

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6
B6

本案已向：

日本 國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ，有 無主張優先權

1999年6月8日 特願平11-161644(主張優先權)

2000年4月14日 特願2000-113655(主張優先權)

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

[發明領域]

本發明有關一種電沉積銅箔之製造方法，藉由該方法製得的電沉積銅箔，使用該電沉積銅箔的貼銅積層板，及印刷電路板。詳而言之，本發明有關一種電沉積銅箔之製造方法，其包含移除電解液中的鉛(Pb)離子雜質，藉此防止 Pb 及/或 Pb 化合物(主要為鉛氧化物)細微顆粒(細微粉末)共沉積；及本發明有關一種藉由該方法製得的電沉積銅箔，其實質上不含 Pb 及/或 Pb 化合物；本發明進一步有關一種使用該電沉積銅箔製造的貼銅積層板，其在基板的至少一側積層上述電沉積銅箔；本發明更進一步有關一種使用上述電沉積銅箔製得之印刷電路板。

[發明背景]

在連續製造電沉積銅箔之方法，一般係以配置圓柱鼓(cylindrical drum)作為陰極，相反地，在溶解有銅材料(例如硫酸銅)的電解液中有一不溶解的陽極，進行電解作用，使銅電沉積在該圓柱鼓表面。

近年來，電子設備已小型化及精密化，因而電子設備用的印刷電路板上的電路寬度及電路間距已被減小，因此依據上述電路寬度及電路間距之減小，需要使用具有低表面粗度(外形)之薄電沉積銅箔。

電沉積銅箔之表面外形傾向於隨著電沉積銅箔厚度的減少而減小，而有各種方法可進一步地減小其表面外形。例如可藉調整電解液中的 Cl 離子(氯離子)濃度而控制電沉積銅箔的表面外形，特別是藉調整電解液中的 Cl 離子

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(2)

濃度至一定的範圍，可製得能夠形成細微間距的電路圖案之具有低表面外形的電沉積銅箔。

然而，使用低 Cl 離子濃度之電解液製造電沉積銅箔之方法中，當電解液中含有鉛(Pb)離子雜質時，似樹枝狀晶體的鉛細微顆粒會與銅共沉積。所共沉積的鉛細微顆粒直徑一般在 1 至 50 微米範圍，更通常為 5 至 30 微米。鉛細微顆粒經常沉積於電沉積銅箔表面附近。於該電沉積作用中，除了 Pb 細微顆粒外，Pb 化合物(例如鉛氧化物)亦會以細微顆粒形式共沉澱。

當電路寬度如以往之大寬度時，該類共沉積的鉛細微顆粒等會產生一些問題，因為隨著前述電路寬度之減小而使銅箔的厚度減少，而易產生銅箔電路不連續及斷裂之問題；又因為 Pb 細微顆粒無法藉傳統的蝕刻技術自銅箔移除，該 Pb 細微顆粒會造成使用銅箔的印刷電路板短路。

一般，為了賦予最終電路圖案(circuit pattern)或印刷電路板所需的性質，可對所電沉積的銅箔表面進行各種處理，例如該電沉積銅箔的表面可在有限的電流密度或超出範圍下被粗化，並進行各種不同的電鍍處理，例如鋅電鍍、錫電鍍、及鎳電鍍，而所形成的電鍍層表面可進行鉻酸鹽處理及矽烷偶合劑處理。

當對銅箔表面進行各種處理時，很難檢測到共沉積至銅箔的 Pb 細微顆粒。因此，在製造電路板之工業製程中，實際上無法辨識製得的電沉積銅箔中共沉積的 Pb 細微顆粒部分，及無法安排製程因此此部份實質上無法使用。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(3)

就此而論，於上述使用圓柱鼓之電沉積銅箔的製造方法中，通常使用鉛合金電極(陽極)實施。當使用鉛合金作為陽極時，可能發生鉛滲入電解液中，已知當鉛滲入而造成電解液中 Pb 離子濃度增加至一定範圍或超出該範圍時，該 Pb 離子會共沉積至銅箔(參考例如日本專利申請公報(未審查) Nos.平 6-146051 及平 6-146052)中。

該等公報揭示添加碳酸鋇鹽可有效地將含有鉛離子雜質的電解液中的鉛離子移除；詳而言之，其揭示，例如當鉛離子濃度相當高且含有鉛的電極可作為陽極時，含於電解液中的鉛離子可藉添加碳酸鋇鹽而除去，及過濾該電解液可非常高效率地移除所形成的鉛/鋇複合物。

然而，為了完成該共沉積的鉛/鋇複合物，電解液中的鉛離子濃度必須相當地高。因此，若施用不含有鉛的電極時，在製造電解液方法中，已混入電解液中的極低量鉛離子將很難藉上述添加鋇電解液及過濾沉澱而除去。

由上述明顯地看出，如本發明之在含有極低量鉛離子的電解液中，藉於圓柱鼓上沉積銅而製造電沉積銅箔的方法，並未建立任何可藉相當簡易的操作(例如過濾)有效地避免電沉積銅箔含有少量的鉛細微顆粒之技術。

[發明目的]

本發明提供一種方法，其以圓柱鼓作為陰極，可自含有硫酸銅溶解其中的電解液沈積銅箔中，可有效地避免鉛細微顆粒共沉積。

本發明亦提供一種實質上不含有任何 Pb 及/或 Pb 化合

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(4)

物細微顆粒的電沉積銅箔，其係使用圓柱鼓作為陰極，而從含有硫酸銅溶解其中的電解液中電沉積出該電沉積銅箔。

本發明進一步提供一種包含絕緣基板的貼銅積層板，其包含上述實質上不含有任何 Pb 及/或 Pb 化合物細微顆粒的電沉積銅箔，該銅箔係積層在該基板的表面；本發明並提供一種配置所需電路圖案的印刷電路板，該印刷電路板可由實質上不含有任何 Pb 及/或 Pb 化合物細微顆粒的電沉積銅箔製得。

[發明概要]

本發明一目的，係提供一種製造電沉積銅箔之方法，該銅箔係在溶有硫酸銅的電解液中被電沉積，其中該電解液含有少量的鉛(Pb)離子，該方法包括對電解液中之每莫耳鉛(Pb)離子，添加 10 至 150 莫耳量週期表 IIA 族金屬鹽類至電解液中，而該電解液中所含的鉛(Pb)離子與週期表 IIA 族金屬沉澱成不溶解的複合物；自電解液中移除不溶解的複合物；及在已移除鉛(Pb)離子的電解液中形成電沉積銅箔。

