text{mol/l}] \sim 6[\text{mol/l}]$ 的氫氧化鈉或氫氧化鉀、濃度 $0.001[\text{mol/l}]$ 的銅離子，液溫為 $50^{\circ}\text{C} \sim 90^{\circ}\text{C}$ ，藉此可得到厚度 $0.6\mu\text{m}$ 或以上 ($0.6\mu\text{m} \sim 3.0\mu\text{m}$) 的氧化銅(II)，而且基板內的膜厚變異範圍可以在 $0.1\mu\text{m}$ 以內。

另一方面，在電解液未添加氧化銅離子的情況，甚至存在基板內氧化銅(II)的膜厚為 $0.4\mu\text{m}$ 的部分，膜厚變異的範圍甚至高達 $0.4\mu\text{m}$ ，膜厚分佈不平均。其結果，如後文中所述，使雷射鑽孔加工性不佳。也就是，藉由添加氧化銅離子，可以形成膜厚平均的氧化銅(II)。

(B)關於加工性

比較本實施例 1~26 與比較例 2~4，全部的實例例 1~26 與比較例 2~4 相同，加工性為 90%或以上，得到良好的結果。而比較例 1 由於未添加氧化銅離子，氧化銅(II)的膜

厚分佈不平均，而在氧化銅(II)膜厚薄至 $0.4\ \mu\text{m}$ 的部分，孔徑變小而加工性降低為 62%。

(C)關於處理時間

在本實施形態中，可藉由提高電流密度來縮短處理時間。也就是實施例 9、10、15、16、20、21、23、24、26 的情況的處理時間可在 1 分鐘或以下。此處理時間與習知技術(比較例 2~4 中為 7 分鐘)比較，快了 7 倍或以上。

而即使是本發明的處理方法，氫氧化鈉或氫氧化鉀的濃度與液溫低的情況，仍無法達成 $0.6\ \mu\text{m}$ 或以上的氧化銅(II)膜厚。

(D)本發明之處理方法及習知的化學性表面黑化處理的運轉成本的比較

(D1)藉由以氫氧化鈉溶液或氫氧化鉀溶液作為電解液，來與習知的化學性表面黑化處理液的強氧化性的亞氯酸鹽比較，本發明的電解液較便宜，在處理上亦較容易。

(D2)氧化銅離子亦可在電解處理中，由印刷線路板溶出的銅離子所生成。另外，由於超過飽和量的氧化銅離子會沈澱為氧化銅，其在電解液中的量不會改變。因此，不需因應作業而補充氧化銅離子，而容易管理。

另外，確認若氧化銅離子濃度在 $0.001[\text{mol/l}]$ 或以上、飽和濃度或以下，可達成與第 2、3 圖同樣的結果。

而上述加工性的評判中，是使用波長 $9.3\ \mu\text{m}\sim 10.6\ \mu\text{m}$ 的二氧化碳雷射，但本發明亦對紫外線、紅外線的波長區域的雷射有效。

另外，在外層的銅箔 5 的厚度較薄（例如 $9\mu\text{m}$ ）的情況，氧化銅(II)的厚度上限在 $3.0\mu\text{m}$ 或以下（也就是 $0.6\mu\text{m}\sim 3.0\mu\text{m}$ ）是具有實用性。

另外，本發明可適用於在樹脂、或含玻璃布的樹脂的雙面或單面具有銅箔的剛性或可撓性的一般已為公眾所知的印刷線路板。

而以上內容是針對印刷線路板的表面處理作說明，但本發明不僅僅可是用於印刷線路板，亦可是用於其他的用途（例如活用氧化銅(II)的微細結晶形狀、活用需要大表面積的電池的集板電極的表面處理或光的高吸收率、太陽能等的及熱裝置之表面處理等）。

【圖式簡單說明】

第 1 圖（第 1A、1B、1C 圖）是顯示本發明的實施形態中的印刷線路板的表面處理步驟。

第 2 圖是顯示本發明的實施形態所使用的表面處理的處理條件及其結果。

第 3 圖是顯示本發明的實施形態所使用的表面處理的處理條件及其結果。

第 4 圖是顯示習知技術的處理條件及其結果。

【主要元件符號說明】

1~內層基材

3~內層線路

4~絕緣層（基材樹脂）

5~（外層的）銅箔

201004517

6~銅氧化物(氧化銅(II)) 10~鋪銅基板(印刷線路板)

20~直流電源

21~電極

30~電解液

發明專利說明書

(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：98100622

※申請日：98.2.17 ※IPC 分類：H05K 3/18 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

