(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 101400213 B
(45)授权公告日 2012.11.21

(21)申请号 200810161439.7

(22)申请日 2008.09.25

(30)优先权数据
2007-256528 2007.09.28 JP

(73)专利权人 日立比亚机械股份有限公司
地址 日本神奈川县

(72)发明人 川村利则 赤星晴夫 荒井邦夫

(74)专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227
代理人 蒋亭 苗堃

(51)Int.Cl.
*H05K 3/00*(2006.01)
*H05K 3/46*(2006.01)
*H05K 3/26*(2006.01)
*B23K 26/36*(2006.01)
*C25F 3/08*(2006.01)

(56)对比文件
JP 特开 2007-173683 A,2007.07.05, 说明书第 0029 段至第 0035 段 .
CN 1874655 A,2006.12.06, 说明书第 4 页倒数第 3 段至第 5 页第 4 段、附图 2.

审查员 陆然

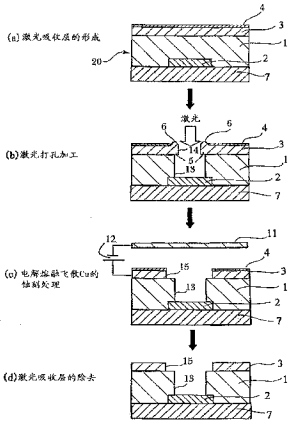
权利要求书 1 页 说明书 7 页 附图 4 页

(54)发明名称

印刷线路板的制造方法及在其中使用的电解蚀刻处理液

(57)摘要

本发明提供一种能够在几乎不发生配线厚度减少的情况下能够选择地除去熔融飞散 Cu 以及总浮空的印刷线路板的制造方法以及此时最佳的电解蚀刻处理液。一种印刷线路板的制造方法，通过激光形成从多层金属板表面的铜层 (3) 深达内层铜层 (2) 的孔，所述多层基板是由铜层 (3) 和绝缘层 (1) 交替层合而成，其中，加工所述孔的工序按如下顺序进行 ：在配置于表面的铜层 3 的表面上形成激光吸收层 (4) 的工序 ；激光照射工序 ；电解蚀刻处理工序 ；激光吸收层 (4) 的除去处理工序。




CN 101400213 B

1. 一种印刷线路板的制造方法，是利用激光形成从多层基板表面的铜层深达内层铜层的孔的印刷线路板的制造方法，所述多层基板由铜层和绝缘层交替层合而成，其特征在于，形成所述孔的工序包括下列工序：

在配置于所述多层基板表面的铜层表面上形成铜氧化物作为激光吸收层的激光吸收层形成工序；

对所述激光吸收层照射激光，形成所述孔的激光照射工序；

形成所述孔时，使用含有选自(1)硫酸铵和氯化钠、(2)硫酸钠、(3)硫酸钾中的一种材料且pH为5以上的电解蚀刻处理液，通过电解蚀刻处理将在所述表面的铜层的孔中产生的不需要的加工产物除去的电解蚀刻处理工序；

除去所述激光吸收层的激光吸收层除去处理工序。

2. 如权利要求1所述的印刷线路板的制造方法，其特征在于，所述电解蚀刻处理工序中，在与所述激光吸收层对置的电极和配置于所述多层基板表面的所述铜层之间连接直流电源，通过对所述铜层施加正电压，除去所述不需要的加工产物。

# 印刷线路板的制造方法及在其中使用的电解蚀刻处理液

## 技术领域

[0001] 本发明涉及一种经激光打孔加工而成的印刷线路板的制造方法、和在此制造方法中使用的电解蚀刻处理液。

## 背景技术

[0002] 伴随着近年来电子设备的小型轻量化，印刷线路板要求高密度化，并且印刷线路板的多层化在发展。多层化必须要确保经由绝缘层而形成有电路的配线层间导通，层间连接是多层印刷线路板制造技术中的重要因素。

[0003] 作为配线层的层间连接方法，有作为贯通孔的通孔及非贯通孔的盲孔、内层导孔等。这些孔的形成方法有钻孔加工法，激光加工法等，但从加工孔的小直径化、高加工速度等方面考虑，激光加工法成为主流。其中，最为普及的是具有高能量激光的 $CO_2$ 激光。可是，在 $CO_2$ 激光的波长范围内，激光在铜的表面被反射，所以加工困难。

[0004] 因此，孔的形成方法采用预先仅蚀刻除去孔形成周边部的铜层之后再进行加工的大窗口 (large window) 法。可是，大窗口法中，需要进行铜层的图案形成工序、以及为了容许激光照射位置的偏移而使窗口直径为激光直径的约 2 倍，因此，难以进行配线设计的微细化。

[0005] 因此，对直接打孔加工 (direct via machining) 进行了研究，用激光同时加工铜层和绝缘层，加工出从表面侧的铜层深达内层的铜层的孔。

[0006] 直接打孔加工中，为了提高激光的吸收率，在铜层的表面设置激光吸收层，从而进行铜层的加工。作为激光吸收层形成方法，有在铜层的表面形成铜氧化物膜的黑化处理、通过铜的晶界蚀刻将铜层的表面粗糙化的处理、将含有有机物的膜或是抗蚀剂等粘接的方法等。

[0007] 图 5 是表示通过对覆铜板 20 进行直接打孔加工而产生的熔融飞散 Cu 以及总浮空 (overhang) 的示意图。图 5(a) 是俯视图。图 5(b) 是图 5(a) 的 A-A 向视剖面图。