以上述方法製得之本發明電沉積銅箔，實質上不含有任何 Pb 及/或 Pb 化合物之細微顆粒。

因此，本發明另一個目的，係提供一種以電沉積銅箔製造方法製得的電沉積銅箔，該銅箔係自含有溶有硫酸銅的電解液中被電沉積，其中該電解液含有少量的鉛(Pb)離子，該方法包括對電解液中之每莫耳鉛(Pb)離子，添加 10

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(5)

至 150 莫耳量之週期表 IIA 族金屬鹽類至電解液中，使該電解液中的鉛(Pb)離子與週期表 IIA 族金屬沉澱成不溶解的複合物；自電解液中移除該不溶解的複合物；及於已移除鉛(Pb)離子的電解液中形成電沉積銅箔。

本發明之貼銅積層板包含絕緣基板，而上述之電沉積銅箔實質上不含有任何 Pb 及/或 Pb 化合物(主要為鉛氧化物)細微顆粒，且該電沉積銅箔係積層於該基板之至少一個表面上。

據此，本發明的另一個目的，係提供一種貼銅積層板，其包含絕緣基板及積層在其至少一個表面上的電沉積銅箔，該電沉積銅箔係由製造電沉積銅箔之方法所製造的，該銅箔可自溶有硫酸銅的電解液中被電沉積，其中該電解液含有少量的鉛(Pb)離子，該方法包括對電解液中之每莫耳鉛(Pb)離子，添加 10 至 150 莫耳量之週期表 IIA 族金屬鹽類至該電解液中，使該電解液中的鉛(Pb)離子與週期表 IIA 族金屬沉澱成不溶解的複合物；自電解液中移除該不溶解的複合物；及於已移除鉛(Pb)離子的電解液中形成電沉積銅箔。

更進一步者，本發明之印刷電路板係利用上述之貼銅積層板所製得，該貼銅積層板包括電沉積銅箔及絕緣基板，該電沉積銅箔實質上不含有任何 Pb 及/或 Pb 化合物(主要為鉛氧化物)細微顆粒，而該銅箔係積層於該基板之至少一個表面上，以形成所需之電路圖案。

因此，本發明之更進一步目的，係提供一種配置有所

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

繪

五、發明說明（⁶）

需電路圖案之印刷電路板，其製造方法係藉於包含絕緣基板及積層於該基板至少一個表面上之電沉積銅箔的貼銅積層板上，對該貼銅積層板上之電沉積銅箔進行蝕刻；而該電沉積銅箔由製造電沉積銅箔之方法所製造，該銅箔可自含有硫酸銅溶解於其中的電解液中被電沉積，其中該電解液含有少量的鉛(Pb)離子，該方法包括對電解液中之每莫耳鉛(Pb)離子，添加 10 至 150 莫耳量之週期表 IIA 族金屬鹽類至該電解液中，使該電解液中的鉛(Pb)離子與週期表 IIA 族金屬沉澱成不溶解的複合物；自電解液中移除該不溶解的複合物；及於已移除鉛(Pb)離子的電解液中形成電沉積銅箔。

本發明係以下述發現為基礎而完成，當電解液含有少量的鉛(Pb)離子時，相對於該電解液中鉛(Pb)離子添加特定量之週期表 IIA 族金屬鹽類至該電解液中，將導致該少量的鉛(Pb)離子與該添加的週期表 IIA 族金屬鹽類產生沉澱，而以習知分離技術(例如過濾方式)可以移除該沉澱物。

本發明製造電沉積銅箔方法使用的電解液，為了使銅箔之粗表面具有均勻表面粗度(外形)，較佳為其中含有之氯離子(Cl⁻)濃度係調整在 0.1 至 5.0 毫克/升之範圍。

[圖式簡單說明]

第 1 圖係本發明製造電沉積銅箔之方法流程的具體實施示意圖。

[發明詳細說明]

五、發明說明（⁸）

電解液除了含有銅離子外，亦含有極少量之鉛離子。

目前製造電沉積銅箔用的裝置已不再使用鉛合金陽極，因此鉛自陽極浸出而進入至電解液之情形不致發生。而根據先前廣泛使用之配設有鉛陽極之裝置中，於電沉積銅箔之製程中，從陽極浸出的鉛量並不多，又所製得的銅箔厚，因此鉛細微顆粒與銅在陰極鼓表面上共沉積之情形極少發生。再者，當使用鉛合金作為陽極時，浸出至電解液中的鉛可藉由添加碳酸鋁來移除。當使用含有鉛之電解液時，藉由添加碳酸鋁移除之鉛含量係高至某一程度，故於添加碳酸鋁後，鉛（Pb）離子可利用物理方法以相當高的效率移除鉛離子，例如過濾、離心、或傾析方法。然而，於目前多數未使用鉛合金作為陽極之裝置中，相較於先前之電解液，經溶解之鉛（Pb）離子的含量相當地低，因此，即使添加碳酸鋁至該含有極低量鉛（Pb）離子之電解液中而形成鉛/鋁複合物，該形成之複合物卻無法成長至某種程度大小，以有效地將鉛（Pb）離子移除。因此，目前之多數裝置中很難將鉛（Pb）離子自電解液中移除。更且，溶解於電解液中之極少量的鉛會以氧化物方式在陽極表面上沉積，而降低該陽極之使用壽命；而經沉積之鉛氧化物有時會自陽極分離，而以污染物方式混入銅箔成品中。

即使存在於電解液中之鉛為少量，該鉛仍會與銅在陰極鼓表面上沉積，而利用經此製造出的薄電沉積銅箔形成具有約 10 至 50 微米寬度之極微細電路的圖案。當少量的鉛溶解於電解液時，與銅共沉積之鉛細微顆粒的平均直徑

五、發明說明(10)

