



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102233699 B

(45) 授权公告日 2013. 10. 16

(21) 申请号 201010169850. 6

CN 101466875 A, 2009. 06. 24,

(22) 申请日 2010. 04. 29

CN 101476138 A, 2009. 07. 08,

(73) 专利权人 南亚塑胶工业股份有限公司
地址 中国台湾台北市

审查员 孙淑美

(72) 发明人 邹明仁 林雅玫

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任
公司 11021

代理人 周长兴

(51) Int. Cl.

B32B 15/01 (2006. 01)

C25D 3/56 (2006. 01)

C25D 3/38 (2006. 01)

H05K 1/02 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101374388 A, 2009. 02. 25,

US 2002/0090497 A1, 2002. 07. 11,

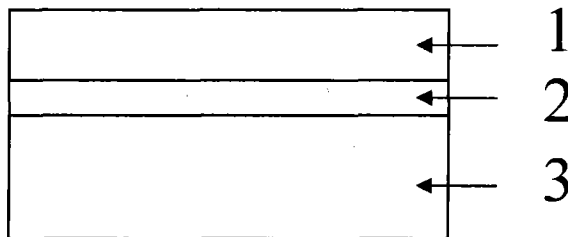
权利要求书1页 说明书8页 附图1页

(54) 发明名称

以超低棱线铜箔为载体的极薄铜箔及其制造方法

(57) 摘要

本发明是有关以超低棱线铜箔为载体的极薄铜箔,由载体箔、剥离层、以及极薄铜箔所形成。载体箔使用两面平滑的超低棱线的铜箔,该超低棱线铜箔对于所承载的极薄铜箔可带来无针孔、厚度均一性佳以及表面低粗度等优点。而剥离层影响载体箔与极薄铜箔间的结合强度甚巨,是由具剥离特性的四元合金的金属所构成。本发明以超低棱线铜箔为载体的极薄铜箔的载体结合强度低,不但对于环境忍受性相当优异,尚具有耐高温、耐湿气、耐酸、耐碱等特性,在高温的热压环境下载体箔与极薄铜箔仍旧拥有优异的剥离特性。



1. 一种以超低棱线铜箔为载体的极薄铜箔,由载体箔、剥离层、及极薄铜箔经电镀组合而构成;其中:

(1) 载体层为超低棱线铜箔,其两面光亮平滑,厚度为 12-70 μm ;

(2) 剥离层是以含钼、镍、铬及钾的四元合金电镀液电镀于载体箔上形成,厚度为 1 ~ 6 μm ;

(3) 极薄铜箔是在剥离层上施予 $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$:10 ~ 60g/L, $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$:100 ~ 400g/L, pH = 6 ~ 10, 浴温 10 ~ 60 $^\circ\text{C}$, 电流密度:1 ~ 5A/dm², 通电时间 15 秒的电镀做为剥离层保护膜,再以铜浓度 50 ~ 100g/L, 硫酸:90 ~ 125g/L, 浴温 40 ~ 70 $^\circ\text{C}$, 电流密度:10 ~ 50A/dm², 通电时间:20 秒电镀成为厚度 1 ~ 6 μm 的铜箔。

2. 如权利要求 1 所述以超低棱线铜箔为载体的极薄铜箔,其中,剥离层是由钼、镍、铬、钾四元合金的金属或其金属混合物形成剥离层。

3. 如权利要求 1 所述以超低棱线铜箔为载体的极薄铜箔,其中,可用于高密度极精电路用途的印刷电路板、多层板印刷电路板、覆晶薄膜树脂基材或聚亚酰胺薄膜。

4. 如权利要求 1 所述以超低棱线铜箔为载体的极薄铜箔的制造方法,包括:

(1) 将光泽面粗糙度 1.5 μm 以下的平整性极优、厚度为 12 ~ 70 μm 的超低棱线铜箔置入于由

a. 硫酸镍六水合物:10 ~ 50g/L,

b. 钼酸钠二水合物:0.5 ~ 10g/L,

c. $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$:50 ~ 100g/L,

d. CrO_3 :0.5 ~ 2g/L 所构成的电镀液浴槽中, pH = 6 ~ 10, 浴温 0 ~ 50 $^\circ\text{C}$, 电流密度:2.5 ~ 6A/dm², 通电时间 20 秒加予电镀制成吸附量为 0.05mg/dm² ~ 60mg/dm² 的剥离层;

(2) 在剥离层上施以 $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$:10 ~ 60g/L, $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$:100 ~ 400g/L, pH = 6 ~ 10, 浴温 10 ~ 60 $^\circ\text{C}$, 电流密度 1 ~ 5A/dm², 通电时间 15 秒的电镀作为剥离层保护层;

(3) 再以铜浓度 50 ~ 100g/L, 硫酸浓度 90 ~ 125g/L, 浴温 40 ~ 70 $^\circ\text{C}$, 电流密度 10 ~ 50A/dm², 通电时间 20 秒施行电镀 1 ~ 6 μm 厚度的极薄铜箔。