[0008] 对覆铜板 20 照射激光而进行直接打孔加工时，在开口周边部产生由于激光的热而熔融的熔融飞散 Cu6，所述覆铜板 20 是在具有内层配线 2 的绝缘层 1 的上面形成有外层铜层 3，且在其表面形成有作为铜氧化物膜的激光吸收层 4 的板。另外，产生外层铜层 3 的孔 14 的直径比绝缘层 1 的孔 13 的直径小的所谓总浮空 5。在后面的工序中，为了使通孔（孔）13 的镀敷遍布性及层合时的平坦性降低，此总浮空 5 和熔融飞散 Cu6 必须除去。作为除去方法，有抛光等物理研磨及通过药液的化学蚀刻。可是，在抛光等物理研磨中，作为配线的铜层的厚度（以下，称为“配线厚度”）会减少（会变薄）。另外，在化学蚀刻中，外层铜层 3 及内层配线 2 也被蚀刻，配线厚度减少。另外，同图中符号 7 表示内层基材（绝缘物）。

[0009] 因此，本发明者已提出使直接打孔加工工序（即加工孔的工序）为按如下顺序进行的工序，即，在铜层表面形成氧化膜的工序、激光打孔加工工序、碱处理工序、熔融飞散 Cu 蚀刻处理工序、去钻污处理工序（特开 2007-129147 号公报）。而且，根据此技术，与现有技

术相比，在抑制配线厚度的减少的同时，能够除去熔融飞散 Cu 及总浮空。

## 发明内容

[0010] 可是，在专利文献 1 的技术的情况下，配线厚度减少了，虽然只是稍微（1.0μm 左右）减少。

[0011] 另外，在通孔 13 的底面上没有涂污（由绝缘层的成分构成的绝缘体）的情况下，底面被溶解。

[0012] 另外，必须使加工效率进一步提高。

[0013] 本发明提供印刷线路板的制造方法以及在此制造方法中使用的电解蚀刻处理液，所述制造方法在几乎不发生配线厚度减少的情况下，能够除去不需要的加工产物即例如熔融飞散 Cu 及总浮空。

[0014] 为解决上述课题，本发明的印刷线路板的制造方法是利用激光形成从多层基板表面的铜层深达内层铜层的孔的印刷线路板的制造方法，所述多层基板由铜层和绝缘层交替层合而成，其特征在于，形成所述孔的工序包括下列工序：

[0015] 在配置于所述多层基板表面的铜层表面上形成铜氧化物作为激光吸收层的激光吸收层形成工序；

[0016] 对所述激光吸收层照射激光，形成所述孔的激光照射工序；

[0017] 形成所述孔时，使用含有选自 (1) 硫酸铵和氯化钠、(2) 硫酸钠、(3) 硫酸钾中的一种材料且 pH 为 5 以上的电解蚀刻处理液，通过电解蚀刻处理将在所述表面的铜层的孔中产生的不需要的加工产物除去的电解蚀刻处理工序；

[0018] 除去所述激光吸收层的激光吸收层除去处理工序。

[0019] 另外，括号内的符号是便于说明且容易与附图对照而标注的符号，并不限定本发明。

[0020] 本发明的印刷线路板的制造方法能够在几乎不发生配线厚度减少的情况下，选择性地除去不需要的加工产物。另外，可使作业效率进一步提高。

## 附图说明

[0021] 图 1 是表示本发明所涉及的直接打孔加工工艺的程序图。

[0022] 图 2 是表示本发明的印刷线路板制造工艺的示意图。

[0023] 图 3 是表示电解蚀刻处理液的组成和条件的图。

[0024] 图 4 是评价熔融飞散 Cu 及总浮空的除去状态和铜层厚度的减少率结果的表。

[0025] 图 5 是用于说明现有的熔融飞散 Cu 及总浮空的除去的示意图。

## 具体实施方式

[0026] 下面，参照附图对本发明的实施方式进行说明。

[0027] 图 1 是表示本发明所涉及的印刷线路板的制造方法中的直接打孔加工工艺的程序图。

[0028] 本发明中，如同图所示，按下面的顺序进行 (a) 激光吸收层的形成；(b) 激光打孔加工；(c) 电解熔融飞散 Cu 蚀刻处理（电解蚀刻处理）；(d) 激光吸收层的除去。另外，根

据需要，在直接打孔加工工艺后也可以进行将通孔底的残渣除去的处理即去钻污处理。

[0029] 本发明的直接打孔加工工序的特征能举出两点。一点是，在外层铜层 3 的表面形成的激光吸收层 4 一直残留到将熔融飞散 Cu 和总浮空除去。这是由于，将作为铜以外的原料的激光吸收层 4 作为蚀刻掩模加以利用，使得能够仅除去作为铜原料的熔融飞散 Cu 和总浮空。另一点是，作为除去熔融飞散 Cu6 和总浮空 5 的除去处理法使用电解蚀刻法。这是由于，通过只是与外层铜层 3 电导通，使得能够仅蚀刻外层铜层 3。根据这些特征，可在不减少外层铜层 3 和内层配线 2 的厚度的情况下，选择性地除去熔融飞散 Cu6 和总浮空 5。

[0030] 此直接打孔加工工艺中的激光吸收层 4 没有特别限定，但由于其用于铜蚀刻掩模，故优选铜以外的材料作为原料。例如，可以使用含有有机物的膜及抗蚀剂、或是使用通过形成有机膜的表面处理及黑化处理等形成的铜氧化物。

