



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 00118195.5

[45] 授权公告日 2004 年 8 月 25 日

[11] 授权公告号 CN 1163638C

[22] 申请日 2000.6.8 [21] 申请号 00118195.5

[30] 优先权

[32] 1999.6.8 [33] JP [31] 161644/1999

[32] 2000.4.14 [33] JP [31] 113655/2000

[71] 专利权人 三井金属矿业株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 今田宣之 平沢裕 原保次

松下直哉

审查员 汤海珠

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所

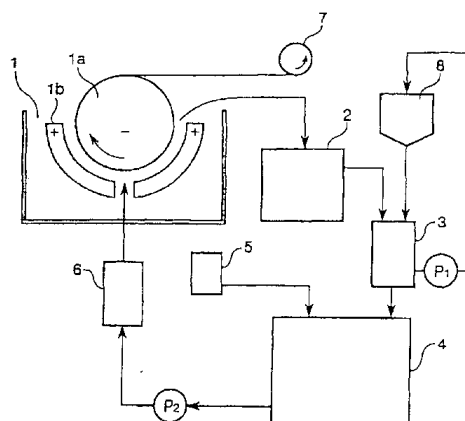
代理人 周承泽

权利要求书 1 页 说明书 14 页 附图 1 页

[54] 发明名称 电沉积铜箔的制造方法

[57] 摘要

一种制造电沉积铜箔的方法，包括从含溶解有硫酸铜的电解质电沉积一种铜箔，电解质含有少量铅离子，在其中加入元素周期表第 IIA 族金属的盐，对电解质中每摩尔铅离子，所述金属盐加入量为 10-150 摩尔，使电解质中所含铅离子与元素周期表第 IIA 族金属反应，形成不溶组合物沉淀出来；随后从电解质中除去该不溶解组合物；从已除去铅离子的电解质形成电沉积铜箔。还提供包含上述方法制造的电沉积铜箔的覆铜层压物以及印刷电路板。



1. 一种制造电沉积铜箔的方法，所述方法包括从含有溶解的硫酸铜并含少量铅离子以及 0.1—5.0 毫克/升氯离子的电解质电沉积一种铜箔，在该电解质中先加入元素周期表第 IIA 族金属的盐，对电解质中每摩尔铅离子，所述金属盐的加入量为 10—150 摩尔，使电解质所含的铅离子与元素周期表第 IIA 族金属盐反应，形成不溶组合物沉淀出来；随后从电解质中除去该不溶组合物，然后从已除去铅离子的电解质形成电沉积铜箔。

2. 如权利要求 1 所述的方法，其特征还在于所述元素周期表第 IIA 族金属的盐是至少一种选自金属锶、钡或钙的碳酸盐。

3. 如权利要求 1 所述的方法，其特征还在于所述元素周期表第 IIA 族金属的盐是碳酸锶。

4. 如权利要求 1 所述的方法，其特征还在于所述元素周期表第 IIA 族金属的盐是碳酸钙和/或碳酸钡。

5. 如权利要求 1 所述的方法，其特征还在于，在电解质中加入所述的元素周期表第 IIA 族金属的盐，使电解质中残留的铅离子量不大于 1.0 毫克/升。

电沉积铜箔的制造方法

本发明涉及制造电沉积铜箔的方法、采用该方法制造的电沉积铜箔、使用电沉积铜箔的覆铜层压物以及印刷线路板。具体而言，本发明涉及一种制造电沉积铜箔的方法，该方法中，除去作为电解质中杂质的铅(Pb)离子，从而防止Pb和/或Pb化合物(主要是氧化铅)细小颗粒(细粉末)的共沉积；本发明又涉及采用这种方法制造的电沉积铜箔，这种铜箔上基本没有Pb和/或Pb化合物的细小颗粒。本发明还涉及使用所述电沉积铜箔制造的覆铜层压物，它包括其至少一个表面上层叠有所述电沉积铜箔的基底；涉及使用所述电沉积铜箔制造的印刷线路板。

在电沉积铜箔的连续生产中，一般安排圆柱形转鼓作为阴极，与之相反，不溶解的阳极在电解质中，铜材料如硫酸铜可溶解于该电解质，进行电解使铜电沉积在圆柱形转鼓表面。

近年来，电子设备日益小形化和致密化，这种电子设备中使用的印刷线路板的线路宽度和线路间距正在缩小。根据这种线路宽度和线路间距缩小的需要，就要求使用表面粗糙度(轮廓)小的薄电沉积铜箔。

尽管电沉积铜箔的表面轮廓通常是随着电沉积铜箔的厚度的减小而降低的，但是有各种可进一步降低表面轮廓的方法。例如，电沉积铜箔的表面轮廓可通过调节电解质中Cl⁻离子(氯离子)浓度来控制。具体是通过将电解质中的Cl⁻离子浓度调节在给定范围内，制得的电沉积铜箔就具有能形成精细间距布线图的低表面轮廓。

然而，当使用低Cl⁻离子浓度的电解质制造电沉积铜箔，电解质又含有杂质的铅(Pb)离子时，会出现Pb与铜的枝晶状细小颗粒的共电沉积。这种共电沉积的Pb细小颗粒，其直径一般为1—50微米，通常为5—30微米。Pb的细小颗粒经常沉积在电沉积铜箔表面附近。在这样的电沉积过程中，除了Pb的细小颗粒外，Pb化合物如氧化铅也可以细小颗粒形式共沉积出来。