以超低棱线铜箔为载体的极薄铜箔及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明是有关以超低棱线铜箔为载体的极薄铜箔,更为详细的说是由载体箔、剥离层及极薄铜箔所构成,应用在高密度及精细线路的印刷电路板、多层印刷电路板、覆晶薄膜等基材。

背景技术

[0002] 附有载体的极薄铜箔用在电子产业的领域做为高密度及精细线路用途的印刷电路板组件,现今讲求的是轻、薄以及短、小化,对于电路线路的精密度要求亦趋向精密,铜箔的薄化处理需求也日益增加。现行附有载体的极薄铜箔,一般是使用 $18 \sim 35 \mu\text{m}$ 厚度的载体(铜箔或是铝箔),再经由电镀再附上 $1 \sim 6 \mu\text{m}$ 厚的极薄电解铜箔。

[0003] 随着各种电子组件的高密度体积化,电路基板的组合及其电路图案亦须高密度化,例如封装所使用的印刷电路板,其电路间的线宽与线距是需要 $30 \mu\text{m}$ 左右的高密度微细电路,若使用的电解铜箔较厚则会增加蚀刻(Etching)的时间,其结果,将形成电路图案侧壁的垂直度被破坏,在线距要求较宽的电路上是不会产生,但对于较窄的电路则可能产生短路或断线的问题。

[0004] 载体箔与极薄铜箔间的剥离层,常用有机系的含氮有机化合物或者无机系的铬金属或铬酸盐两元合金无机膜层。使用有机系的有机剥离膜层缺点,不但有镀液与废水排放处理,增加了处理的费用与时间问题,且在高温的电路板制备工艺中会产生气泡,引起电路板的制造质量与产生电测试稳定性问题。另一方面,剥离膜层由无机系两元合金所组成,其膜层厚度比例是控制载体箔与极薄铜箔结合强度的重要因素,当两者比例控制不佳,容易有剥离不完全或极易剥离造成压板后氧化变色等缺失。

[0005] 微细电路图案用的极薄铜箔,是将在于载体箔上的剥离层直接加以电解沉积形成,最佳的厚度是 $5 \mu\text{m}$ 以下。由于载体箔表面型态直接影响剥离层与极薄铜箔层,当载体表面粗度过高时,后续电镀的极薄铜箔也易有高粗度,进而影响蚀刻性。另外,载体箔表面型态不均一时也会影响极薄铜箔的厚度均一性。同时当载体箔具有针孔时,极薄铜箔也会具有针孔。由于载体箔为后续剥离层与极薄铜箔的基础,因此载体铜箔的选用,相当重要。公知的发明,主要是以传统 HTE(High Temperature Elongation)铜箔、或是压延铜箔做为载体铜箔,但是使用 HTE 铜箔,容易有表面均一性不佳,以及针孔等问题。另一方面,使用压延铜箔因幅宽及成本等问题,而限制了产品的使用性。

[0006] 除此之外,极薄铜箔的压合(mat)面与环氧树脂基材的热压合,极薄铜箔压合面的粗化处理、防锈处理以及硅烷涂布处理等都与基材的接着性息息相关,明显影响产品质量。

发明内容

[0007] 本发明的目的在于提供一种以超低棱线铜箔为载体的极薄铜箔及其制造方法,以改进背景技术中存在的缺陷。

[0008] 为实现上述目的,本发明提供的以超低棱线铜箔为载体的极薄铜箔,由载体箔、剥离层、及极薄铜箔经电镀组合而构成;其中:

[0009] (1) 载体层为超低棱线铜箔,其两面光亮平滑,厚度为 12-70 μm ;

[0010] (2) 剥离层是以含钼、镍、铬及钾的四元合金电镀液电镀于载体箔上形成,厚度为 1 ~ 6 μm ;

[0011] (3) 极薄铜箔是在剥离层上施予 $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$:10 ~ 60g/L, $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$:100 ~ 400g/L, $\text{pH} = 6 \sim 10$,浴温 10 ~ 60 $^\circ\text{C}$,电流密度:1 ~ 5A/dm²,通电时间 15 秒的电镀做为剥离层保护膜,再以铜浓度 50 ~ 100g/L,硫酸:90 ~ 125g/L,浴温 40 ~ 70 $^\circ\text{C}$,电流密度:10 ~ 50A/dm²,通电时间:20 秒电镀成为厚度 1 ~ 6 μm 的铜箔。

[0012] 所述以超低棱线铜箔为载体的极薄铜箔,其中剥离层是由钼、镍、铬、钾四元合金的金属或其金属混合物形成剥离层。

[0013] 所述以超低棱线铜箔为载体的极薄铜箔,其中载体层是超低棱线铜箔,其厚度为 12-70 μm 。

[0014] 所述以超低棱线铜箔为载体的极薄铜箔,其中可用于高密度极精电路用途的印刷电路板、多层板印刷电路板、覆晶薄膜树脂基材或聚亚酰胺薄膜。

[0015] 本发明提供的以超低棱线铜箔为载体的极薄铜箔的制造方法,包括:

[0016] (1) 将光泽面粗糙度 1.5 μm 以下的平整性极优、厚度为 12 ~ 70 μm 的南亚超低棱线铜箔置入于由

[0017] a. 硫酸镍六水合物:10 ~ 50g/L,

[0018] b. 钼酸钠二水合物:0.5 ~ 10g/L,

[0019] c. $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$:50 ~ 100g/L,

[0020] d. CrO_3 :0.5 ~ 2g/L 所构成的电镀液浴槽中, $\text{pH} = 6 \sim 10$,浴温 0 ~ 50 $^\circ\text{C}$,电流密度:2.5 ~ 6A/dm²,通电时间 20 秒加予电镀制成吸附量为 0.05mg/dm² ~ 60mg/dm² 的剥离层;

[0021] (2) 在剥离层上施以 $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$:10 ~ 60g/L, $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$:100 ~ 400g/L, $\text{pH} = 6 \sim 10$,浴温 10 ~ 60 $^\circ\text{C}$,电流密度 1 ~ 5A/dm²,通电时间 15 秒的电镀作为剥离层保护层;

[0022] (3) 再以铜浓度 50 ~ 100g/L,硫酸浓度 90 ~ 125g/L,浴温 40 ~ 70 $^\circ\text{C}$,电流密度 10 ~ 50A/dm²,通电时间 20 秒施行电镀 1 ~ 6 μm 厚度的极薄铜箔。

[0023] 本发明以超低棱线铜箔为载体、四元合金剥离层、以及极薄铜箔所构成的以超低棱线铜箔为载体的极薄铜箔如图 1 所示。其载体层使用南亚的超低棱线铜箔,具有表面形态均一,表面粗度平滑以及无针孔的特点。而剥离层方面,其剥离层影响载体箔与极薄铜箔间的结合强度最大,此剥离层由四元合金的钼、镍、铬、钾金属所构成时,较二元合金更具有良好的抗氧化特性与蚀刻特性,同时,在高温的热压环境下,载体箔与极薄铜箔仍旧拥有优异的剥离特性,此为本发明的重要特性。

附图说明

[0024] 图 1 为铜箔构造示意图。

[0025] 图 2 为蚀刻 (Etching) 线路型态。

[0026] 图 3 为载体箔与极薄铜箔应用于不同基材的结合力。

[0027] 附图中主要组件符号说明：

[0028] 1 极薄铜箔, 2 剥离层, 3 载体箔, 4 蚀刻线路型态, 5 蚀刻基材型态。

具体实施方式

[0029] 本发明提供了一种以超低棱线铜箔为载体的极薄铜箔, 该极薄铜箔具有良好的抗氧化特性与蚀刻特性, 在高温的热压环境下载体箔与极薄铜箔仍旧拥有优异的剥离特性, 同时载体铜箔厚度均一且针孔数量极少。

[0030] 一般附有载体的极薄铜箔的金属载体箔, 有铝箔、铜箔、钛箔、不锈钢箔等等, 其载体箔均以表面平整性极优的金属箔, 厚度 $18 \sim 35 \mu\text{m}$, 载体箔光泽面粗糙度 (Surface Roughness; 指十点平均粗糙度值 R_z , 并以 μm 为单位) 在 $1.5 \mu\text{m}$ 以下所构成。

[0031] 本发明做为剥离层与极薄铜箔的基础的载体层, 为超低棱线铜箔 (VLP 铜箔), 其特点在于两面呈现光亮特征, 粗度低、厚度均一与无针孔。上述特性对于后续的剥离层与极薄铜箔皆有帮助。然而要强调的是, 基于本发明后续所提的优良剥离层与极薄铜箔层配方, 因此不论载体铜箔的种类或是厚度的变化, 对于本发明附有载体铜箔的极薄铜箔其基本特性 (如剥离特性、蚀刻特性与耐高温特性等) 其特性并不会有明显劣化。但是若使用优良的 VLP 铜箔, 对于附有载体铜箔的极薄铜箔, 其整体特性会有提升。

[0032] 本发明做为载体箔与极薄铜箔的架构的剥离层, 为影响结合力最大的重要电镀层, 剥离层结合力太强则无法剥离, 太弱则在高温热压合下载体箔与极薄铜箔极易分离, 造成极薄铜箔光泽面氧化变色等问题, 如何有效控制剥离层的均匀性与厚度, 是目前必须克服的重要课题。为了克服上述缺失, 本发明逐一试验发现当剥离层由电镀具有剥离特性的四元合金的钼、镍、铬、钾等金属构成时, 可克服上述缺失并达成本发明的目的。