[0031] 在此，铜层表面氧化膜的形成是使作为激光吸收层 4 的厚度为 0.5μm 以上的铜氧化物膜形成于外层铜层 3 的表面的处理。在此铜氧化物膜的厚度为 0.5μm 以下的情况下，耐蚀刻性降低，难以将熔融飞散 Cu6 和铜氧化物膜与其他部分区别开进行选择（选择性降低）。在本发明中，作为铜氧化物膜形成的方法，使用能同时实现铜层表面的粗糙化和铜氧化物的形成的黑化处理。本发明中黑化处理液没有特别限定，使用市售的处理液。

[0032] 电解熔融飞散 Cu 蚀刻处理中使用的电解蚀刻处理液根据激光吸收层 4 的种类或耐药品性而不同。

[0033] 激光吸收层 4 在使用耐酸性的抗蚀剂、有机物膜等的情况下，作为电解蚀刻处理液，通常可用包含公知的磷酸、硫酸等酸性的电解 Cu 蚀刻处理液进行处理。

[0034] 在铜吸收层 4 使用铜氧化物的情况下，在强酸性的电解蚀刻处理液中铜氧化物容易溶解，因此优选使用 pH5 以上的电解蚀刻处理液。适合使用含有本发明的碱金属离子以及与铜形成化合物的无机配位体，且 pH 为 6 ～ 11 的电解蚀刻处理液。另外，所谓的配位体是与 Cu 离子具有结合力的离子，由此，这里指硫酸根离子、氯化物离子、铵根离子。本发明的电解蚀刻处理液的特征是抑制铜氧化物的溶解，并且优先溶解铜。

[0035] 另外，直接打孔加工中所使用的激光不特别限定为紫外线、红外线的波长范围，在以下进行说明的实施方式中使用激光波长为 9.3 ～ 10.6μm 的 $CO_2$ 激光。

[0036] 另外，能够适用本发明的印刷线路板是在树脂或含有玻璃布的树脂的双面或单面具有铜层的一般公知的刚性或挠性的电路基板。

[0037] （参考例 1）

[0038] 图 2 是表示本发明所涉及的印刷线路板制造工艺的示意图，同图 (a) ～ (d) 是表示内层线圈形成工艺，(e) ～ (h) 是表示外层电路形成工艺。

[0039] 同图 (a) 是内层基材 7 的示意图。在本实施方式中，将日立化成株式会社制的覆铜板 MCL-E679 作为内层基板，如同图 (b) 所示，在铜层 21,22 的上面形成内层配线抗蚀剂图案后，如同图 (c) 所示，以抗蚀剂为掩模，将 Cu（铜）蚀刻除去，形成内层配线 2。其次，如同图 (d) 所示，在形成有内层配线 2 的内层基材 7 上通过压力机层合带单面铜层的聚酰亚胺片材，制作成 4 层的覆铜板 20。聚酰亚胺层（绝缘层）1 的厚度为 60μm，外层铜层 3 的厚度为 12μm。其次，如同图 (e) 所示，进行直接打孔加工。

[0040] 参考例 1 中，参照图 1 对激光吸收层 4 使用了蚀刻薄膜抗蚀剂时的直接打孔加工工艺进行说明。

[0041] (1) 激光吸收层的形成（图 1(a)）

[0042] 首先，为了使激光吸收层 4 形成于上述覆铜板 20 的外层铜层 3 的表面，进行抗蚀刻膜 (etching resist film) 的粘接处理。抗蚀刻膜是日立化成公司制的 H-9025K，粘接处理条件是在温度 110℃，压力 0.4Mpa 进行，接着，以 80mJ/cm$^2$ 进行曝光，使抗蚀刻膜固化。

[0043] (2) 激光打孔加工（图 1(b)）

[0044] 其次，用 $CO_2$ 激光对粘接有抗蚀刻膜的覆铜板 20 进行盲孔加工。使激光能量为 18mJ，孔直径为 100μm。

[0045] (3) 电解熔融飞散 Cu 蚀刻处理（电解蚀刻处理）（图 1(c)）

[0046] 其次，为除去熔融飞散 Cu6 和总浮空 5 而进行电解蚀刻处理。即，在外层铜层 3 和电极 11 之间施加基于直流电源 12 的直流电压。电极 11 使用不锈钢，使外层铜层 3 为正极侧。另外，作为电极也可以使用不溶性的钛 (Ti) 及铂 (Pt) 等。

[0047] 如图 3 所示，电解蚀刻处理液为 pH1.0 的磷酸 7.0mol/l，处理条件是电流密度为 0.7A/cm$^2$，处理时间为 60sec。电解蚀刻处理液的处理条件因外层铜层 3 的厚度及通孔 13 的直径以及总浮空量而不同，因此优选适当对应。总浮空量是在外层铜层 3（图 1）形成的孔 14 的直径和通孔 13 的直径差。

[0048] (4) 激光吸收层的除去处理（图 1(d)）

[0049] 其次，抗蚀刻膜的剥离处理是在 2.5％的氢氧化钠水溶液中进行的。

[0050] 在进行了直接打孔加工工艺后，如图 2(f) ～图 2(h) 所示，形成了外层电路。首先，如图 2(f) 所示，为使加工后的盲孔形成层间导通，形成了 15μm 的镀铜膜 9。其次，如图 2(g) 所示，在镀铜膜 9 上形成外层电路抗蚀剂图案 8，如图 2(h) 所示，通过氯化铁溶液进行蚀刻，形成外层电路 10，制成作为多层基板的多层印刷线路板 23。