銅之表面處理方法以及印刷線路板之表面處理方法

二、中文發明摘要：

本發明是提供產能優異、可減低運轉成本(running cost)、處理及維護管理容易的銅之表面處理方法(表面黑化處理法)及印刷線路板之表面處理方法。在將銅箔 3、5 鋪設於基材樹脂 1、2 的層積板的外層的銅箔 5 的表面形成氧化銅(II)6 的印刷線路板 10 之表面處理方法中，藉由在含 $0.001[\text{mol/l}]$ 或以上、飽和濃度或以下的氧化銅離子的鹼性水溶液 30 中進行電解陽極處理，而形成氧化銅(II)6。此情況，是以 $2[\text{mol/l}] \sim 6[\text{mol/l}]$ 的氫氧化鈉或氫氧化鉀作為電解液，而液溫為 $50^{\circ}\text{C} \sim 90^{\circ}\text{C}$ 。氧化銅(II)的厚度為 $0.6 \sim 3.0 \mu\text{m}$ 。

三、英文發明摘要：

七、申請專利範圍：

1. 一種銅之表面處理方法，其特徵在於：在銅的表面形成以氧化銅(II)為主成分的銅氧化物膜的銅之表面處理方法中，在含 $0.001[\text{mol/l}]$ 以上、飽和濃度以下的氧化銅離子的鹼性水溶液中，進行電解陽極處理。

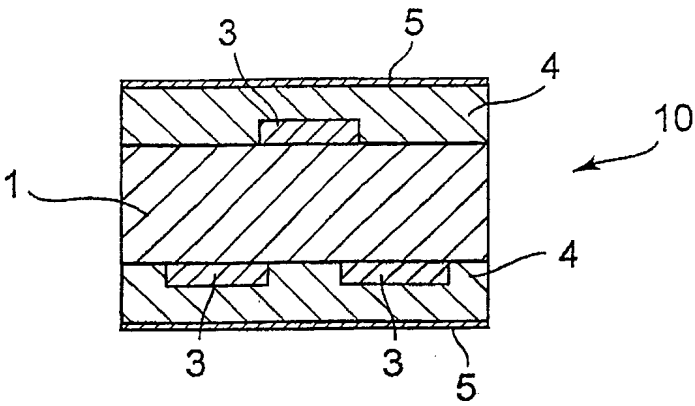
2. 如申請專利範圍第 1 項所述的銅之表面處理方法，其特徵在於：該鹼性水溶液含有 $2[\text{mol/l}]$ 至 $6[\text{mol/l}]$ 的氫氧化鈉或氫氧化鉀。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項所述之銅之表面處理方法，其特徵在於：該鹼性水溶液的液溫為 50°C 至 90°C 。

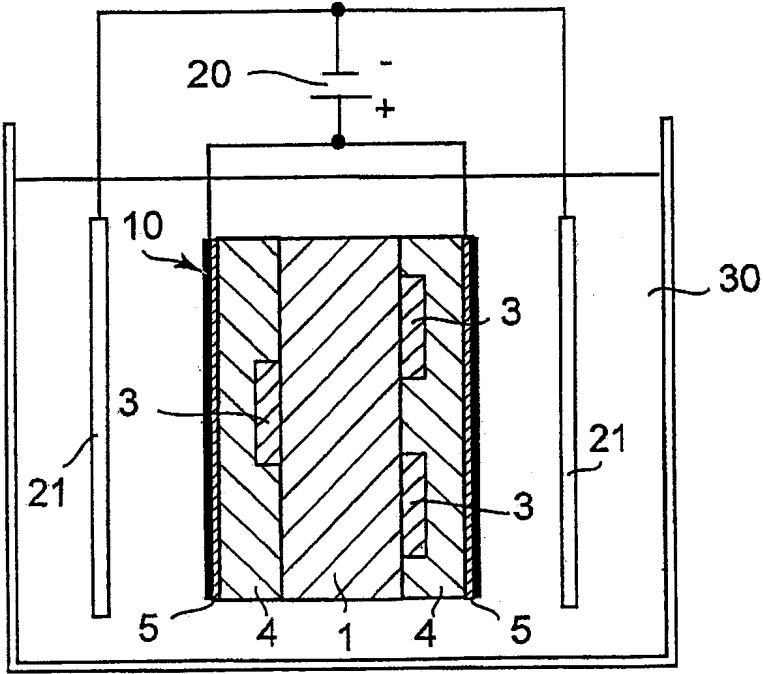
4. 一種印刷線路板之表面處理方法，其特徵在於：在以雷射加工樹脂與銅箔交互層積的印刷線路板的外層銅箔與內層銅箔之連接孔中，藉由在含 $0.001[\text{mol/l}]$ 以上、飽和濃度以下的氧化銅離子的鹼性水溶液中進行電解陽極處理，而在外層銅箔的表面，形成以氧化銅(II)為主成分的銅氧化物膜。