圖中，標示為 1b) 間，使鼓保持在預設定的距離，且在鼓陰極與陽極間施予足夠的電壓，藉此在鼓的表面上電沉積銅，連續地分開該具有預設定厚度的銅箔及在輓捲取器 7 的周圍捲繞。供給至兩電極間以消耗銅離子之電解液(本發明中可表示用過溶液)溢流出，並連續回流至用過溶液槽 2 中，該用過溶液自用過溶液槽 2 中饋入溶解循環槽 3 中。在溶解循環槽 3 中的溶液再饋入已導入銅原料的溶解塔 8 中。該溶液與塔 8 中的銅原料接觸以溶解銅，接著回流至溶解循環槽 3 中。銅離子的供給可藉溶解循環槽 3 與溶解塔 8 間的用過溶液之循環而達成。在銅溶解後，電解液饋入供給溶液貯存槽 4 中，在供給溶液貯存槽 4 中自添加劑槽 5 裝配導管，該添加劑槽 5 設計成可同時或分別地將週期表 IIA 族金屬鹽類、含 Cl 離子之化合物及選擇性的其他添加劑(於後敘述)置入該供給溶液貯存槽 4 中。

在加入週期表 IIA 族金屬鹽類之後，在溶液中釋出的固體物質(沉澱)可藉過濾器 6 移除，並將已過濾的溶液以電解液供給溶液形式再饋入電成型電池中。

藉本發明製造方法製得的電沉積銅箔，具有光亮的(光澤的)陰極鼓側表面及無光澤的(粗糙的)電沉積側表面。

用於本發明所述及的週期表 IIA 族之金屬為例如 Be、Mg、Ca、Sr、Ba 及 Ra。於本發明中，該週期表 IIA 族金屬可單獨或以組合形式使用，在該等週期表 IIA 族金屬中，本發明以使用 Ca、Sr 及 Ba 為最佳，本發明中該等週期表 IIA 族金屬一般以碳酸鹽形式使用。因此，在週期表

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (11)

IIA 族金屬鹽中，碳酸鈣(CaCO_3)、碳酸鋇(SrCO_3)及碳酸鋇(BaCO_3)已述及可作為本發明之較佳的實施例，該等週期表 IIA 族金屬之碳酸鹽類可單獨地或以組合形式使用。碳酸鋁及碳酸鎂雖然可與鉛(Pb)離子形成複合物，在電解液中仍具有比碳酸鈣、碳酸鋇或碳酸鋇較高的溶解度，因此當使用碳酸鋁及碳酸鎂時，鋁離子及鎂離子以顯著的濃度含於電解液中，該些離子的存在並不適合於銅的電沉積作用。另外，鐳為昂貴金屬，因此在工業上移除鉛(Pb)離子方面之利用性低。

本發明中，對電解液中之每莫耳鉛(Pb)離子，添加 10 至 150 莫耳量之週期表 IIA 族金屬鹽類至電解液中，以含於電解液中之每莫耳鉛(Pb)離子添加 20 至 120 莫耳之週期表 IIA 族金屬鹽類至電解液中為最佳。當週期表 IIA 族金屬鹽類依據上述相對於電解液中鉛(Pb)離子之含量添加至電解液中時，溶解於電解液中的鉛(Pb)離子與週期表 IIA 族金屬反應，藉此形成不溶解的複合物物質及沉澱。而藉調整電解液中的 Cl 離子濃度於上述特定的範圍，可使所形成之不溶複合物生長至可利用例如過濾之物理分離方式分離之大小。

以下將詳細說明本發明之一具體實施，其係使用碳酸鋇(SrCO_3)作為週期表 IIA 族金屬之添加鹽。本發明方法中，作為週期表 IIA 族金屬鹽之碳酸鋇(SrCO_3)，添加量一般為 8 至 100 克/克 Pb，以 10 至 70 克/克 Pb 為較佳。藉添加上述量的碳酸鋇可有效地移除含於電解液中的鉛(Pb)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (12)

離子。即，當碳酸鋇量低於 8 克/克 Pb (Pb 離子)時，無法有效移除鉛 (Pb)離子；另一方面，若碳酸鋇加量高於 100 克/克 Pb 時，無法進一步提高 Pb 離子移除效果。

當使用碳酸鈣 (CaCO_3)時，其量通常為 3 至 30 克/克 Pb，以 5 至 25 克/克 Pb 為較佳。該含於電解液中的鉛 (Pb)離子藉添加上述量之碳酸鈣可有效地移除。另外，當使用碳酸鋇 (BaCO_3)時，其量範圍通常為 30 至 150 克/克 Pb，以 35 至 120 克/克 Pb 為較佳。

當添加鋇鹽時，以調整電解液中的 Cl 離子濃度在 0.1 至 5.0 毫克/升範圍為較佳，又以 0.5 至 3.5 毫克/升為更佳。當氯離子濃度在 0.1 至 5.0 毫克範圍時，可有效地移除含於電解液中的鉛離子。對含於電解液中之每克鉛離子施以上述量之週期表 IIA 族金屬鹽類，該含於電解液中的鉛離子可形成不溶解的複合物並沉澱出。又，控制電解液中的氯離子濃度於上述範圍，該已形成的不溶解的複合物質可生長至，可以例如過濾之物理操作方式有效分離之程度。而假設在氯濃度為 0.1 至 5.0 毫克/升的條件下，將週期表 IIA 族金屬 (包括鋇)鹽類加至含有硫酸銅的電解液中時，以雜質形式含於電解液中的鉛離子主要與含有硫酸之酸性電解液中的週期表 IIA 族金屬反應，以形成及產生鉛/IIA 族金屬複合物質，且之後所產生的物質生長至可在含有硫酸的酸性電解液 (含有上述氯離子含量)中沉澱出的顆粒。就此而論，日本專利公報 (未審查)Nos. 6(1994)-146051 及 6(1994)-146052 中教示，當碳酸鋇以低濃度量加入含有鉛

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (13)

的電解液時，僅形成硫酸鉛細微絮凝物，而因為它的細微程度將無法完全地被移除；相反地，本發明人已發現當氯離子濃度調整至上述特定的範圍時，週期表 IIA 族金屬鹽類加至其中氯離子濃度已調至上述特定的範圍(每 Pb 離子)之電解液中，如本發明方法所用般，溶解於電解液中之極少量 Pb 離子變成鉛/IIA 族金屬複合物質，並生長成至可過濾的沉澱物，藉移除該沉澱物可以顯著有效率地移除電解液中的 Pb 離子。