这些Pb等的共沉积细小颗粒尽管过去线路宽度较大时很少引起问题，但在因前面所述减小线路宽度而需减小铜箔厚度时，会引起诸如铜箔线路不连续以及线路中断的问题。而且，因为采用常规刻蚀技术不能从铜箔上除去Pb的细小颗粒，Pb的细小颗粒会引起使用这种铜箔的印刷线路板发生短路现象。

一般要对这种电沉积的铜箔表面进行各种处理，为制成的布线图或印刷线路板提供要求的性能。例如，电沉积铜箔表面在一限制的电流密度或更高电流密度下进行粗糙化处理，然后经各种电镀如镀锌、镀锡和镀镍，再对这种形成的镀层表面进行铬酸盐处理和硅烷偶联剂处理。

- 5 当在铜箔表面进行各种这些处理时，极难检测出 Pb 共沉积在铜箔上的细小颗粒。因此，在制造线路板的工业过程中，实际上不可能鉴别制成的电沉积铜箔上共沉积有 Pb 细小颗粒的部分，安排过程基本上避免使用这样的部分。

在这方面，在上面使用圆柱形转鼓制造电沉积铜箔中，一般使用铅合金电极（阳极）。当使用铅合金作为阳极时，极可能发生铅浸出到电解质中。已知当铅浸
10 出，使电解质中 Pb 离子浓度上升到某一给定值或更高时，铅离子就共沉积到铜箔中（可参考如日本专利申请公报（未审查）平 6—146051 和平 6—146052）。

这些专利公开披露了加入碳酸锶可有效除去电解质所含铅离子杂质的效果。具体是，在例如使用含铅电极作为阳极的情况，当铅离子浓度相当高时，加入碳酸锶可以除去电解质中所含的铅离子，然后过滤电解质，就能以相当高的效率除
15 去所形成的铅/锶组合物。

然而，要实现铅/锶组合物的共沉积，要求电解质中的铅离子浓度相当高，因此在没有使用含铅电极的情况，很难通过上述加入锶电解质的办法除去极少量混入电解质的铅离子，并通过过滤除去共沉积物。

由上述可知，在含极少量铅离子的电解质中，按本发明通过在圆柱形转鼓上
20 沉积铜来制造电沉积铜箔的过程中，至今没有一种方法能够通过相对简单的操作如过滤，来有效防止少量的铅的细小颗粒夹含在电沉积铜箔中。

本发明提供一种方法，在使用圆柱形转鼓作为阴极从溶解有硫酸铜的电解质沉积铜箔时，可有效防止铅细小颗粒的共沉积。

本发明还提供基本上不含 Pb 和/ Pb 化合物细小颗粒的电沉积铜箔，这种电
25 沉积铜箔是使用圆柱形转鼓作为阴极，从溶解有硫酸铜的电解质进行电沉积制得的。

本发明进一步提供包括一绝缘基底的覆铜层压物，该层压物使用基本上不含 Pb 和/或 Pb 化合物细小颗粒的电沉积铜箔，此铜箔层叠在基底表面，本发明还提供具有要求布线图的印刷线路板，该印刷线路板是由基本上不含 Pb 和/或 Pb 化合
30 物细小颗粒的电沉积铜箔制得。

本发明第一方面是提供制造电沉积铜箔的方法，从含溶解有硫酸铜并含少量铅离子的电解质电沉积上述铜箔，所述方法包括在电解质中加入元素周期表第 IIA

族金属盐，对电解质中所含的每摩尔铅离子，所述金属盐的加入量为 10—150 摩尔，使电解质中所含铅离子与元素周期表第 IIA 族金属作为不溶组合物沉淀出来；从电解质中除去该不溶组合物；然后从已除去铅离子的电解质形成电沉积铜箔。

通过上述方法制造本发明的电沉积铜箔，本发明的电沉积铜箔基本上不含 Pb 和/或 Pb 化合物的细小颗粒。

因此，本发明第二方面是提供采用制造电沉积铜箔方法制成的电沉积铜箔，从含溶解硫酸铜并含有少量铅离子的电解质电沉积所述铜箔，所述方法包括在电解质中加入元素周期表第 IIA 族金属盐，对电解质中所含的每摩尔铅离子，所述金属盐的加入量为 10—150 摩尔，使电解质中所含铅离子与元素周期表第 IIA 族金属作为不溶组合物沉淀出来；从电解质中除去该不溶组合物；然后从已除去铅离子的电解质形成电沉积铜箔。

本发明的覆铜层压物包括一绝缘基底和上述基本不含 Pb 和/或 Pb 化合物(主要是铅的氧化物)细小颗粒的电沉积铜箔，铜箔层叠在基底的至少一个表面上。

因此，本发明的第三方面提供一种覆铜层压物，它包括一绝缘基底和至少层叠在其一个表面上的电沉积铜箔，该铜箔是用一种制造电沉积铜箔的方法制成，所述铜箔是从含溶解硫酸铜及含少量铅离子的电解质电沉积出来，所述方法包括在电解质中加入元素周期表第 IIA 族金属盐，对电解质中所含的每摩尔铅离子，所述金属盐的加入量为 10—150 摩尔，使电解质中所含铅离子与元素周期表第 IIA 族金属作为不溶组合物沉淀出来；从电解质中除去该不溶组合物；然后从已除去铅离子的电解质形成电沉积铜箔。

还进一步，通过处理上述覆铜层压物上的电沉积铜箔可制成本发明的印刷线路板，上述覆铜层压物包括一绝缘基底和基本上不含 Pb 和/或 Pb 化合物(主要是氧化铅)细小颗粒的电沉积铜箔，该铜箔是层叠在基底的至少一个表面上，以便可以形成要求的布线图。