[0033] 本发明的极薄铜箔是先使用 $\text{pH} = 6 \sim 10$ 的焦磷酸铜电镀浴、后使用 $\text{pH} = 1 \sim 12$ 的硫酸铜电镀浴电镀金属载体箔所形成, 在剥离层上先电镀形成焦磷酸铜层做为剥离层的防止层以保护剥离层不被硫酸铜电镀浴洗掉, 影响后续极薄铜箔的形成与剥离强度的改变。然后于硫酸铜电镀浴中形成极薄铜箔厚度 $1 \sim 6 \mu\text{m}$ 。

[0034] 以下为能进一步明了技术特征, 举具备实施例以说明支持发明内容。

[0035] 依照本发明, 是将平整性极优的铜箔制成载体箔置入硫酸镍六水合物浓度 $10 \sim 50\text{g/L}$, 钼酸钠二水合物浓度 $0.5 \sim 10\text{g/L}$, $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$: $50 \sim 100\text{g/L}$, CrO_3 : $0.5 \sim 2\text{g/L}$ 的电镀浴槽中电镀形成剥离层, 接着于剥离层上再施以 $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: $10 \sim 60\text{g/L}$, $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$: $100 \sim 400\text{g/L}$ 浴的电镀做为保护层, 再以铜浓度 : $50 \sim 100\text{g/L}$, 硫酸 : $90 \sim 125\text{g/L}$ 的电解液电镀成为 $3 \mu\text{m}$ 以下的极薄铜箔。

[0036] 为了得到极薄铜箔表面与基板间有更强的剥离强度, 本发明的极薄铜箔表面施以粗化处理, 再于粗化处理表面附上具有防锈和耐热性效果的锌、镍金属以及铬酸盐, 又为了提升极薄铜箔与基材的剥离强度, 涂布硅烷使其具有提升剥离强度效果。

[0037] 实施例 1

[0038] 1、将光泽面粗糙度 $1.5 \mu\text{m}$ 以下, 平整性极优, 厚度 $18 \mu\text{m}$ 的南亚 VLP 铜箔做为载体箔。

[0039] 2、置入硫酸镍六水合物 : $10 \sim 50\text{g/L}$, 钼酸钠二水合物 : $0.5 \sim 10\text{g/L}$, $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$: $50 \sim 100\text{g/L}$, CrO_3 : $0.5 \sim 2\text{g/L}$, $\text{pH} = 6 \sim 10$, 浴温 : $10 \sim 50^\circ\text{C}$, 电流密度 : $6 \sim 15\text{A}/\text{dm}^2$, 通电时

间:20秒的钼、镍、铬、钾四元合金的电镀浴槽中电镀制成具钼、镍、铬、钾合金剥离层。

[0040] 3、接着于剥离层上方施以 $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$:10~60g/L, $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$:100~400g/L, pH=6~10, 浴温:10~60℃, 电流密度:1~5A/dm², 通电时间:15秒的电镀做为剥离层保护层。

[0041] 4、再以铜浓度:50~100g/L, 硫酸:90~125g/L, 浴温:40~70℃, 电流密度:25A/dm², 通电时间:20秒施行电镀成为厚度3μm的极薄铜箔。

[0042] 5、再利用公知的粗化处理技术于压合(mat)面施行铜粒子处理, 然后再施以镀锌以及铬酸盐的防锈处理与涂布硅烷, 制得以超低棱线铜箔为载体的极薄铜箔, 经测试其载体箔与极薄铜箔无法剥离。

[0043] 实施例2

[0044] 1、将光泽面粗糙度1.5μm以下, 平整性极优, 厚度18μm的南亚VLP铜箔做为载体箔。

[0045] 2、置入硫酸镍六水合物:10~50g/L, 钼酸钠二水合物:0.5~10g/L, $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$:50~100g/L, CrO_3 :0.5~2g/L, pH=6~10, 浴温:10~50℃, 电流密度:1~2.5A/dm², 通电时间:20秒的钼、镍、铬、钾四元合金的电镀浴槽中电镀制成具钼、镍、铬、钾合金剥离层。

[0046] 3、接着于剥离层上方施以 $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$:10~60g/L, $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$:100~400g/L, pH=6~10, 浴温:10~60℃, 电流密度:1~5A/dm², 通电时间:15秒的电镀做为剥离层保护层。

[0047] 4、再以铜浓度:50~100g/L, 硫酸:90~125g/L, 浴温:40~70℃, 电流密度:25A/dm², 通电时间:20秒施行电镀成为厚度3μm的极薄铜箔。

[0048] 5、再利用公知的粗化处理技术于压合面施行铜粒子处理, 然后再施以镀锌以及铬酸盐的防锈处理与涂布硅烷, 制得以超低棱线铜箔为载体的极薄铜箔, 经测试其载体箔与极薄铜箔几乎无结合力。