在添加鋇或鈣鹽之情況下，氯離子濃度可調整至 0.1 至 5.0 毫克/升之範圍，以 0.5 至 3.5 毫克/升為較佳。藉調整氯離子濃度於上述之範圍，將鉛離子以不溶解的複合物質形式移除變得更容易。

又，將氯離子濃度調整至上述範圍，可使最終的電沉積銅箔具有高的抗張強度及優異的延伸性。

又，儲存於供給溶液貯存槽 4 及饋入電成型電池 1 之電解液中的銅濃度(銅離子濃度)通常調整於 30 至 100 克/升之範圍，以 50 至 90 克/升為較佳，及該電解液的硫酸(H_2SO_4)濃度通常調整於 50 至 300 克/升，以 100 至 250 克/升為較佳。

在含有上述範圍之硫酸銅的電解液中，鉛成分以雜質溶解(主要地為鉛(Pb)離子)為 1 至 50 毫克/升，較常為 5 至 30 毫克/升。本發明之方法可有效地以不溶解的化合物分離含於上述組成之少量鉛離子雜質。許多情形下，所含之雜質鉛成分經常為銅原料(如銅屑材料)中所含之雜質。然

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (14)

而，即使使用硫酸銅作為銅原料時，鉛離子亦可含於其中。再者，在電池及槽的內襯、管等的鉛所形成的部件中，雖然近來裝置已極少有此現象，但在該些部件會發生鉛成分滲出之情形。

由電解液中移除該少量的鉛(Pb)離子，可藉將少量之經溶解的鉛離子以鉛與週期表 IIA 族金屬之複合物質形式沉澱出及藉物理分離裝置(例如過濾器，如第 1 圖中的 6 所示)將該複合物質分離而達成。將其已移除複合物質的電解液饋入電成型電池 1 中。除了過濾器 6 外，可使用離心機作為物理分離裝置。特別適合的過濾器 6 之實例包括膜過濾器、過濾筒及預塗過濾器。

藉添加上述週期表 IIA 族金屬鹽類，通常可將溶解於電解液中的鉛(Pb)量減至 1.0 毫克/升或以下，以減至 0.5 毫克/升或以下為較佳。

於藉過濾器 6 分離鉛/IIA 族金屬之複合物沉澱物及在泵 P2 施壓下將最終的電解液饋入電成型電池 1 中時，經過過濾器 6 之電解液輸送至電成型電池 1 係藉使用泵 P2 自供給溶液貯存槽 4 將電解液饋入而達成。較好電解液導入該電成型電池 1 之方式，係使其經由電池之較低端部分而進入電成型電池 1 及通過配置於電成型電池 1 之陰極鼓 1a 與陽極電極 1b 間的間隙。

實質上不含有任何鉛細微顆粒之電沉積銅箔可藉通過陰極鼓電極 1a 與沈積作用之陽極電極 1b 間的間隙將電解液送入電鍍浴 1 中，該陽極電極 1b 具有實質上對應於陰

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明（¹⁵）

極鼓電極 1a 的曲率，並在電解液溫度調整於 30 至 80°C 範圍及陰極鼓電極 1a 與陽極 1b 間的電流設定於 8 至 100 A/dm² 之條件下，在陰極鼓電極 1a 的表面上連續地電沉積銅。

用於本發明方法的電解液如前述，為含有硫酸銅溶解其中的溶液，其 Cl 離子濃度調整在 0.1 至 5.0 毫克/升及含有作為雜質的鉛 (Pb) 離子。另外，該電解液可選擇性含有習用添加劑。該類添加劑實例包括膠、明膠、葡萄糖、硫脲、甘氨酸、聚乙二醇、三乙醇胺、及胼。該等添加劑可以單獨或組合使用，例如可以膠或明膠作為主要的添加劑，再與其它添加劑（例如葡萄糖、硫脲、甘氨酸、聚乙二醇、三乙醇胺及胼等）組合。

當週期表 IIA 族金屬碳酸鹽（例如碳酸鈣、碳酸鋇或碳酸鋇）加入電解液中時，部分金屬形成硫酸鹽而使電解液中的游離硫酸濃度降低，此時可藉進一步添加硫酸、硫酸銅等調整電解液的組成。

當在陰極鼓 1a 上施以電壓時，藉轉動浸入含有上述成分及已自其中移除鉛 (Pb) 離子之電解液中的陰極鼓 1a，可連續地製得電沉積銅箔。

在陰極鼓 1a 表面上形成的電沉積銅箔捲繞在輥捲取器 7 上（如第 1 圖所示），所製得的電沉積銅箔之平均厚度通常在 8 至 150 微米範圍。所獲得的電沉積銅箔實質上無鉛細微顆粒共沉積，其乃因在沉積銅之前，雜質的鉛 (Pb) 離子已自電解液中移除。

五、發明說明(16)

藉本發明方法製得的電沉積銅箔實質上無鉛細微顆粒共沉積，因此該電沉積銅箔適合作為優異印刷電路板製造用的銅箔。

亦即，藉由在絕緣基板之至少一側積層由上述方式製得的電沉積銅箔可製得貼銅積層板。另外，所獲得的貼銅積層板經曝露及光阻劑顯影形成所需要的圖案，並蝕刻以光阻劑遮蔽之貼銅積層板上的電沉積銅箔，可製得印刷電路板。更且，依上述相同之方式，在形成電路圖案時藉結合一層接著另一層排列之製得的印刷電路板，以製得多層式積層印刷電路板。

在使用所製得的電沉積銅箔之前，若需要較好在電沉積銅箔的表面粗糙側(粗糙面，完成銅電沉積之面)上形成一層微粒銅電沉積物。用以形成該顆粒銅電沉積層之處理係指“結核作用(nodulation)”或“粗化處理”。

結核作用為包含配置電沉積銅箔之處理，以使表面粗糙側(粗糙面)面向陽極，並於含有銅離子之電鍍溶液中在表面粗糙側沉積銅。此結核作用通常可依序進行燃燒電鍍、密封(覆蓋)電鍍、及金屬鬚電鍍之處理。

該燃燒電鍍處理，例如包含配置上述方式製得的電沉積銅箔，以使表面粗糙側面向陽極，及在下列條件下，於該表面粗糙側電鍍銅：

溶液之銅濃度：5 至 30 克/升，

溶液中硫酸濃度：50 至 150 克/升，

溶液溫度：20 至 30 °C，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(17)