[0051] 为了研究上述制成的多层印刷线路板上的熔融飞散 Cu6 和总浮空 5 的除去状态、和经蚀刻处理的外层铜层 3 和内层配线 2 的厚度减少状态，在图 2(e) 的直接打孔加工工艺后进行了剖面观察。

[0052] 观察结果如图 4 所示，明确了熔融飞散 Cu6 和总浮空 5 全部被除去。另外，作为外观，也明确了与用大窗口法进行激光加工之前将外层铜层 3 蚀刻后的形状相同，而且外层铜层 3 全部被蚀刻成比通孔 13 的直径稍大的圆周状 15。另外，也明确了外层铜层 3 和内层配线 2 的经蚀刻处理的厚度也几乎没有减少。

[0053] 另外，即使在通孔 13 的孔底没有涂污存在的情况下，通过进行蚀刻处理，内层配线 2 的厚度几乎未减少。

[0054] 另外，此实施方式中，电流密度为 0.7A/cm$^2$，但由于处理时间与电流密度大致成反比，所以通过进一步增大电流密度，能够进一步缩短处理时间。即，在此实施例的情况中，与专利文献 1 的技术相比能够使作业效率提高。

[0055] （实施方式 1）

[0056] 参照图 1 说明使用对激光吸收层 4 进行黑化处理而形成的铜氧化物时的直接打孔加工工艺。

[0057] (1) 激光吸收层的形成（图 1(a)）

[0058] 首先，为使激光吸收层 4 形成于上述覆铜板 20 的外层铜层 3 的表面，进行了黑化处理。黑化处理液使用日立化成公司制的 HIST-500。处理条件是液体温度为 75℃，处理时

间为 8 分钟。形成的铜氧化物的膜厚从耐蚀刻性的观点看优选较厚的一方。

[0059] (2) 激光打孔加工（图 1(b)）

[0060] 其次，用 $CO_2$ 激光对实施了黑化处理的覆铜板 20 进行盲孔加工。使激光能量为 18mJ，孔直径为 100μm。

[0061] (3) 电解熔融飞散 Cu 蚀刻处理（电解蚀刻处理）（图 1(c)）

[0062] 其次，为了除去熔融飞散 Cu6 和总浮空 5，进行了电解蚀刻处理。电解蚀刻处理液如图 3 所示，为硫酸铵 0.8mol/l，氯化钠 0.1mol/l。pH 通过氢氧化钠调节成 pH8.5，但也可以使用碱性的缓冲液。处理条件为电流密度 0.7A/$cm^2$，处理时间 60sec。电解蚀刻处理液的条件根据外层铜层 3 的厚度及通孔 13 的直径以及总浮空量而不同，故优选适宜对应。总浮空量是在外层铜层 3（图 1）形成的孔 14 的直径和通孔 13 的直径差。

[0063] (4) 激光吸收层的除去处理（图 1(d)）

[0064] 其次，为了除去激光吸收层 4 进行了铜氧化物的除去处理。处理液为 5％的硫酸，处理时间为 120sec。

[0065] 如上所述，直接打孔加工工艺后，如图 2(f) ～图 2(h) 所示，形成外层电路 10。首先，如图 2(f) 所示，为使加工后的盲孔形成层间导通，形成了 15μm 的镀铜膜 9。其次，如图 2(g) 所示，在镀铜膜 9 上形成外层电路抗蚀剂图案 8，如图 2(h) 所示，通过氯化铁液进行蚀刻，形成外层电路 10，制成多层印刷线路板。

[0066] 为研究上述制作的多层印刷线路板 23 的熔融飞散 Cu6 和总浮空 5 的除去状态、和经蚀刻处理的外层铜层 3 和内层配线 2 的厚度减少状态，在图 2(e) 的直接打孔加工工艺后进行了剖面观察。

[0067] 观察的结果如图 4 所示，明确了熔融飞散 Cu6 和总浮空 5 全部被除去。另外，作为外观，也明确了与用大窗口法进行激光加工之前将外层铜层 3 蚀刻后的形状相同，外铜层铜层 3 全部被蚀刻成比通孔 13 的直径稍大的圆周状 15。另外，也明确了外层铜层 3 和内层配线 2 经蚀刻处理的厚度也几乎没有减少。

[0068] （实施方式 2）

[0069] 改变在直接打孔加工工艺中的图 1(c) 的电解熔融飞散 Cu 蚀刻处理的电解蚀刻处理液的种类，所述直接打孔加工工艺使用对激光吸收层 4 进行黑化处理而得到的铜氧化物，与实施方式 1 同样地制作多层印刷线路板，在图 2(e) 的直接打孔加工工艺后进行了剖面观察。电解蚀刻处理液如图 3 所示，为硫酸钠 0.8mol/l。pH 通过氢氧化钠调节成 pH8.5，但也可以使用碱性的缓冲液。处理条件为电流密度 0.7A/$cm^2$，处理时间 60sec。