因此，本发明的第四方面是提供具有要求的布线图的印刷线路板，通过在覆铜层压物的电沉积铜箔上蚀刻制成印刷线路板，覆铜层压物包括一绝缘基底和层叠在其至少一个表面上的电沉积铜箔，该电沉积铜箔是用一种制造电沉积铜箔的方法制成的，即从含溶解硫酸铜并含少量铅离子的电解质电沉积出所述铜箔，所述方法包括先在电解质中加入元素周期表第 IIA 族金属盐，对电解质中所含的每摩尔铅离子，所述金属盐的加入量为 10—150 摩尔，使电解质中所含铅离子与元素周期表第 IIA 族金属作为不溶组合物沉淀出来，从电解质中除去该不溶组合物；然后从已除去铅离子的电解质形成电沉积铜箔。

本发明是在下述发现的基础上完成的，即当有少量铅离子含在电解质中时，根据电解质中的铅离子量，加入一定量的元素周期表第 IIA 族金属盐，使电解质所含的少量铅离子与加入的元素周期表第 IIA 族金属沉淀出来，用常规的分方法如过滤可以除去该沉淀物。

- 5 在本发明制造电沉积铜箔方法中，电解质中的氯化物离子(Cl^-)浓度最好要调节在 0.1–5.0 毫克/升范围，使得铜箔的粗糙表面具有均匀的表面粗糙度(轮廓)。

图 1 是本发明制造电沉积铜箔方法的流程示意图。

制造电沉积铜箔的方法以及电沉积铜箔

- 10 参考图 1，本发明制造电沉积铜箔的方法中，使用的设备包括电沉积槽 1，其中装有含溶解硫酸铜的电解质，阴极转鼓 1a 浸在电解质中，其安装可以让转鼓旋转，其表面一般由 Ti 或 Ti 合金制成。再参考图 1，在本发明制造电沉积铜箔方法中使用的设备一般配备有电沉积槽 1、废液罐 2、铜溶解和循环罐 3、供液储罐 4、添加剂罐 5、过滤机 6、辊式卷绕机 7、铜溶解塔 8、溶解和循环泵 P1 和供液泵 P2。

送入电沉积槽 1 的电解质的制备，是向铜溶解塔 8 输入铜原料，让铜原料溶解在从废液罐 2 返回到铜溶解塔 8 的废液中。本文中使用的废液是从电沉积槽 1 溢流出来的电解质溶液，它回收在废液罐 2，然后输送到溶解和循环罐 3。

- 20 例如，铜线、铜屑材料或硫酸铜可用作本发明的铜原料。铜原料中含有铅，尽管其含量较低。作为电沉积铜箔的原料的铜材料如上所述溶解在废液中，调节溶解和循环罐 3 中的溶液的铜浓度，制得电解质。

- 25 从这些铜原料制备作为电解质的硫酸铜与硫酸的溶液时，铜原料中含有的少量铅以硫酸铅形式也溶解在电解质中。因为极少量的铅包含在向铜溶解塔 8 输出的铜原料中，所以通过将铜原料解在废溶液中制备硫酸铜电解质时，伴随有所含极少量的铅溶解在铜溶解和循环罐 3 中，结果铅就混入电解质中。因此，在铜溶解和循环罐 3 中制得的电解质不仅含有铜离子，而且含有铅离子，其含量很低。

- 30 目前用于制造电沉积铜箔的设备中，不再使用铅合金阳极，因此，不会发生阳极上的铅浸出到电解质的情况。相对以前广泛使用的装有铅阳极的设备，在制造电沉积铜箔时从阳极浸出的铅量就不很多，而且生产的铜箔较厚，在阴极转鼓表面上极少产生铅与铜共沉积的细小颗粒问题。而使用铅合金作为阳极时，可通过加入碳酸锶除去浸入到电解质的铅。当使用含铅电极时，通过加入碳酸锶除去的铅量可高达这样程度，在加入碳酸锶后，通过物理方法如过滤、离心和倾析，

可以有效除去铅离子。然而,在目前大多数设阳极不使用铅合金的备中,,与以前的电解质相比,溶解的铅离子极少,因此,在含这样少量铅离子的电解质中加入碳酸锶,即使形成铅/锶组合物,但形成的组合物的尺寸长不到可通过常规方法有效除去铅离子的程度。所以,目前大多数设备中,很难从电解质中除去铅离子。

- 5 而且,溶解在电解质中的极少量铅有时会以氧化物沉积在阳极表面,缩短其寿命,而沉积的氧化铅有时会从阳极分离,以污染物形式混入制成的铜箔中。

即使电解质中存在的铅离子量很小,它仍会和铜一起沉积在阴极转鼓表面。在这样制成的薄电沉积铜箔上形成极细的导线,其布线宽度约为 10—50 微米。当少量铅离子溶解在电解质中时,与铜共沉积的铅的细小颗粒的平均直径可大至 20
10 —50 微米。这样情况下,当使用电沉积铜箔形成间距宽度小到 30—100 微米的布线图时,在电沉积铜箔上提供的布线图被铅颗粒部分代替。因此,形成的布线图不具备要求的性能。

为了除去溶解在电解质中的少量铅离子,例如,近来采用一种电化学法,即是让微电流通过电解质,选择除去铅离子,用来除去电解质中极少量的铅离子。

- 15 本发明人发现,加入元素周期表第 IIA 族金属的盐,能从含少量铅离子的电解质中有效除去铅离子,完全不同于上述除去少量铅离子的电化学法。

这方法是通过控制加入电解质的元素周期表第 IIA 族金属的盐,铅和元素周期表第 IIA 族金属形成的组合物能够用物理方法如过滤和离心除去。

- 因此,在电解质到达电沉积槽 1 之前除去这种铅/第 IIA 族金属的组合物,
20 就可以使送入电沉积槽 1 的电解质基本上没有铅离子,因此可以有效防止铅的细小颗粒沉积在阴极转鼓表面。