[0049] 实施例3

[0050] 1、将光泽面粗糙度1.5μm以下, 平整性极优, 厚度18μm的南亚VLP铜箔做为载体箔。

[0051] 2、置入硫酸镍六水合物:10~50g/L, 钼酸钠二水合物:0.5~10g/L, $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$:50~100g/L, CrO_3 :0.5~2g/L, PH:6~10, 浴温:10~50℃, 电流密度:2.5~6A/dm², 通电时间:20秒的钼、镍、铬、钾四元合金的电镀浴槽中电镀制成具钼、镍、铬、钾合金剥离层。

[0052] 3、接着于剥离层上方施以 $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$:10~60g/L, $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$:100~400g/L, pH=6~10, 浴温:10~60℃, 电流密度:1~5A/dm², 通电时间:15秒的电镀做为剥离层保护层。

[0053] 4、再以铜浓度:50~100g/L, 硫酸:90~125g/L, 浴温:40~70℃, 电流密度:25A/dm², 通电时间:20秒施行电镀成为厚度3μm的极薄铜箔。

[0054] 5、再利用公知的粗化处理技术于压合面施行铜粒子处理, 然后再施以镀锌以及铬酸盐的防锈处理与涂布硅烷, 制得以超低棱线铜箔为载体的极薄铜箔。以日本Shimadzu公司制的拉力试验机测得载体箔与极薄铜箔结合力为2.87g/cm。

[0055] 比较例1

[0056] 1、将光泽面粗糙度1.5μm以下平整性极优厚度18μm的南亚VLP铜箔做为载体箔。

[0057] 2、置入硫酸镍六水合物:10~50g/L, 钼酸钠二水合物:0.5~10g/L, $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$:50~100g/L, pH=6~10, 浴温:10~50℃, 电流密度:2.5~6A/dm², 通电时间:20秒的钼、镍、

钾三元合金的电镀浴槽中制成具钼、镍、钾合金剥离层。

[0058] 3、接着于剥离层上方施以 $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$:10 ~ 60g/L, $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$:100 ~ 400g/L, pH = 6 ~ 10, 浴温 :10 ~ 60℃, 电流密度 :1 ~ 5A/dm², 通电时间 :15 秒的电镀做为剥离层保护层。

[0059] 4、再以铜浓度 :50 ~ 100g/L, 硫酸 :90 ~ 125g/L, 浴温 :40 ~ 70℃, 电流密度 :25A/dm², 通电时间 :20 秒施行电镀成为厚度 3 μm 的极薄铜箔。

[0060] 5、再利用公知的粗化处理技术于压合面施行铜粒子处理, 然后再施以镀锌以及铬酸盐的防锈处理与涂布硅烷, 制得以超低棱线铜箔为载体的极薄铜箔, 以日本 Shimadzu 公司制的拉力试验机测得载体箔与极薄铜箔结合力为 5.40g/cm。

[0061] 比较例 2

[0062] 1、将光泽面粗糙度 1.5 μm 以下平整性极优厚度 18 μm 的南亚 VLP 铜箔做为载体箔。

[0063] 2、置入钼酸钠二水合物 :0.5 ~ 10g/L, $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$:50 ~ 100g/L, CrO_3 :0.5 ~ 2g/L, pH = 6 ~ 10, 浴温 :10 ~ 50℃, 电流密度 :2.5 ~ 6A/dm², 通电时间 :20 秒的钼、钾、铬三元合金的电镀浴槽中电镀制成具钼、钾、铬合金剥离层。

[0064] 3、接着于剥离层上方施以 $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$:10 ~ 60g/L, $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$:100 ~ 400g/L, PH :6 ~ 10, 浴温 :10 ~ 60℃, 电流密度 :1 ~ 5A/dm², 通电时间 :15 秒的电镀做为剥离层保护层。

[0065] 4、再以铜浓度 :50 ~ 100g/L, 硫酸 :90 ~ 125g/L, 浴温 :40 ~ 70℃, 电流密度 :25A/dm², 通电时间 :20 秒施行电镀成为厚度 3 μm 的极薄铜箔。

[0066] 5、再利用公知的粗化处理技术于压合面施行铜粒子处理, 然后再施以镀锌以及铬酸盐的防锈处理与涂布硅烷, 制得以超低棱线铜箔为载体的极薄铜箔。经测试其载体箔与极薄铜箔无法剥离。

[0067] 比较例 3

[0068] 1、将光泽面粗糙度 1.5 μm 以下平整性极优厚度 18 μm 的南亚 VLP 铜箔做为载体箔。

[0069] 2、置入硫酸镍六水合物 :10 ~ 50g/L, $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$:50 ~ 100g/L, CrO_3 :0.5 ~ 2g/L, pH = 6 ~ 10, 浴温 :10 ~ 50℃, 电流密度 :2.5 ~ 6A/dm², 通电时间 :20 秒的镍、钾、铬三元合金的电镀浴槽中制成具镍、钾、铬合金剥离层。