[0070] 观察的结果如图 4 所示，明确了熔融飞散 Cu6 和总浮空 5 全部被除去，外层铜层 3 和内层配线 2 经处理的厚度也几乎不减少。

[0071] （实施方式 3）

[0072] 改变在直接打孔加工工艺中的图 1(c) 的电解熔融飞散 Cu 蚀刻处理的电解蚀刻处理液的种类，所述直接打孔加工工艺使用对激光吸收层 4 进行黑化处理而得到的铜氧化物，与实施方式 1 同样地制作多层印刷线路板，在图 2(e) 的直接打孔加工工艺后进行了剖面观察。电解蚀刻处理液如图 3 所示，为硫酸钾 0.6mol/l。pH 通过氢氧化钠调节成 pH8.5，但也可以使用碱性的缓冲液。处理条件为电流密度 0.7A/$cm^2$，处理时间 60sec。

[0073] 观察的结果如图 4 所示，明确了熔融飞散 Cu 和总浮空全部被除去，外层铜层 3 和

内层配线 2 经蚀刻处理的厚度也几乎不减少。

[0074] （实施方式 4）

[0075] 改变在直接打孔加工工艺中的图 1(c) 的电解熔融飞散 Cu 蚀刻处理的电解蚀刻处理液的 pH，所述直接打孔加工工艺使用对激光吸收层 4 进行黑化处理而得到的铜氧化物，与实施方式 1 同样地制作多层印刷线路板，在图 2(e) 的直接打孔加工工艺后进行了剖面观察。电解蚀刻处理液如图 3 所示，为硫酸钠 0.8mol/l。pH 通过硫酸调节成 pH5.0，但也可以使用酸性的缓冲液。处理条件为电流密度 0.7A/$cm^2$，处理时间 60sec。

[0076] 观察的结果如图 4 所示，明确了熔融飞散 Cu 和总浮空全部被除去，外层铜层 3 和内层配线 2 经蚀刻处理的厚度也几乎不减少。但是，铜氧化物少量溶解，厚度减少。

[0077] （实施方式 5）

[0078] 改变在直接打孔加工工艺中的图 1(c) 的电解熔融飞散 Cu 蚀刻处理的电解蚀刻处理液的 pH，所述直接打孔加工工艺使用对激光吸收层 4 进行黑化处理而得到的铜氧化物，与实施方式 1 同样地制作多层印刷线路板，在图 2(e) 的直接打孔加工工艺后进行了剖面观察。电解蚀刻处理液如图 3 所示，为硫酸钠 0.8mol/l。pH 通过硫酸调节成 pH11.0，但也可以使用碱性的缓冲液。处理条件为电流密度 0.7A/$cm^2$，处理时间 60sec。

[0079] 观察的结果如图 4 所示，明确了熔融飞散 Cu 和总浮空全部被除去，外层铜层 3 和内层配线 2 经蚀刻处理的厚度也几乎不减少。但是，铜氧化物少量溶解，厚度减少。

[0080] （比较例 1）

[0081] 改变直接打孔加工工艺的顺序，在图 1(c) 的电解熔融飞散 Cu 蚀刻处理前进行图 1(d) 的激光吸收层处理，与参考例 1 相同，制作多层印刷线路板，图 2(e) 的直接打孔加工工艺后进行了剖面观察。

[0082] (1) 激光吸收层的形成（图 1(a)）

[0083] 首先，为了使激光吸收层 4 形成于构成上述覆铜板 20 的外层铜层 3 的表面，进行了抗蚀刻膜的粘接处理。抗蚀刻膜是日立化成公司制的 H-9025K，粘接处理条件是在温度 110℃、压力 0.4Mpa 进行，其次，以 80mJ/$cm^2$ 进行曝光，使其固化。

[0084] (2) 激光打孔加工（图 1(b)）

[0085] 其次，用 $CO_2$ 激光对粘接有抗蚀刻膜的覆铜板 20 进行盲孔加工。使激光能量为 18mJ，孔直径为 100μm。

[0086] (3) 激光吸收层的除去处理（图 1(d)）

[0087] 其次，用 2.5％的氢氧化钠水溶液进行抗蚀刻膜的剥离处理。

[0088] (4) 电解熔融飞散 Cu 蚀刻处理（电解蚀刻处理）（图 1(c)）

[0089] 其次，为了除去熔融飞散 Cu6 和总浮空 5 进行了电解蚀刻处理。电解蚀刻处理液如图 3 所示，为 7.0mol/l 的磷酸，电流密度 0.7A/$cm^2$、处理时间 60sec。

[0090] 观察的结果如图 4 所示，明确了熔融飞散 Cu6 和总浮空 5 被全部除去，但外层铜层 3 经蚀刻的厚度减少了约 50％（变薄）。

[0091] 这样，在电解熔融飞散 Cu 蚀刻处理时没有激光吸收层 4 的情况下，外层铜层 3 也同时被蚀刻。

[0092] （比较例 2）

[0093] 将直接打孔加工工艺中图 1(c) 的电解熔融飞散 Cu 蚀刻处理的电解蚀刻处理液换

成化学蚀刻处理液，与参考例 1 同样地制作多层印刷线路板，在图 2(e) 的直接打孔加工工艺后进行剖面观察。化学蚀刻处理液如图 3 所示，为硫酸铵 0.8mol/l、硫酸 0.9mol/l，处理条件为液温 30℃，处理时间 120sec。处理时间是为了将熔融飞散 Cu 完全除去所需的必要时间。

[0094] 观察的结果如图 4 所示，熔融飞散 Cu 完全被除去，但总浮空少量残留。另外，明确了在孔底未残留有涂污的通孔中，内层配线 2 由于蚀刻而使厚度减少了约 20％。