下面参考图 1 详细描述本发明制造电沉积铜箔的方法。

- 图 1 的生产设备中,含有硫酸铜的电解质在圆柱形转鼓阴极(图 1 中标为 1a)和沿转鼓排列的阳极(图 1 中标为 1b)之间流动,阳极与转鼓阴极保持预定的距离,
25 在转鼓阴极和阳极之间施加足以电沉积铜的电压,使铜电沉积在阴极转鼓表面上。因此有预定厚度的铜箔连续从转鼓阴极上分离然后绕在辊式卷绕机 7 上。提供到电极之间电解质消耗了铜离子后(本发明中称作废液)溢流出来,连续回到废液罐 2。废液从废液罐 2 送入溶解和循环罐 3。溶解和循环罐 3 中的溶液送入溶解塔 8,在该塔中通入铜原料。所述溶液在塔 8 中与铜原料接触,溶解铜,随后回到溶解
30 和循环罐。通过在溶解和循环罐 3 与溶解塔 8 间循环废液,得以补充铜离子。铜溶解后,将电解质送入供液储罐 4。有根管子从添加剂罐 5 装接到供液储罐 4。添加剂罐 5 设计成元素周期表第 IIA 族金属的盐、含 Cl 离子的化合物和后面将描述

的可加入的其它添加剂可以同时或分开加入供液储罐 4 中。

加入元素周期表第 IIA 族金属的盐后，溶液中产生的固体(沉淀)可通过过滤除去，经过滤的溶液作为提供电解质的溶液，再送入电沉积槽。

本发明制造方法制得的电沉积铜箔，其贴着阴极转鼓表面是具有发光(有光泽)的表面，其产生电沉积的那一面则是无光(粗糙)表面。

例如，Be、Mg、Ca、Sr、Ba 和 Ra 等金属可作为本发明使用的元素周期表第 IIA 族的金属。本发明中，元素周期表第 IIA 族金属可以单独使用或组合使用。元素周期表第 IIA 族的这些金属中，本发明优选 Ca、Sr 和 Ba。本发明中，元素周期表第 IIA 族的这些金属一般以其碳酸盐形式使用。因此，元素周期表第 IIA 族金属盐中，碳酸钙(CaCO_3)、碳酸锶(SrCO_3)和碳酸钡(BaCO_3)作为本发明的优选例子。元素周期表第 IIA 族金属的碳酸盐可以单独使用或组合使用。尽管碳酸铍和碳酸镁可以和铅离子形成组合化合物，但是在电解质中它们比碳酸钙、碳酸锶或碳酸钡具有更高的溶解度，因此，使用碳酸铍和碳酸镁时，电解质将含有高浓度的铍离子和镁离子。这些离子的存在对铜的电沉积是不合适的。而镭太昂贵，用于工业上除去铅离子的可能性很小。

将元素周期表第 IIA 族的这些金属的盐加入电解质，对电解质中所含的每摩尔铅离子，金属盐用量为 10—150 摩尔，较好为 20—120 摩尔。当以上述量在电解质中加入元素周期表第 IIA 族的这些金属的盐时，溶解在电解质中的铅离子与元素周期表第 IIA 族的金属反应，形成不溶解的组合物沉淀出来。通过调节电解质中的 Cl 离子浓度在上面列举的范围之内，这种形成的不溶组合物可生长到能采用物理分离操作(如过滤)的尺寸。

下面详细描述本发明的一个实施方案，该实施方案中，使用碳酸锶(SrCO_3)作为加入的元素周期表第 IIA 族金属的盐。本发明方法中，碳酸锶(SrCO_3)作为元素周期表第 IIA 族金属的盐，其加入量一般为 8—100 克/克 Pb，较好为 10—70 克/克 Pb。通过加入上述量的碳酸锶，可以有效除去电解质中的铅离子。即，当碳酸锶量小于 8 克/克 Pb(Pb 离子)时，不能有效除去铅离子。另一方面，即使加入的碳酸锶量超过 100 克/克 Pb，除去 Pb 离子的效果也不会更大。

当使用碳酸钙(CaCO_3)时，其加入量一般为 3—30 克/克 Pb，较好为 5—25 克/克 Pb。加入上述量的碳酸锶，可以有效除去铅离子。使用碳酸钡(BaCO_3)时，其加入量一般为 30—150 克/克 Pb 范围，较好为 35—120 克/克 Pb。

当加入锶盐时，电解质中 Cl 离子浓度宜调节在 0.1—5.0 毫克/升范围，更好的为 0.5—3.5 毫克/升。当氯浓度在 0.1—5.0 毫克/升范围时，可有效除去电解质