[0070] 3. 接着于剥离层上方施以 $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$:10 ~ 60g/L, $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$:100 ~ 400g/L, pH = 6 ~ 10, 浴温 :10 ~ 60℃, 电流密度 :1 ~ 5A/dm², 通电时间 :15 秒的电镀做为剥离层保护层。

[0071] 4、再以铜浓度 :50 ~ 100g/L, 硫酸 :90 ~ 125g/L, 浴温 :40 ~ 70℃, 电流密度 :25A/dm², 通电时间 :20 秒施行电镀成为厚度 3 μm 的极薄铜箔。

[0072] 5、再利用公知的粗化处理技术于压合面施行铜粒子处理, 然后再施以镀锌以及铬酸盐的防锈处理与涂布硅烷, 制得以超低棱线铜箔为载体的极薄铜箔, 经测试其载体箔与极薄铜箔无法剥离。

[0073] 比较例 4

[0074] 1、将光泽面粗糙度 1.5 μm 以下平整性极优厚度 18 μm 的南亚 VLP 铜箔做为载体箔。

[0075] 2、置入硫酸镍六水合物 :10 ~ 50g/L, 钼酸钠二水合物 :0.5 ~ 10g/L, CrO_3 :0.5 ~ 2g/L, pH = 6 ~ 10, 浴温 :10 ~ 50℃, 电流密度 :2.5 ~ 6A/dm², 通电时间 :20 秒的镍、钼、铬

三元合金的电镀浴槽中制成具镍、钼、铬合金剥离层。

[0076] 3、接着于剥离层上方施以 $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$:10 ~ 60g/L, $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$:100 ~ 400g/L, pH = 6 ~ 10, 浴温 :10 ~ 60°C, 电流密度 :1 ~ 5A/dm², 通电时间 :15 秒的电镀做为剥离层保护层。

[0077] 4. 再以铜浓度 :50 ~ 100g/L, 硫酸 :90 ~ 125g/L, 浴温 :40 ~ 70 °C, 电流密度 :25A/dm², 通电时间 :20 秒施行电镀成为厚度 3 μ m 的极薄铜箔。

[0078] 5、再利用公知的粗化处理技术于压合面施行铜粒子处理, 然后再施以镀锌以及铬酸盐的防锈处理与涂布硅烷, 制得以超低棱线铜箔为载体的极薄铜箔。以日本 Shimadzu 公司制的拉力试验机测得载体箔与极薄铜箔结合力为 11.45g/cm。

[0079] 比较例 5

[0080] 1、将光泽面粗糙度 1.5 μ m 以下平整性极优厚度 18 μ m 的南亚 VLP 铜箔做为载体箔。

[0081] 2、置入硫酸镍六水合物 :10 ~ 50g/L, 钼酸钠二水合物 :0.5 ~ 10g/L, CrO_3 :0.5 ~ 2g/L, 柠檬酸钠 :100 ~ 350g/L, pH = 6 ~ 10, 浴温 :10 ~ 50°C, 电流密度 :2.5 ~ 6A/dm², 通电时间 :20 秒的镍、钼、铬、钠四元合金的电镀浴槽中制成具镍、钼、铬、钠合金剥离层。

[0082] 3、接着于剥离层上方施以 $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$:10 ~ 60g/L, $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$:100 ~ 400g/L, pH = 6 ~ 10, 浴温 :10 ~ 60°C, 电流密度 :1 ~ 5A/dm², 通电时间 :15 秒的电镀做为剥离层保护层。

[0083] 4、再以铜浓度 :50 ~ 100g/L, 硫酸 :90 ~ 125g/L, 浴温 :40 ~ 70 °C, 电流密度 :25A/dm², 通电时间 :20 秒施行电镀成为厚度 3 μ m 的极薄铜箔。

[0084] 5、再利用公知的粗化处理技术于压合面施行铜粒子处理, 然后再施以镀锌以及铬酸盐的防锈处理与涂布硅烷, 制得以超低棱线铜箔为载体的极薄铜箔。经测试其载体箔与极薄铜箔无法剥离。

[0085] 比较例 6

[0086] 1、将光泽面粗糙度 1.5 μ m 以下, 平整性极优, 厚度 18 μ m 的南亚 HTE 铜箔做为载体箔。

[0087] 2、置入硫酸镍六水合物 :10 ~ 50g/L, 钼酸钠二水合物 :0.5 ~ 10g/L, $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$:50 ~ 100g/L, CrO_3 :0.5 ~ 2g/L, pH = 6 ~ 10, 浴温 :10 ~ 50°C, 电流密度 :2.5 ~ 6A/dm², 通电时间 :20 秒的钼、镍、铬、钾四元合金的电镀浴槽中电镀制成具钼、镍、铬、钾合金剥离层。

[0088] 3、接着于剥离层上方施以 $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$:10 ~ 60g/L, $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$:100 ~ 400g/L, pH = 6 ~ 10, 浴温 :10 ~ 60°C, 电流密度 :1 ~ 5A/dm², 通电时间 :15 秒的电镀做为剥离层保护层。