[0095] 这样，使熔融飞散 Cu 蚀刻处理为化学蚀刻方法的情况下，在孔底未残留有涂污的通孔中，内层配线 2 也同时被蚀刻。

[0096] （比较例 3）

[0097] 改变在直接打孔加工工艺中的图 1(c) 的电解熔融飞散 Cu 蚀刻处理的电解蚀刻处理液的种类，所述直接打孔加工工艺是使用对激光吸收层 4 进行黑化处理而得到的铜氧化物，与实施方式 1 同样地制作多层印刷线路板，在图 2(e) 的直接打孔加工工艺后进行了剖面观察。电解蚀刻处理液如图 3 所示，为硫酸钠 0.8mol/l。pH 通过硫酸调节成 pH4.0。处理条件为电流密度 0.7A/$cm^2$，处理时间 60sec。

[0098] 观察的结果如图 4 所示，明确了熔融飞散 Cu6 和总浮空 5 全部被除去，但由于在蚀刻处理中铜氧化物膜溶解，所以外层铜层 3 也被蚀刻，其厚度减少约 30％。

[0099] 这样，在激光吸收层 4 使用了铜氧化物时，若用 pH4.0 的酸性电解蚀刻处理液进行处理，则铜氧化物溶解，所以外层铜层 3 也被蚀刻。

[0100] （比较例 4）

[0101] 改变在直接打孔加工工艺中的图 1(c) 的电解熔融飞散 Cu 蚀刻处理的电解蚀刻处理液的种类，所述直接打孔加工工艺是使用对激光吸收层 4 进行黑化处理而得到的铜氧化物，与实施方式 1 同样地制作多层印刷线路板，图 2(e) 的直接打孔加工工艺后进行了剖面观察。电解蚀刻处理液如图 3 所示，为作为铜的蚀刻液通常公知的强酸性的电解蚀刻处理液即 pH 为 1.0 的磷酸 7.0mol/l，处理条件为电流密度 0.7A/$cm^2$，处理时间 60sec。

[0102] 观察的结果如图 4 所示，明确了熔融飞散 Cu6 和总浮空 5 全部被除去，但由于蚀刻处理液浸渍后铜氧化物膜马上就溶解，所以外层铜层 3 也被蚀刻，其厚度减少约 50％。

[0103] 这样，激光吸收层 4 在使用了铜氧化物时，若用作为铜的蚀刻液通常公知的 pH 为 1.0 的强酸性的电解蚀刻处理液进行处理，则铜氧化物溶解，所以外层铜层 3 也被蚀刻。