電流密度：20 至 40 A/dm²，及

電鍍時間：5 至 15 秒。

於上述條件下電沉積銅箔之表面粗糙側的電鍍處理結果，在該表面粗糙側(粗糙面)上會形成所謂“焦沉積物”之似樹枝的銅電沉積物。

將已施以燃燒電鍍處理之表面粗糙側進行密封電鍍處理。該密封電鍍處理，例如包含在下列條件下，對具有已施以上述燃燒電鍍處理之電沉積銅的表面粗糙側進一步電鍍銅：

溶液之銅濃度：40 至 80 克/升，

溶液中硫酸濃度：50 至 150 克/升，

溶液溫度：45 至 55℃

電流密度：20 至 40 A/dm²，及

電鍍時間：5 至 15 秒。

於上述條件下，對已施以密封電鍍處理的表面粗糙側之表面進一步地進行金屬鬚電鍍處理，該金屬鬚電鍍處理，例如包含在下列條件下，於已施以上述密封電鍍處理之表面粗糙側進一步地電鍍銅：

溶液之銅濃度：5 至 30 克/升，

溶液中硫酸濃度：30 至 60 克/升，

溶液溫度：20 至 30℃

電流密度：10 至 40 A/dm²，及

電鍍時間：5 至 15 秒。

在上述條件下，對已施以密封電鍍處理之表面粗糙側

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (18)

進行金屬鬚電鍍處理的結果，該似鬚晶的銅於覆蓋電鍍層(銅的塗覆層)上形成。

該所結核作用或粗化處理的電沉積銅箔，較好接著進行鈍化處理。

本發明中施以鈍化處理並不無限制，例如亦可使用如鋅電鍍或錫電鍍進行鈍化電鍍處理，該鈍化電鍍處理(例如鋅電鍍)使用由硫酸鋅、焦磷酸鋅等物溶解製得的電解液。

於鈍化電鍍處理後，已施以鈍化電鍍處理的表面較好以鉻酸鹽處理，該鉻酸鹽處理通常為將已施以鈍化電鍍的電沉積銅箔浸入含有 0.2 至 5 克/升的鉻酸酐之溶液中，其 pH 值調整為 9 至 13；在電流密度為 0.1 至 3 A/dm² 條件下處理電沉積銅箔的表面粗糙側，處理時間通常為約 1 至 8 秒。

於鉻酸鹽處理後，電沉積銅箔的表面較佳為以矽烷偶合劑處理。

於矽烷偶合劑處理中，通常使用由例如環氧基烷氧基矽烷、氨基烷氧基矽烷、甲基丙烯氧基矽烷及巰基烷氧基矽烷之任何矽烷偶合劑，該等矽烷偶合劑可以單獨或組合使用。以矽原子表示，施於該電沉積銅箔表面上的矽烷偶合劑量為 0.15 至 30 mg/m²，以 0.3 至 25 mg/m² 為較佳。

已施以上述之結核作用或粗化處理、鈍化、電鍍、鉻酸鹽處理及矽烷偶合劑處理之電沉積銅箔特別適合用於作為形成電子電路用的銅箔。

貼銅積層板及印刷電路板

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明（¹⁹）

在絕緣基板之至少一個表面上，使用絕緣性黏著劑或不使用黏著劑，藉熱壓積層上述方法所獲得的電沉積銅箔而製得貼銅積層板。

一般用於電子設備之樹脂基板可使用作為貼銅積層板之絕緣基板，例如可使用紙/酚型基板、紙/環氧樹脂基板、玻璃/環氧樹脂基板、及玻璃/聚醯亞胺基板。

所獲得的貼銅積層板之銅箔表面上先施以例如光阻劑，隨後曝光及使光阻劑顯像，藉此形成所需之蝕刻阻劑圖案，及隨後使用所形成的圖案作為光罩，蝕刻該電沉積銅箔，該絕緣積板的表面與由蝕刻銅箔造成的電路圖案疊層，而製得印刷電路板。

所獲得包含表面與蝕刻銅箔造成的電路圖案疊層之絕緣基板的印刷電路板可進一步地經絕緣層與電沉積銅箔積層，及該電沉積銅箔可利用相同方式蝕刻，藉此形成電路圖案。再者，經絕緣層與電沉積銅箔的積層及形成電路圖案程序可重複地進行，因此可獲得多層印刷電路板。

[本發明效果]

本發明製造電沉積銅箔之方法，使用含有少量雜質的鉛(Pb)離子之硫酸銅電解液。本發明將特定量之週期表 IIA 族金屬鹽類(例如碳酸鈣、碳酸鋇或碳酸鋇)加入該電解液中，藉此造成雜質的鉛(Pb)離子以鉛/IIA 族金屬複合物沉澱出，其生長成可過濾的微粒及被分離。

因此，在不需要改變電沉積條件下，使用習用製造裝置可移除鉛(Pb)離子，而由本發明方法製造的電沉積銅箔

五、發明說明（²⁰）

實質上不含任何 Pb 細微顆粒（包括鉛氧化物）。

含於電解液中的氯離子濃度調整於 0.1 至 5.0 毫克/升，以使最終的電沉積銅箔之粗表面具有均勻的表面粗度（外形）。又，當使用氯離子濃度調整於 0.1 至 5.0 毫克/升之電解液時，鉛離子可以不溶解的複合物質形式有效地分離，而使電沉積銅箔具有高的抗張強度及優異的延伸性。

本發明中，因為可移除電解液中所含之極少量鉛，而不會有鉛以氧化物形式沉積於陽極上，因此可防止鉛氧化物自陽極分離而包含於銅箔中，又該陽極的使用壽命可延長。

所獲得的電沉積銅箔實質上沒有 Pb 細微顆粒共沉積，因此具有電安定性及高度可用以形成細間距電路用的銅箔。亦即，可製造貼銅積層板，例如配置有細間距電路之印刷電路板，可藉由本發明方法獲得的電沉積銅箔積層於絕緣基板之至少一側上而獲得。