[0089] 4、再以铜浓度 :50 ~ 100g/L, 硫酸 :90 ~ 125g/L, 浴温 :40 ~ 70 °C, 电流密度 :25A/dm², 通电时间 :20 秒施行电镀成为厚度 3 μ m 的极薄铜箔。

[0090] 5、再利用公知的粗化处理技术于压合面施行铜粒子处理, 然后再施以镀锌以及铬酸盐的防锈处理与涂布硅烷, 制得以超低棱线铜箔为载体的极薄铜箔。以日本 Shimadzu 公司制的拉力试验机测得载体箔与极薄铜箔结合力为 10.8g/cm。

[0091] 由上述实施例、比较例及表 1 中, 实施例 1 提高四元合金的电镀电流密度, 造成载体结合力过强无法剥离。反之, 降低四元合金的电镀电流密度则载体结合力变弱, 造成载体箔与极薄铜箔间几乎无结合力, 如实施例 2。比较例 1 的以超低棱线铜箔为载体的极薄铜箔的载体结合力 5.40g/cm 与实施例 3 的 2.87g/cm 相当接近, 载体箔与极薄铜箔间没有剥离性的问题, 但比较例 1 的极薄铜箔的光泽面抗氧化能力不足, 有轻微氧化现象。

[0092] 比较例 4 的以超低棱线铜箔为载体的极薄铜箔系载体结合力较高,载体箔与极薄铜箔间亦没有剥离性的问题,但其四元合金镀液却有浑浊沉淀的现象,对于镀液的管理与废水排放等问题会增加很多的处理时间以及费用。形成比较例 1 与比较例 4 的剥离层的金属虽然皆具有剥离特性,但有抗氧化能力不足与镀液浑浊沉淀的缺点,并不是最佳的选择。

[0093] 其它比较例 2、3 及 5 的形成剥离层的金属皆有载体结合力过强而无法顺利与极薄铜箔剥离的问题。本发明具四元合金的以超低棱线铜箔为载体的极薄铜箔其载体结合力低,载体箔与极薄铜箔间没有剥离性的问题,相较于比较例 1 至比较例 5,实施例 3 的四元合金具有载体结合力较低、无针孔、无镀液混浊沉淀与废水排放等问题,所以形成四元合金的金属缺一不可。本发明以超低棱线铜箔为载体的极薄铜箔的载体箔与极薄铜箔的结合力低,形成剥离层的四元合金组合的技术方案未见有公开报道。

[0094] 本发明实施例的以超低棱线铜箔为载体的极薄铜箔,对于环境忍受性相当优异,载体剥离强度低具有耐高温、耐湿气、耐酸、耐碱等特性,在高温的热压环境下载体箔与极薄铜箔仍旧拥有优异的剥离特性,例如以树脂基材做高温热压合,压合后撕除载体箔,观察极薄铜箔光泽面无被氧化变色,对于环境忍受性相当优异;常温结合力表现亦甚优异如表 1;与各种高玻璃转移温度的基材做热压合,压合后载体箔与极薄铜箔间的结合力亦是相当优异,如表 2 及图 3 所示,可见载体箔与极薄铜箔结合力甚佳。

[0095] 本发明的以超低棱线铜箔为载体的极薄铜箔除了有优异的剥离特性与对于环境的忍受性外,蚀刻特性也相当优异,蚀刻后形成电路图案侧壁的垂直度佳,电路图案侧壁下缘无残留,而不会产生短路或断线等问题。此特性有助于印刷电路板的电性信赖性与质量稳定性。详见图 2。

[0096] 表 1 :剥离层形成金属与载体间的结合力关系

[0097]

项目	载体	剥离层形成金属				载体结合力(RT, g/cm)	针孔
		1	2	3	4		
实施例 1	VLP	铬	钼	镍	钾	无法剥离	-
实施例 2	VLP	铬	钼	镍	钾	几乎无结合力	-
实施例 3	VLP	铬	钼	镍	钾	2.87	0
比较例 1	VLP	-	钼	镍	钾	5.40	2
比较例 2	VLP	铬	钼	-	钾	无法剥离	-
比较例 3	VLP	铬	-	镍	钾	无法剥离	-
比较例 4	VLP	铬	钼	镍	-	11.45	3
比较例 5	VLP	铬	钼	镍	钠	无法剥离	-
比较例 6	HTE	铬	钼	镍	钾	10.8	5

[0098] 表 2 :载体箔与极薄铜箔应用于不同基材的结合力

[0099]