5. 如申請專利範圍第 4 項所述之印刷線路板之表面處理方法，其特徵在於：該氧化銅(II)的厚度為 $0.6\mu\text{m}$ 至 $3.0\mu\text{m}$ 。

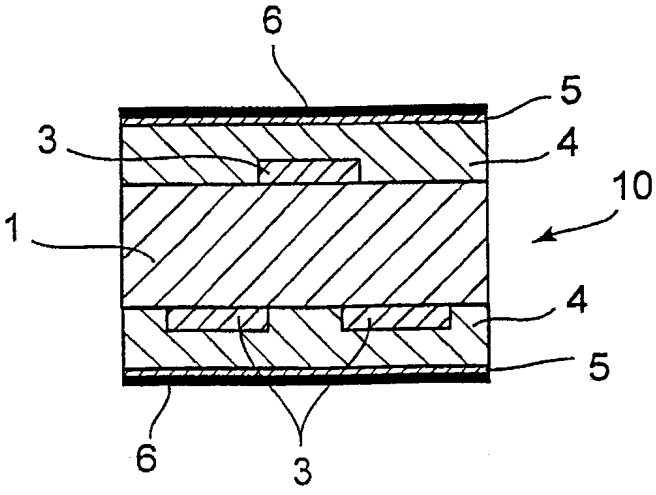
(A)



(B)



(C)



第1圖

實施例	處理條件					評判結果	
	KOH [mol/l]	氧化銅離子 [mol/l]	液溫 [°C]	電流密度 [mA/cm ²]	處理時間 [min]	氧化銅 (II)膜厚 [μm]	雷射鑽孔 加工性 [%]
No.1	2	0.001<	50	5	3.7	0.9~1.0	100
No.2	2	0.001<	70	5	5.0	0.9~2.0	98
No.3	2	0.001<	70	10	3.3	0.9~1.0	100
No.4	2	0.001<	90	15	3.0	0.8~0.9	100
No.5	2	0.001<	90	20	1.8	0.6~0.7	92
No.6	3	0.001<	50	5	5.0	1.2~1.3	98
No.7	3	0.001<	50	15	2.0	0.6~0.7	93
No.8	3	0.001<	70	25	1.5	1.0~1.1	100
No.9	3	0.001<	70	35	1.0	0.7~0.8	100
No.10	3	0.001<	90	40	0.5	1.2~1.3	99
No.11	4	0.001<	50	15	6.0	1.9~2.0	100
No.12	4	0.001<	50	25	3.3	1.1~1.2	100
No.13	4	0.001<	70	10	8.0	2.9~3.0	96
No.14	4	0.001<	70	25	3.3	1.4~1.5	97
No.15	4	0.001<	70	35	1.0	1.0~1.1	100
No.16	4	0.001<	90	40	0.8	1.2~1.3	98
No.17	5	0.001<	50	15	8.0	1.3~1.4	98
No.18	5	0.001<	50	25	3.3	0.7~0.8	100
No.19	5	0.001<	70	30	2.0	1.4~1.5	99
No.20	5	0.001<	70	40	0.6	1.0~1.1	100
No.21	5	0.001<	90	40	0.5	1.1~1.2	100
No.22	6	0.001<	50	20	3.5	0.9~1.0	100
No.23	6	0.001<	70	40	1.0	1.4~1.5	98
No.24	6	0.001<	90	45	0.8	1.2~1.3	98
比較例1	3	無	70	35	1.0	0.4~0.8	62

第2圖

實施例	KOH [mol/l]	氧化銅離子 [mol/l]	液溫 [°C]	電流密度 [mA/cm ²]	處理時間 [min]	氧化銅 (II)膜厚 [μm]	雷射鑽孔 加工性 [%]
No.25	2	0.001<	50	5	3.9	0.9~1.0	100
No.26	6	0.001<	90	45	0.7	1.1~1.2	99

第3圖

	處理條件				評判結果	
	NaClO ₂ [mol/l]	NaOH [mol/l]	液溫 [°C]	處理時間 [min]	氧化銅(II) 膜厚 [μm]	雷射鑽孔 加工性 [%]
比較例 2	1.1	0.75	70	7	0.6	93
比較例 3	1.33	2.0	70	7	1.2	100
比較例 4	1.77	2.5	70	7	2.0	98

第4圖

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

1~內層基材

3~內層線路

4~絕緣層(基材樹脂)

5~外層的銅箔

6~銅氧化物(氧化銅(II)) 10~鋪銅基板(印刷線路板)

20~直流電源

21~電極

30~電解液

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