中的铅离子。通过使用上述量的元素周期表第 IIA 族金属的盐,电解质中的铅离子形成不溶组合物而沉淀。而且,通过将电解质中氯浓度控制在上述范围,形成的不溶组合物可长大到物理分离操作(如过滤)有效的尺寸。可以认为,当在氯浓度低至 0.1-5.0 毫克/升范围条件下,在含硫酸铜的电解质中加入元素周期表第 IIA 族金属(包括镉)的盐时,电解质中所含铅离子杂质主要与含硫酸的酸性电解质中的元素周期表第 IIA 族金属反应,形成和产生铅/IIA 族金属的组合物,产生的物质生长到能在含硫酸的酸性电解质中沉淀的颗粒,该电解质含有上述量的氯化物离子。在这方面,日本专利公报(未审查)6(1994)-146051 和 6(1994)-146052 指出,在含低浓度铅的电解质中加入碳酸镉时,仅形成细小的硫酸铅絮凝物,由于它很细小,这种絮凝物不能完全除去。与此相比,本发明人发现,将氯离子浓度调节在上面列举的范围之内时,在调节了氯离子浓度的此电解质中,以上面列举的量加入元素周期表第 IIA 族金属的盐,如本发明方法中所采用的,溶解在电解质中的极少量的铅离子就成为铅/第 IIA 族金属的组合物,并成长为能够过滤的沉淀,通过除去此沉淀,就能非常有效地除去电解质中的铅离子。

在加入钡或钙盐的情况,氯离子浓度可调节在 0.1-5.0 毫克/升范围,较好为 0.5-3.5 毫克/升。通过将氯离子浓度调节在上述范围,就很容易将铅离子作为不溶组合物分离。

而且,调节氯离子浓度在上述范围的,可使制得的电沉积铜箔具有高的拉伸强度和优良的伸长率。

储存在供液储罐 4 中然后送入电沉积槽 1 的电解质中铜浓度(铜离子浓度)一般调节在 30-100 克/升范围,较好的为 50-90 克/升,该电解质中的硫酸(H_2SO_4)浓度一般调节在 50-300 克/升范围,较好的为 100-250 克/升。

在含上述量硫酸铜的电解质中,铅组分(主要是铅离子)作为杂质溶解,一般为 1-50 毫克/升,经常是 5-30 毫克/升。本发明方法在对上述组成电解质中所含少量杂质的铅离子以不溶化合物形式进行分离尤其有效。许多情况下,作为杂质包含的铅组分经常是铜原料如铜屑材料中所含的那些杂质。然而,即使在使用硫酸铜作为铜原料时,其中也会含有铅离子。而且,铅部件会用在槽和罐的内衬、管道等中(尽管目前设备中这种情况已很少),这些部件中的铅会浸出到电解质中。

通过将少量溶解的铅离子作为铅与元素周期表第 IIA 族金属的组合物沉淀出来,用物理分离设备如过滤器(例如图 1 中标为 6)分离该组合物,就能从电解质中除去这种少量的铅离子。将已除去组合物的电解质送入电沉积槽 1。除过滤器之外,离心机可以作为其它的物理分离设备使用。最适合的过滤器 6 的例子包括

膜式过滤器、筒式过滤器和预涂型过滤器。

通过加入元素周期表第 IIA 族金属的盐，溶解于电解质的铅离子量一般可降低至 1.0 毫克/升或更小，较好为 0.5 毫克/升或更小。

5 使用泵 P2，将电解质从供液储罐 4 输入过滤器 6，在过滤器 6 中将铅/第 IIA 族金属组合物的沉淀分离掉，然后在泵 P2 提供的压力下将制得的电解质送入电沉积槽 1。电解质最好是经过电沉积槽下端进入电沉积槽 1，通过电沉积槽 1 中阴极转鼓 1a 和阳极电极 1b 之间的间隙。

基本上不含细的铅颗粒的电沉积铜箔的制造方法，是使通入电沉积槽 1 的电解质通过阴极转鼓 1a 和阳极电极 1b (阳极电极具有基本上对应于阴极转鼓电极 1a 10 的曲率) 之间的空隙，将电解质温度调节在 30—80℃ 范围，阴极转鼓电极 1a 和阳极电沉积电极 1b 之间的电流密度设定在 8—100A/dm²，在此条件下连续将铜从电解质中电沉积在阴极转鼓电极 1a 的表面。

用于本发明方法的电解质是含有溶解硫酸铜的溶液，调节其 Cl⁻ 离子浓度在 0.1—5.0 毫克/升范围，该溶液含有铅离子杂质。而且，这种电解质或可还含有常规 15 的添加剂。这些添加剂的例子包括胶水、明胶、葡萄糖、硫脲、甘氨酸、聚乙二醇、三乙醇胺和胍。这些添加剂可以单独使用或组合使用。例如，胶水或明胶可以作为主要添加剂，与其它添加剂 (例如，葡萄糖、硫脲、甘氨酸、聚乙二醇、三乙醇胺、胍等) 组合使用。

在电解质中加入元素周期表第 IIA 族金属的碳酸盐如碳酸钙、碳酸锶或碳酸 20 钡时，部分金属形成硫酸盐，会导致电解质游离硫酸浓度下降。这种情况下，可再加入硫酸、硫酸铜等，调节电解质的组成。

令浸在具有上述组分并已除去铅离子的电解质中的阴极转鼓电极 1a 旋转，同时在其上施加电压，可连续制造电沉积铜箔。

在转鼓阴极 1a 表面上形成的电沉积铜箔卷绕在如图 1 所示的辊式卷绕机 7 25 上。制得的电沉积铜箔的平均厚度一般在 8—150 微米范围。基本上没有 Pb 的细小颗粒共沉积在制得的电沉积铜箔上，因为在沉积铜之前，已从电解质中除去所含的铅离子杂质。

采用本发明方法，基本上没有细小 Pb 颗粒沉积在电沉积铜箔上，因此，这种电沉积铜箔适合作为制造优良印刷线路板中使用的铜箔。

30 在绝缘基底的至少一个表面上将按上述方式制造的电沉积铜箔层叠上去，可制得覆铜层压物。通过对一种光致抗蚀剂进行曝光和显影，并蚀刻用该光致抗蚀剂掩蔽的覆铜层压物上的电沉积铜箔，就在覆铜层压物上形成需要的布线图，制