利用上述電沈積銅箔作為印刷電路板用之銅箔，易於在於印刷電路板製法形成例如間距為 100 微米或以下、及線寬為 50 微米或以下之細間距電路，更且，本發明之電沉積銅箔實質上不含有任何 Pb 細微顆粒，因此可避免 Pb 細微顆粒取代於電路更細的線部分的銅而造成電性質變化問題，及可避免在細線部分由 Pb 細微顆粒或短路造成的細線斷裂之問題。因此，本發明之電沉積銅箔可製造比習用的電沉積銅箔可信度更高之電路圖案之印刷電路板。

[實例]

裝

訂

五、發明說明 (21)

本發明現將參考下列實例更詳細地說明，但並不限制本發明之範圍。

實例 1

電沉積銅箔之製造

製備含有濃度分別為 80 克/升及 250 克/升之銅離子及硫酸的電解液，該電解液的 Cl 離子濃度控制在 3.0 毫克/升。準確分析結果，發現電解液中含有 7.4 毫克/升的鉛(Pb)離子(在銅屑材料等中被歸類為污染物)。

與作為雜質之鉛(Pb)離子含量一致，將 500 毫克/升碳酸鋇(68 克碳酸鋇/克 Pb，以電解液之鉛(Pb)離子表示，亦即每莫耳溶解的鉛(Pb)離子為 95 莫耳鋇)加入電解液中。慢慢攪拌電解液，藉此形成鉛/鋇複合物，及使該鉛/鋇複合物沉澱，將該沉澱物濾除，結果於電解液中的鉛(Pb)離子濃度變成不超過 0.2 毫克/升。

將其中已移除鉛(Pb)離子的電解液連續地饋入電成型電池 1 中，於電流密度 50 A/dm² 下，在陰極板的表面沉積銅，因此，連續製得 35 微米公稱厚度之電沉積銅箔。

經檢測的 Pb 細微顆粒數目

製得 10 cm x 10 cm 大小的電沉積銅箔樣品，浸入含有 100 克/升過硫酸銨的化學拋光溶液中，藉此溶解該銅箔，在銅箔溶解完全後，經由 0.2 微米孔的膜過濾器將該化學拋光溶液過濾，殘留於過濾器上的 Pb 細微顆粒之數目經由光學顯微鏡計數。

依上述操作程序，進行五個樣品之檢測，以每 500 cm²

五、發明說明 (22)

之 Pb 細微顆粒之數目測定 Pb 顆粒數目的總和。

另外，檢測所獲得的電沉積銅箔的性質(表面外形、抗張強度及延伸性)。

其結果如表 1 所記述。

實例 2

與實例 1 相同之方式製造電沉積銅箔，除了加入電解液的碳酸鋁濃度為 200 毫克/升(27 克碳酸鋁/克 Pb，以電解液之鉛(Pb)離子表示，亦即每莫耳溶解的鉛(Pb)離子為 38 莫耳鋁)。

有關所獲得的電沉積銅箔，與實例 1 相同的方式檢測 Pb 細微顆粒數目及該銅箔的性質。

結果亦如表 1 所記述。

實例 3

與實例 1 相同之方式製造電沉積銅箔，除了加入電解液的碳酸鋁濃度為 100 毫克/升(14 克碳酸鋁/克 Pb，以電解液之鉛(Pb)離子表示，亦即每莫耳溶解的鉛(Pb)離子為 19 莫耳鋁)。

關於所獲得的電沉積銅箔，與實例 1 相同的方式檢測 Pb 細微顆粒數目及該銅箔的性質。

其結果亦如表 1 所記述。

比較例 1

與實例 1 相同之方式製造電沉積銅箔，除了加入電解液的碳酸鋁濃度為 50 毫克/升(7 克碳酸鋁/克 Pb，以電解液之鉛(Pb)離子表示，亦即每莫耳溶解的鉛(Pb)離子為 9.5

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(23)

莫耳鋇)。

關於所獲得的電沉積銅箔，與實例 1 相同的方式檢測 Pb 細微顆粒數目及該銅箔的性質。

結果亦如表 1 所記述。

比較例 2

與實例 1 相同之方式製造電沉積銅箔，但不添加任何的碳酸鋇。

關於所獲得的電沉積銅箔，與實例 1 相同的方式檢測 Pb 細微顆粒數目及該銅箔的性質。

結果亦如表 1 所記述。

表 1

	電解液				印刷電路板用銅箔				
	SrCO ₃ 添加 量	Pb ¹⁾ 的濃度 (mg/L)	Sr ¹⁾ 的濃度 (mg/L)	測得的 Pb 顆粒 數目 (/500cm ²)	表面粗糙側外形			抗張強度 (kg/mm ²)	延伸 性 (%)
					Ra	Rmax	Rz		
實例 1	500mg	<0.2	14.8	0	0.61	6.3	4.1	61.4	3.8
實例 2	200mg	0.4	15.0	0	0.56	5.6	3.7	60.2	4.0
實例 3	100mg	1.0	14.6	0	0.45	4.2	2.9	57.1	5.6
比較例 1	50mg	3.8	10.2	4	0.51	5.4	3.6	58.0	4.0
比較例 2	0	7.4	0.6	73	0.42	3.3	2.8	57.3	5.2

註 1)：移除操作後，電解液中的 Pb 濃度

由表 1 顯示，為了能形成均一的電沉積銅箔(其能夠形成細間距電路圖案)，電解液中的 Cl 離子濃度控制在特定的範圍，少量經混合的鉛(Pb)離子可以鉛/鋇複合物形式沉積，並藉添加特定量的碳酸鋇將其移除；不論添加碳酸鋇，可藉控制 Cl 離子濃度而製造符合細間距要求之優異性能

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (24)

的電沉積銅箔。

實例 4

與實例 1 相同之方式製造電沉積銅箔，但不同碳酸鋇而加入碳酸鋇，碳酸鋇之添加量為 1000 毫克/升(135 克碳酸鋇/克 Pb，以電解液之鉛(Pb)離子表示，亦即每莫耳溶解的鉛(Pb)離子為 142 莫耳鋇)。

關於所獲得的電沉積銅箔，與實例 1 相同的方式檢測 Pb 細微顆粒數目及該銅箔的性質。

結果如表 2 所記述。

實例 5

與實例 1 相同之方式製造電沉積銅箔，但不同碳酸鋇而加入碳酸鈣，碳酸鈣之添加量為 75 毫克/升(10 克碳酸鈣/克 Pb，以電解液之鉛(Pb)離子表示，亦即每莫耳溶解的鉛(Pb)離子為 21 莫耳鈣)。