基材	BT (g/cm)	NPG180IA (g/cm)	NP180 (g/cm)
结合力	11.96	4.61	12.89

[0100] 附注：

[0101] BT = 三菱瓦斯公司树脂, Bismelamide Triazene, 双顺丁烯二酸酐亚胺 - 三氮杂苯树脂, 商品名 BT。

[0102] NPG180IA = 南亚公司无卤素树脂、玻璃转移温度 (T_g) 180 °C、商品名 NPG180IA。

[0103] NP180 = 南亚公司卤素树脂、玻璃转移温度 (T_g) 180 °C、商品名 NP180。

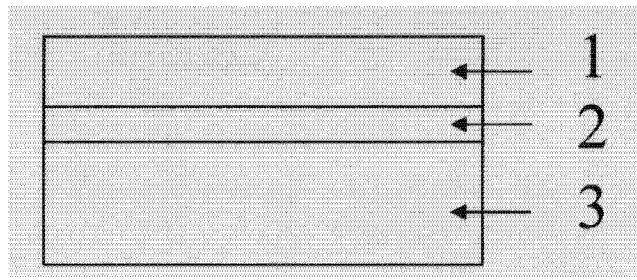


图 1

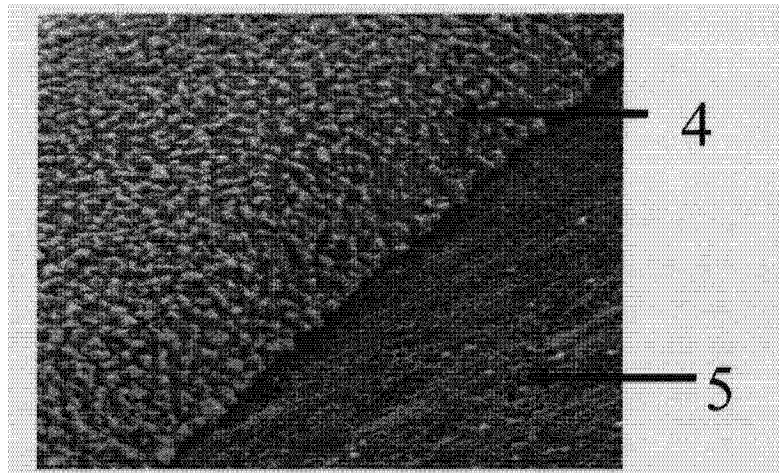


图 2

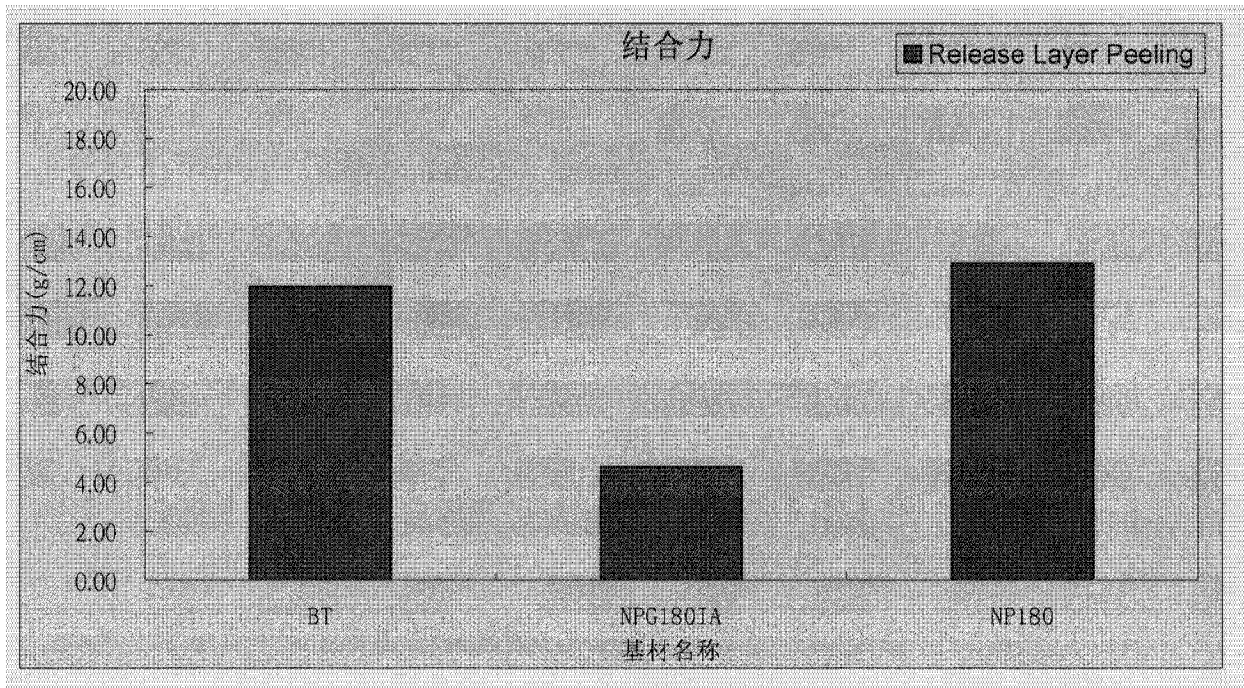


图 3