造出印刷线路板。而且，通过将由此制得的印刷线路板一个叠在另一个上，同时按和上述同样的方式形成布线图，可以制造多层叠加的印刷线路板。

在使用制得的电沉积铜箔之前，如果需要，在此电沉积铜箔的无光面(粗糙面，铜电沉积结束的面)的表面上形成一层颗粒的铜电沉积物。用于形成这种颗粒铜电沉积层的处理称作“生节(nodulation)”或“粗糙化处理”。

生节处理是将电沉积铜箔的无光面(粗糙面)对着一个阳极，在含铜离子的电镀溶液中，无光面上沉积铜。在这种生节电镀过程中，一般顺序是进行燃烧镀、密封(覆盖)镀和须晶镀。

例如，燃烧镀是将按上述方式制得的电沉积铜箔安置使其无光面(粗糙面)对着阳极，用下列条件在无光面上电镀铜：

溶液铜浓度：5—30 克/升，

溶液硫酸浓度：50—150 克/升，

溶液温度：20—30℃，

电流密度：20—40A/dm²，和

15 电镀时间：5—15 秒。

在上述条件下，在电沉积铜箔的无光面上进行这种电镀的结果，在无光面(粗糙面)上形成了称之为“燃烧沉积物”的细枝状铜的电沉积物。

对经过燃烧镀的无光面再进行密封镀。密封镀例如是用下列条件，在经过上述燃烧镀的电沉积铜箔的无光面上再电镀铜：

20 溶液铜浓度：40—80 克/升，

溶液硫酸浓度：50—150 克/升，

溶液温度：45—55℃，

电流密度：20—40A/dm²，和

电镀时间：5—15 秒。

25 对经上述条件密封镀的无光面的表面又进行须晶镀。须晶镀例如是用下列条件，在经上述密封镀的无光面再电镀铜：

溶液铜浓度：5—30 克/升，

溶液硫酸浓度：30—60 克/升，

溶液温度：20—30℃，

30 电流密度：10—40A/dm²，和

电镀时间：5—15 秒。

在上述条件下，在经密封镀的无光面上进行须晶镀的结果，在覆盖的镀层(铜

的覆盖层)上形成了须晶状的铜沉积物。

进行了这样生节即粗糙化处理的电沉积铜箔随后再宜钝化。

本发明中采用的钝化没有什么具体限制,可以是例如锌镀或锡镀的钝化镀。这样的钝化镀如锌镀中,使用溶解有硫酸锌、焦磷酸锌等的电解质。

- 5 钝化镀后,经钝化镀的表面宜再用铬酸盐处理。在铬酸盐处理中,经钝化镀的电沉积铜箔一般浸在含 0.2-5 克/升三氧化铬的溶液中,该溶液 pH 已经调至 9-13,电沉积铜箔的无光面在 0.1-3A/dm² 电流密度下处理。处理时间一般约为 1-8 秒。

铬酸盐处理后,电沉积铜箔的表面最好还用硅烷偶联剂处理。

- 10 在这种硅烷偶联剂处理中,一般可使用任何硅烷偶联剂如乙氧基烷氧基硅烷、氨基烷氧基硅烷、甲基丙烯酰氧基硅烷和巯基烷氧基硅烷。这些硅烷偶联剂可以单独使用或组合使用。在电沉积铜箔表面施用这些硅烷偶联剂的量为 0.15-30 毫克/米²,较好的为 0.3-25 毫克/米²,按硅原子计。

- 15 经上面的生节即粗糙化处理、钝化电镀、铬酸盐处理和硅烷偶联剂处理的电沉积铜箔,作为形成电子线路用的铜箔尤其有用。

覆铜层压物和印刷线路板

覆铜层压物的制造方法是使用绝缘性粘合剂或者不使用绝缘性粘合剂而通过热压,在一绝缘基底的至少一个表面上层叠由上述方法制得的电沉积铜箔。

- 20 电子设备中常规使用的树脂基底可用作覆铜层压物的绝缘基底。例如,可使用纸/酚基底、纸/环氧树脂基底、玻璃/环氧树脂基底和玻璃/聚酰亚胺基底。

- 印刷线路板的制造方法,是首先在制得的覆铜层压物的铜箔表面上施涂一层光致抗蚀剂,随后曝光和显影该光致抗蚀剂,形成要求的抗蚀刻图形,之后以形成的图形作为掩蔽对电沉积铜箔进行蚀刻,得到的是在绝缘基底表面上覆盖着由于铜箔蚀刻形成的布线图。
- 25

这样制得的印刷线路板包括绝缘基底,在此基底表面上层覆盖有铜箔蚀刻得到的布线图,这种印刷线路板可以通过绝缘层再将电沉积铜箔层叠上去,并按同样方式蚀刻电沉积铜箔,形成布线图。而且,通过绝缘层与电沉积铜箔的层叠再形成布线图的操作可以多次重复制得多层印刷线路板。

- 30 、 在本发明制造电沉积铜箔方法中,使用含有少量铅离子杂质的硫酸铜电解质。本发明中,在这种电解质加入一定量的元素周期表第 IIA 族金属的盐(例如,碳酸钙、碳酸锶或碳酸钡),使所含的杂质铅离子以铅/IIA 族金属的组合物沉淀,