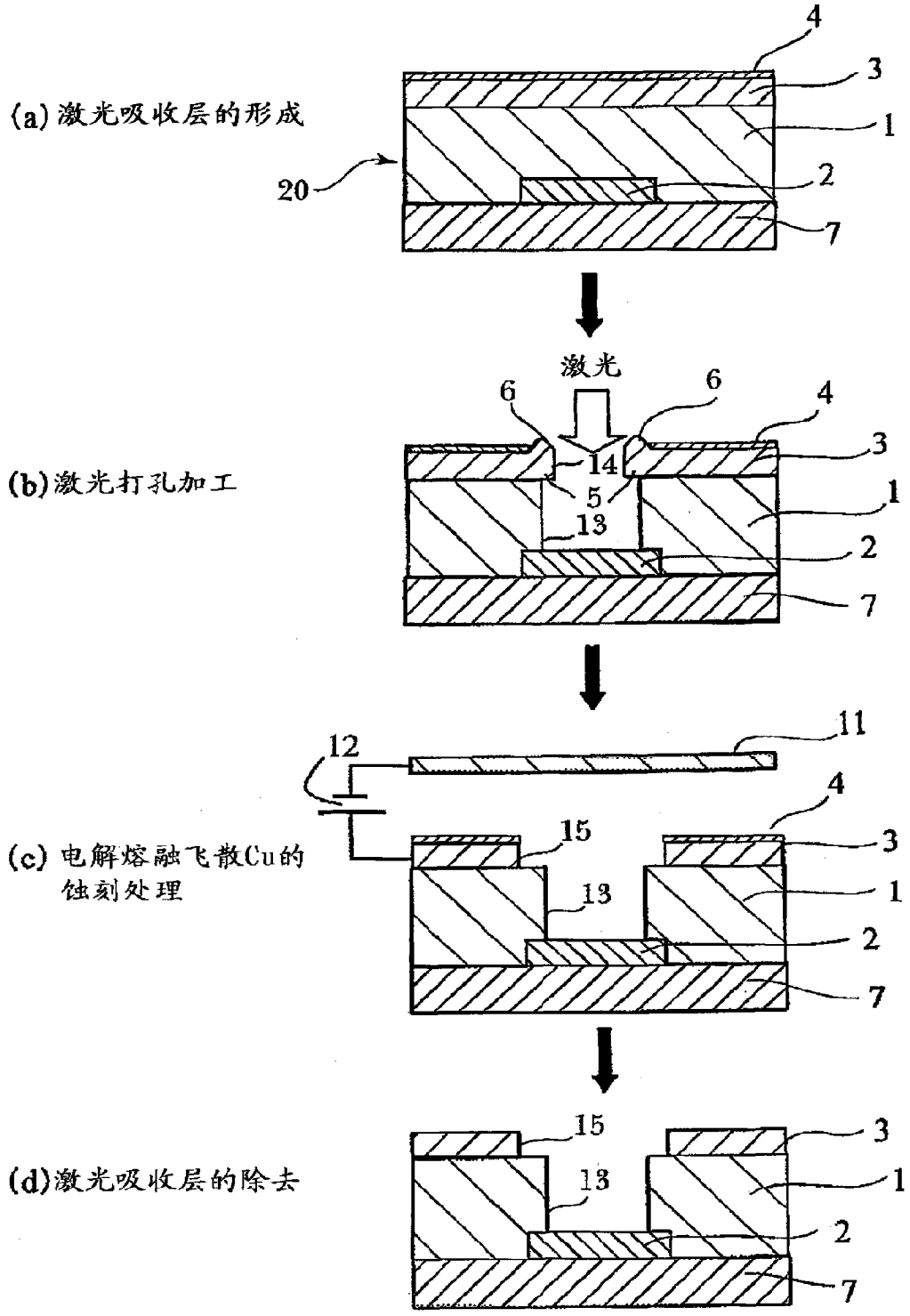

(a) 激光吸收层的形成
20
4
3
1
2
7
激光
(b) 激光打孔加工
6
6
4
3
14
5
13
1
2
7
(c) 电解熔融飞散Cu的
蚀刻处理
12
11
4
15
3
13
1
2
7
(d) 激光吸收层的除去
15
3
13
1
2
7

图 1

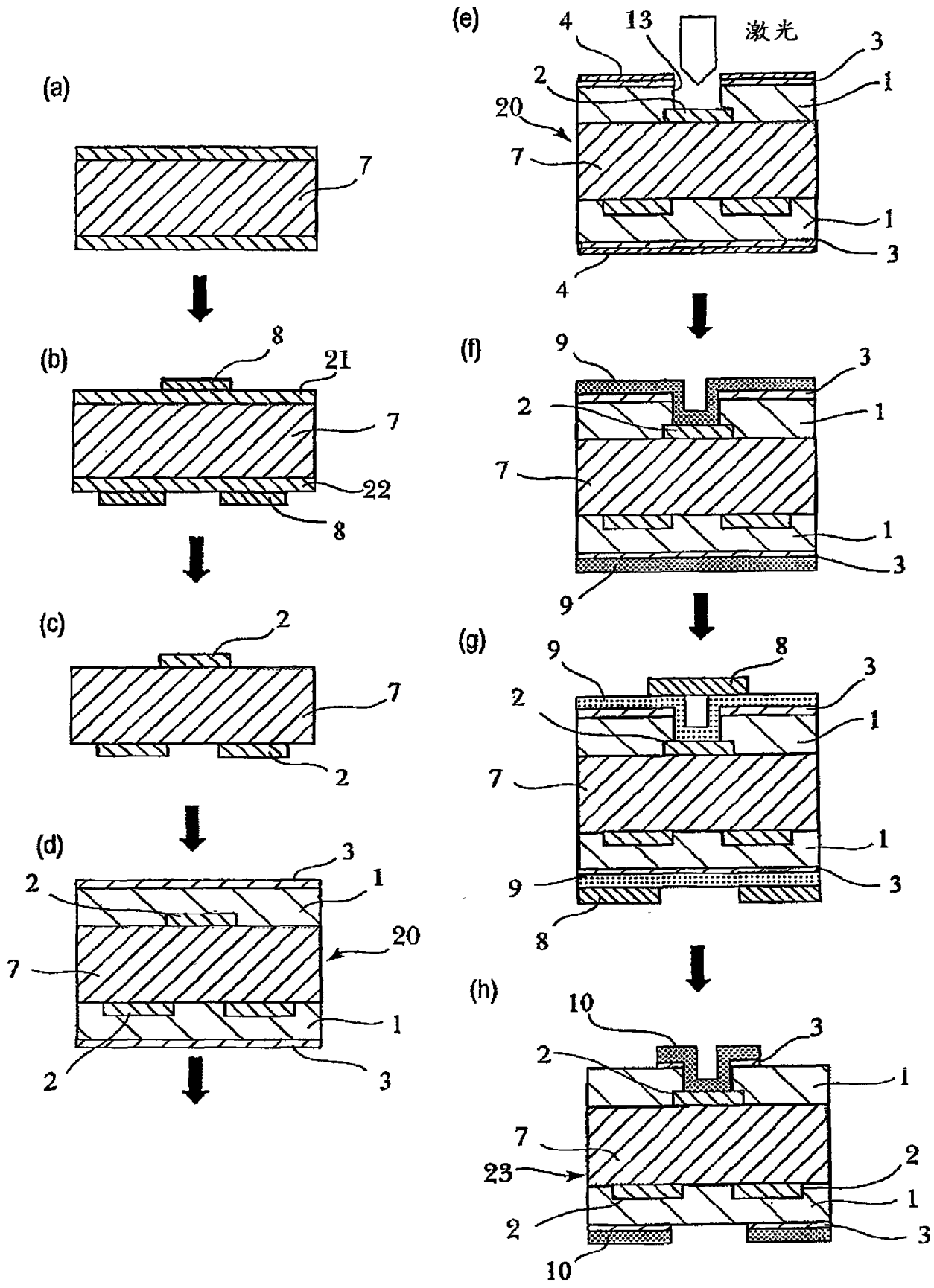

(a)
7
(b)
8
21
7
22
8
(c)
2
7
2
(d)
3
2
1
20
7
1
2
3
(e)
4
13
激光
3
2
1
20
7
1
3
4
(f)
9
3
2
1
7
1
3
9
(g)
9
8
3
2
1
7
1
9
3
8
(h)
10
3
2
1
7
2
23
1
2
3
10