關於所獲得的電沉積銅箔，與實例 1 相同的方式檢測 Pb 細微顆粒數目及該銅箔的性質。

結果亦如表 2 所記述。

表 2

	電解液				印刷電路板用銅箔				
	CaCO ₃ BaCO ₃ 添加量	Pb ²⁺ 的濃度 (mg/L)	Ca ²⁺ 的濃度, Ba ²⁺ 的濃度 (mg/L)	測得 Pb 顆粒 數目 (/500cm ²)	表面粗糙側外形			抗張強度 (kg/mm ²)	延伸 性 (%)
					Ra	Rmax	Rz		
實例 4	1000mg	<0.2	<0.2	0	0.37	3.2	2.3	56.8	4.3
實例 5	75mg	0.4	17.8	0	0.44	4.0	3.1	56.0	5.2

註 1)：移除操作後，電解液中的 Pb 濃度

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (25)

由表 2 顯示，Cl 離子濃度控制在特定的範圍且含有作為雜質的鉛(Pb)離子之電解液，可藉添加特定含量的碳酸鋇或碳酸鈣，並經過濾有效地降低電解液中的鉛(Pb)離子濃度。

[元件符號之說明]

1	電成型電池	1a	陰極鼓
1b	陽極	2	用過溶液槽
3	銅溶解循環槽	4	供給溶液貯存槽
5	添加劑槽	6	過濾器
7	輓捲取器	8	銅溶解塔
P1	溶解循環泵	P2	溶液供給泵

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

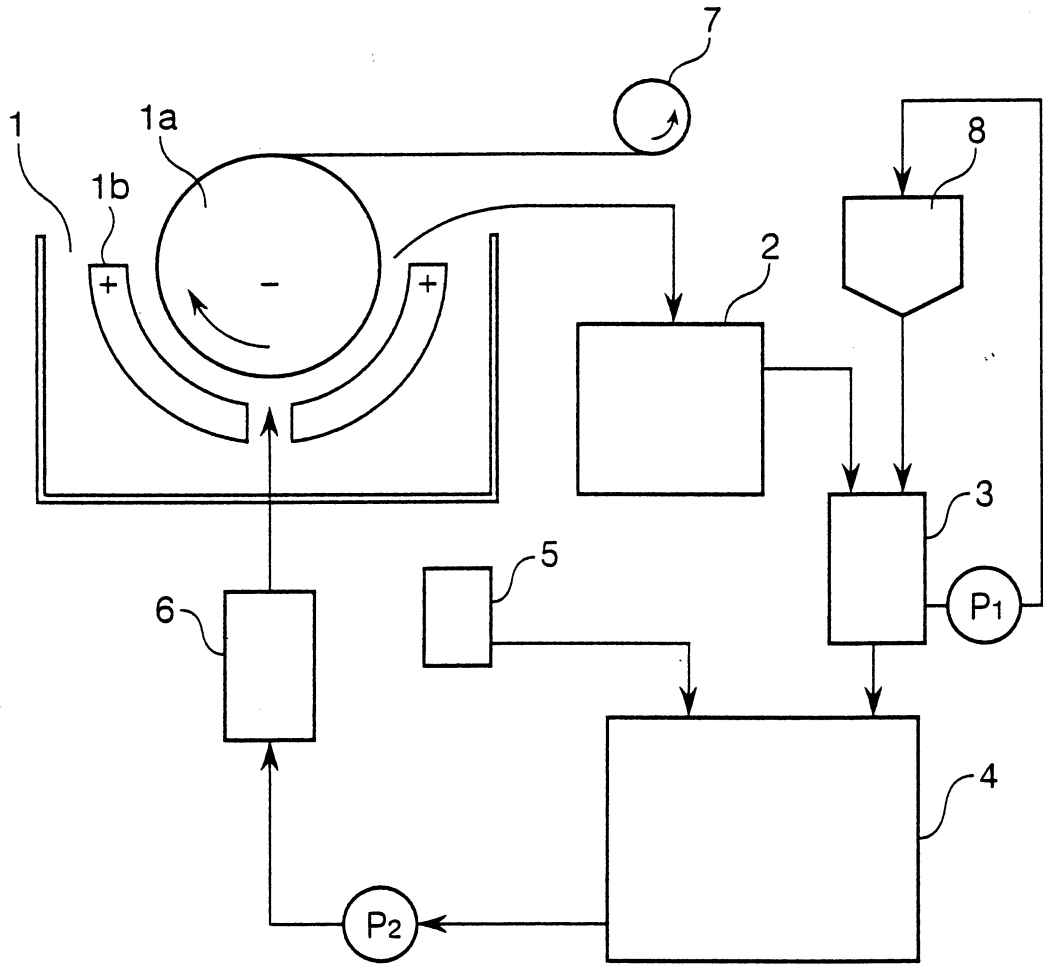
編

四、中文發明摘要（發明之名稱：)

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

英文發明摘要（發明之名稱：)

it from the electrolyte and forming an electrodeposited
copper foil in the electrolyte having the lead (Pb)
ions removed therefrom.



第 1 圖

89年12月2日 修正

申請日期	89.06.07	A4 C4
案號	89111033	
類別	C25D3/38, C25D4/12, C25D1/04, H05K 3/02	

(以上各欄由本局填註)

發明型 專利說明書

一、發明名稱	中文	電沉積銅箔之製造方法
	英文	MANUFACTURING METHOD OF ELECTRODEPOSITED COPPER FOIL
二、發明人	姓名	1. 今田宣之 2. 平澤裕 3. 原保次 4. 松下直哉
	國籍	日本國
三、申請人	住、居所	1. 日本國埼玉縣蓮田市蓮田 417 2. 日本國埼玉縣桶川市上日出谷 923-40 3. 日本國埼玉縣大宮市深作 4328-1 4. 日本國埼玉縣浦和市北浦和 3丁目 16番 7號 北浦和大木野公寓 301
	姓名 (名稱)	三井金屬鑛業股份有限公司
三、申請人	國籍	日本國
	住、居所 (事務所)	日本國東京都品川區大崎 1丁目 11番 1號
三、申請人	代表人姓名	宮村真平