该组合物长大为可过滤的颗粒，之后分离。

因此，使用常规生产设备，不必改变电沉积条件，可以达到除去铅离子。通过本发明的方法，可以制造基本上不含细小 Pb(包括氧化铅)颗粒的电沉积铜箔。

将电解质中所含氯离子浓度调节在 0.1-5.0 毫克/升范围，可以使制得的电沉积铜箔的粗糙表面，具有均匀的表面粗糙度(轮廓)。而且，当使用氯离子浓度调节在 0.1-5.0 毫克/升范围的电解质时，铅离子可作为不溶组合物有效分离，可制得具有拉伸强度高和伸长率优良的电沉积铜箔。

本发明中，由于除去了电解质中极少量的铅，在阳极上没有铅作为其氧化物沉积，因此，就不存在氧化铅从阳极分离杂含在铜箔中的问题。同时阳极的寿命可以延长。

制得的电沉积铜箔基本上没有发生细小 Pb 颗粒的共沉积，因此，电沉积铜箔是电气上是稳定的，作为形成精细间距线路的铜箔特别有用。就是说将本发明方法制得的电沉积铜箔层叠在绝缘基底的至少一个表面上来制造覆铜层压物，用此覆铜层压物可以制造有精细间距线路的印刷线路板。

在制造印刷线路板时使用上述的电沉积铜箔作为印刷线路板的铜箔，易于形成精细间距的线路，例如间距为 100 微米或更小，线宽为 50 微米或更小。而且，本发明的电沉积铜箔基本上不含细小的 Pb 颗粒，因此，可以避免 Pb 的细小颗粒在线路非常精细的部分代替了铜，从而引起电性能变化以及精细的线路被 Pb 的细小颗粒打乱或发生短路这些问题。所以，用本发明电沉积铜箔制造的印刷线路板的布线图比常规电沉积铜箔可靠得多。

实施例

参考下面一些实施例详细描述本发明，这些实施例不构成对本发明范围的限制。

实施例 1

制造电沉积铜箔

制备铜离子和硫酸浓度分别为 80 克/升和 250 克/升的电解质。该电解质的 Cl 离子浓度控制在 3.0 毫克/升。精确分析后发现电解质中含有 7.4 毫克/升铅离子，它是来自铜屑材料中的铅的。

按照杂质铅离子的含量，在该电解质中加入 500 毫克/升碳酸锶(68 克碳酸锶/克 Pb，按电解质中铅离子(Pb)计，95 摩尔锶/摩尔溶解的铅离子)。缓慢搅拌电

解质, 促使铅/锶组合物形成并沉淀。过滤除去该沉淀, 结果电解质中铅离子浓度下降至不大于 0.2 毫克/升。

将已除去铅离子的电解质连续送入图 1 的电沉积槽 1, 在 $50\text{A}/\text{dm}^2$ 电流密度下, 铜沉积在阴极板表面上。因此, 连续生产出标称厚度为 35 微米的电沉积铜箔。

5

测量 Pb 细小颗粒的数目

获得 10×10 厘米尺寸的电沉积铜箔样品, 将其浸在含 100 克/升过硫酸铵的化学抛光溶液中, 溶解该铜箔。铜箔完全溶解后, 将此化学抛光溶液用 0.2 微米孔的膜过滤器进行过滤。用光学显微镜数出留在滤纸上的 Pb 细小颗粒数目。

10 对五个样品进行上述操作, 将五个样品的 Pb 颗粒数目的总和作为每 500厘米^2 上的 Pb 细小颗粒的数目。

还测定了制得的电沉积铜箔的一些性能(表面轮廓、拉伸强度和伸长率)。
结果列于表 1。

15 实施例 2

按照与实施例 1 相同的方式制造电沉积铜箔, 不同的是加入碳酸锶的量, 使电解质中碳酸锶浓度为 200 毫克/升(按电解质中铅离子计, 27 克碳酸锶/克 Pb, 即 38 摩尔锶/摩尔溶解的铅离子)。

20 对制得的电沉积铜箔, 按照和实施例 1 相同的方式测定 Pb 细小颗粒的数目和铜箔的性质。

结果也列于表 1。

实施例 3

25 按照与实施例 1 相同的方式制造电沉积铜箔, 不同的处是加入碳酸锶的量, 使电解质中碳酸锶浓度为 100 毫克/升(按电解质中铅离子计, 14 克碳酸锶/克 Pb, 即 19 摩尔锶/摩尔溶解的铅离子)。

对制得的电沉积铜箔, 按照和实施例 1 相同的方式测定 Pb 细小颗粒的数目和铜箔的性质。

结果也列于表 1。

30

比较例 1

按照与实施例 1 相同的方式制造电沉积铜箔, 不同的是加入碳酸锶的量, 使

电解质中碳酸锶浓度为 50 毫克/升(按电解质中铅离子计, 7 克碳酸锶/克 Pb, 即 9.5 摩尔锶/摩尔溶解的铅离子)。

对制得的电沉积铜箔, 按照和实施例 1 相同的方式测定 Pb 细小颗粒的数目和铜箔的性质。

5 结果也列于表 1。

比较例 2

按照与实施例 1 相同的方式制造电沉积铜箔, 不同的是不加入碳酸锶。

对制得的电沉积铜箔, 按照和实施例 1 相同的方式测定 Pb 细小颗粒的数目
10 和铜箔的性质。

结果也列于表 1。

表 1

	电解质				用于印刷线路板的铜箔				
	加入 SrCO ₃ 量 mg	Pb ²⁺ 浓度 (mg/L)	Sr ²⁺ 浓度 (mg/L)	测出的 Pb 颗粒数目 (/500cm ²)	无光面轮廓			拉伸 强度 (kg/mm ²)	伸长 率 (%)
					Ra	Rma x	Rz		
实施例 1	500	<0.2	14.8	0	0.61	6.3	4.1	61.4	3.8
实施例 2	200	0.4	15.0	0	0.56	5.6	3.7	60.2	4.0
实施例 3	100	1.0	14.6	0	0.45	4.2	2.9	57.1	5.6
比较例 1	50	3.8	10.2	4	0.51	5.4	3.6	58.0	4.0
比较例 2	0	7.4	0.6	73	0.42	3.3	2.8	57.3	5.2