图 2

| | 激光吸收层 | 蚀刻液 | | 电流密度 | 处理时间 |
|---|---|---|---|---|---|
| | | 组成 | pH | A/cm2 | sec |
| 参考例1 | 膜抗蚀剂 | 磷酸 7.0mol/l | 1.0 | 0.7 | 60 |
| 实施例1 | 铜氧化物 | 硫酸铵 0.8mol/l<br>氯化钠 0.1mol/l | 8.5 | 0.7 | 60 |
| 实施例2 | 铜氧化物 | 硫酸钠 0.8mol/l | 8.5 | 0.7 | 60 |
| 实施例3 | 铜氧化物 | 硫酸钾 0.6mol/l | 8.5 | 0.7 | 60 |
| 实施例4 | 铜氧化物 | 硫酸钠 0.8mol/l | 5.0 | 0.7 | 60 |
| 实施例5 | 铜氧化物 | 硫酸钠 0.8mol/l | 11.0 | 0.7 | 60 |
| 比较例1 | 膜抗蚀剂 | 磷酸 7.0mol/l | 1.0 | 0.7 | 60 |
| 比较例2 | 膜抗蚀剂 | 过硫酸铵 0.8mol/l<br>硫酸0.9mol/l | 1.0 | - | 120 |
| 比较例3 | 铜氧化物 | 硫酸钠 0.8mol/l | 4.0 | 0.7 | 60 |
| 比较例4 | 铜氧化物 | 磷酸 7.0mol/l | 1.0 | 0.7 | 60 |

图 3

| | 熔融飞散Cu除去结果 | 总浮空的除去结果 | 外层铜箔的减少 | 内层配线的减少 |
|---|---|---|---|---|
| 参考例1 | ○ | ○ | 无 | 无 |
| 实施例1 | ○ | ○ | 无 | 无 |
| 实施例2 | ○ | ○ | 无 | 无 |
| 实施例3 | ○ | ○ | 无 | 无 |
| 实施例4 | ○ | ○ | 无 | 无 |
| 实施例5 | ○ | ○ | 无 | 无 |
| 比较例1 | ○ | ○ | 有 | 无 |
| 比较例2 | ○ | △ | 无 | 有 |
| 比较例3 | ○ | ○ | 有 | 无 |
| 比较例4 | ○ | ○ | 有 | 无 |

图 4

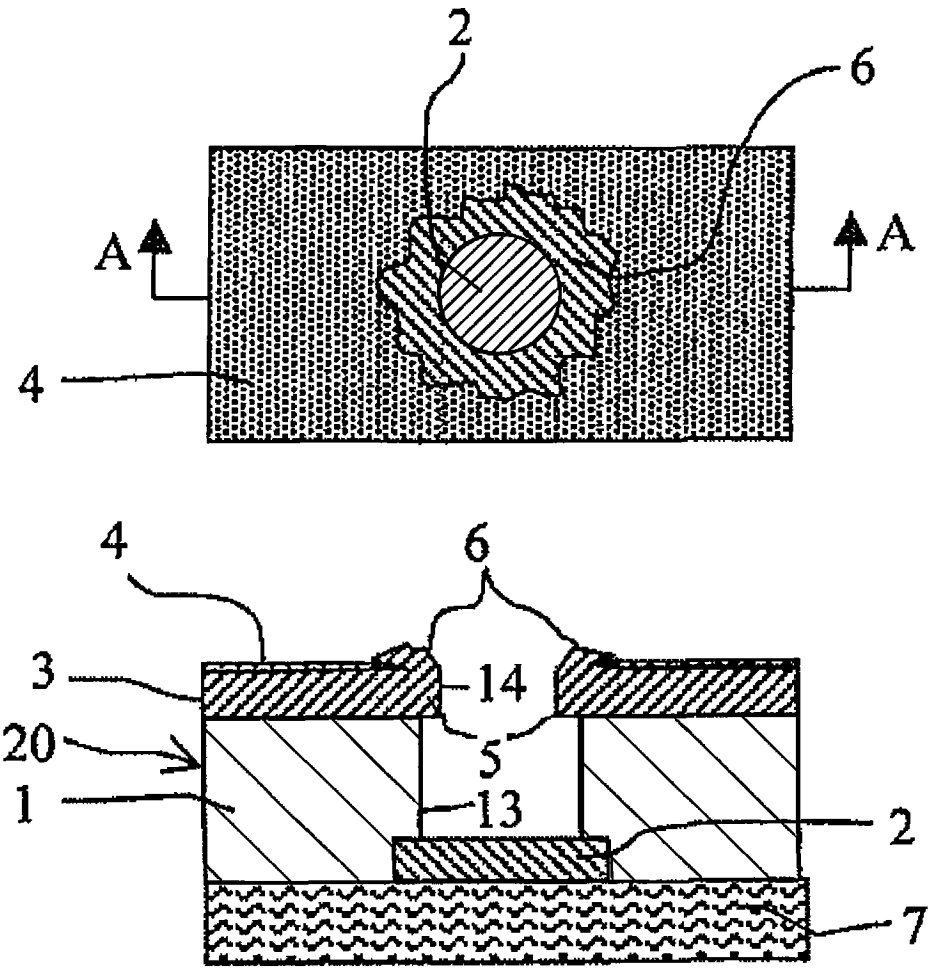



图 5