裝

訂

線

五、發明說明(7)

製造電沉積銅箔之方法及電沉積銅箔

本發明之製造電沉積銅箔之方法如第 1 圖所示，使用之裝置包括電成型電池 1，其填充有含有硫酸銅溶解於其中的電解液，其中陰極鼓 1a 之表面一般以鈦或鈦合金製成，其係浸於電解液中並可旋轉。再參見第 1 圖，本發明所使用之製造電沉積銅箔之方法，一般配設有電成型電池 1、用過溶液槽 2、銅溶解循環槽 3、供給溶液貯存槽 4、添加劑槽 5、過濾器 6、輥捲取器 7、銅溶解塔 8、溶解循環泵 P1、以及溶液供給泵 P2。

饋入電成型電池 1 之電解液之製備，係將銅原料饋入銅溶解塔 8 中，將銅原料溶解於自用過溶液槽 2 回流至銅溶解塔 8 之用過溶液中。本文所使用之用過溶液係為自電成型電池 1 溢流出之電解液，將該溢流出之電解液回收至用過溶液槽 2，再輸送至銅溶解循環槽 3 內。

例如，銅電線、銅屑材料或硫酸銅可作為本發明所使用的銅原料，而在該銅原料仍含有少量的鉛。饋入作為電沉積銅箔原料之銅材料如上所述係溶解於該用過溶液中，並調整銅溶解循環槽 3 內溶液之銅濃度，以構成電解液。

做為電解液之硫酸銅溶液與硫酸係由該銅原料製備時，含於銅原料中的少量鉛亦於該電解液中溶解而成硫酸鉛。亦即，因自銅溶解塔 8 饋入的銅原料中含有極少量的鉛，藉溶解用過溶液中的銅原料所製備的硫酸銅電解液，將伴隨著在銅溶解循環槽 3 內之極少量鉛的溶解作用，結果鉛混入電解液中。因此，於銅溶解循環槽 3 中所製備之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明(9)

為 20 至 50 微米寬度。於此情形下，利用電沉積銅箔形成之電路圖案之間距可小到 30 至 100 微米，而由該電沉積銅箔提供之電路圖案可部份由鉛細微顆粒所取代。而最終的電路圖案產生的問題為所形成的電路圖案將無法展現出需要之特性。

為移除經溶解於電解液中之少量鉛，可利用例如電的方法，包括將微電流通過該電解液以選擇性地移除鉛(Pb)離子。此種方法近來已廣泛使用於將含於電解液內的極少量鉛(Pb)離子移除。

本發明人發現添加週期表 IIA 族金屬鹽類可有效地移除溶解於電解液中之少量鉛(Pb)離子，此種方法完全不同於前述之利用電化學方法移除少量鉛(Pb)離子之方式。

亦即，藉控制添加至電解液中之週期表 IIA 族金屬鹽類含量，由鉛與週期表 IIA 族金屬所形成之複合物可利用物理方法移除，例如過濾及離心方式。

因此，於電解液進入電成型電池 1 之前，該鉛/IIA 族金屬複合物之移除效果，將造成引進電成型電池 1 之電解液中實質上不含有鉛(Pb)離子，而可有效地避免鉛細微顆粒在陰極鼓表面上共沉積。

依據本發明之製造電沉積銅箔之方法，將參考下列第 1 圖詳細地說明。

於第 1 圖的製造裝置中，含有硫酸銅的電解液流至圓柱鼓陰極(第 1 圖中，標示為 1a)與沿著鼓設置的陽極(第 1

裝

訂

線

四、中文發明摘要（發明之名稱：

電沉積銅箔之製造方法

本發明提供一種用以製造電沉積銅箔之方法，其包含從溶有硫酸銅的電解液中電沉積銅箔，其中該電解液含有少量的鉛(Pb)離子，其包含對電解液中每莫耳鉛(Pb)離子，添加 10 至 150 莫耳量之週期表 IIA 族金屬鹽類至電解液中，使電解液中所含的鉛(Pb)離子與週期表 IIA 族金屬反應，藉此形成不溶解的複合物而沉澱出，隨後將該不溶解的複合物自電解液中移除，在已移除鉛(Pb)離子的電解液中形成電沉積銅箔。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

英文發明摘要（發明之名稱：

MANUFACTURING METHOD OF ELECTRODEPOSITED
COPPER FOIL

A process for producing an electrodeposited copper foil, comprising electrodepositing a copper foil from an electrolyte containing copper sulfate dissolved therein, in which said electrolyte contains a small amount of lead (Pb) ions, which comprises adding a salt of a metal of Group IIA of the periodic table to the electrolyte in an amount of 10 to 150 mol per mol of lead (Pb) ions contained in the electrolyte so that the lead (Pb) ions contained in the electrolyte react with the metal of Group IIA of the periodic table to thereby form an insoluble composite substance to precipitate, said insoluble composite substance followed by removing

訂

第 89111033 號專利申請案

申請專利範圍 ~~劃線本~~

(93 年 12 月 02 日)

1. 一種電沉積銅箔之製造方法，包含自含有硫酸銅溶解其
中的電解液中電沉積銅箔，其中該電解液含有氯離子，
其濃度為 0.1 至 5.0 毫克/升，以及少量的鉛(Pb)離子，
該方法包括對電解液中之每莫耳鉛(Pb)離子，添加 10
至 150 莫耳量之週期表 IIA 族金屬碳酸鹽類至電解液
中，因此電解液中的鉛(Pb)離子與該碳酸鹽反應，藉此
形成不溶解的複合物而沉澱出；隨後將該不溶解的複合
物自電解液中移除；及自己移除鉛(Pb)離子的電解液中
形成電沉積銅箔。
2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中週期表 IIA 族金屬
碳酸鹽類係選自包含鋇、鋇、鈣之組群的金屬碳酸鹽之
至少一種。
3. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該週期表 IIA 族金
屬碳酸鹽類為碳酸鋇。
4. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該週期表 IIA 族金
屬碳酸鹽類為碳酸鈣及/或碳酸鋇。
5. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該週期表 IIA 族金
屬碳酸鹽類加入電解液中，因而電解液中的鉛(Pb)離子
殘留量不大於 1.0 毫克/升。