注 1): 除 Pb 操作后电解质中的浓度

15 由 表 1 可知, 电解质中的 Cl⁻ 离子浓度控制在一定范围, 以便能够形成均匀电沉积铜箔, 使其能形成精细间距的布线图, 通过加入一定量的碳酸锶, 少量混入的铅离子能以铅/锶组合物沉积除去。不管碳酸锶的加入, 通过控制氯离子浓度可制造能满足精细间距要求高性能的电沉积铜箔。

20 实施例 4

按照与实施例 1 相同的方式制造电沉积铜箔, 不同的是加入碳酸钡代替碳酸锶, 加入 1000 毫克/升的碳酸钡(按电解质中铅离子计, 135 克碳酸钡/克 Pb, 即 142 摩尔钡/摩尔溶解的铅离子)。

对制得的电沉积铜箔，按照和实施例 1 相同的方式测定 Pb 细小颗粒的数目和铜箔的性质。

结果列于表 2。

5 **实施例 5**

按照与实施例 1 相同的方式制造电沉积铜箔，不同的是加入碳酸钙代替碳酸铈，加入 75 毫克/升的碳酸钙(按电解质中铅离子计，10 克碳酸钙/克 Pb，即 21 摩尔钙/摩尔溶解的铅离子)。

对制得的电沉积铜箔，按照和实施例 1 相同的方式测定 Pb 细小颗粒的数目和铜箔的性质。

10

结果也列于表 2。

表 2

	电解质				用于印刷线路板的铜箔				
	CaCO ₃	Pb ^{II} 浓度 (mg/L)	Sr ^{II} 浓度 (mg/L)	测出的 Pb 颗粒数目 (/500cm ²)	无光面轮廓			拉伸 强度 (kg/mm ²)	伸长 率 (%)
	BaCO ₃ 加入量 mg				Ra	Rma x	Rz		
实施例 4	1000	<0.2	<0.2	0	0.37	3.2	2.3	56.8	4.3
实施例 5	75	0.4	17.8	0	0.44	4.0	3.1	56.0	5.2

注 2)：除 Pb 操作后电解质中的浓度

由 表 2 可知，电解质中的 Cl 离子浓度控制在一定范围，电解质中含有作为杂质的铅离子，通过加入一定量的碳酸钡或碳酸钙，随后过滤，可有效降低电解质的铅离子浓度。

15

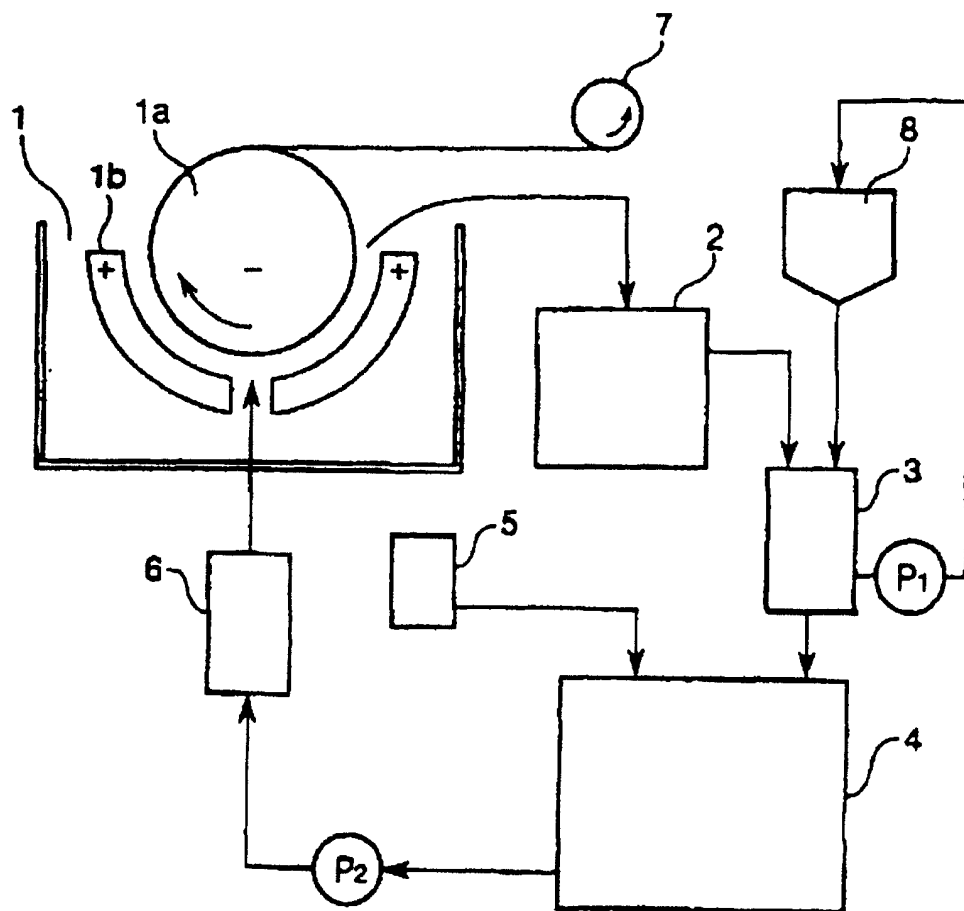


图 1