

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

H05K 3/38 (2006.01)

C25D 3/38 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810160947.3

[43] 公开日 2009年3月25日

[11] 公开号 CN 101394711A

[22] 申请日 2008.9.19

[21] 申请号 200810160947.3

[30] 优先权

[32] 2007.9.19 [33] JP [31] 2007-241833

[71] 申请人 上村工业株式会社

地址 日本大阪

[72] 发明人 立花真司 大村直之 川濑智弘

矶野敏久 堀田辉幸

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 陈 昕

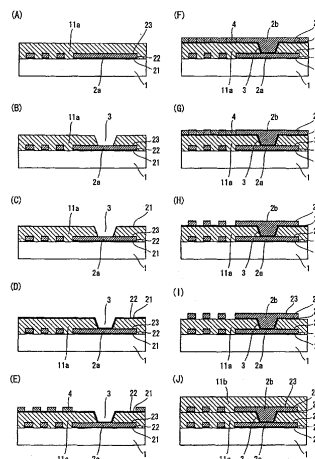
权利要求书 1 页 说明书 22 页 附图 6 页

[54] 发明名称

加厚层积基板的制造方法

[57] 摘要

本发明提供加厚层积基板的制造方法，该方法包括在有机高分子绝缘层上由电镀铜形成配线层、在该配线层上进而层积有机高分子绝缘层的工序，在电镀铜的最后工序，由电镀铜使所述配线层表面形成粗面，在形成于该粗面的配线层表面上直接层积有机高分子绝缘层。根据本发明，可以省去用于提高有机高分子绝缘层和配线层的密合性的必要的特殊的蚀刻工序，不必使用高价的蚀刻装置，因此是经济的。另外，特别是因为即使原样使用用于导孔填充电镀的含有各种添加剂的各种硫酸铜电镀浴液也可以把表面的凹凸形成为各式各样的形状和粗度，所以也不必对应由添加剂引起的覆膜特性而选择特殊的蚀刻液。另外，也容易与层积的有机高分子绝缘层的材质及物性吻合地形成表面的凹凸。



1. 加厚层积基板的制造方法，该方法包括在有机高分子绝缘层上由电镀铜形成配线层、在该配线层上进而层积有机高分子绝缘层的工序，其特征在于，

在所述电镀铜的最后工序，通过电镀铜把所述配线层表面形成粗面，在形成于该粗面的配线层表面上直接层积有机高分子绝缘层。

2. 如权利要求1所述的加厚层积基板的制造方法，其特征在于，所述电镀铜的最后工序中的形成所述粗面的电镀铜是适用逆电解脉冲的电镀铜。

3. 如权利要求1所述的加厚层积基板的制造方法，其特征在于，所述电镀铜的最后工序中的形成所述粗面的电镀铜是用下述的电镀铜溶液进行的电镀铜，所述电镀铜溶液是含有含硫的化合物和含氮的化合物作为有机添加剂的、不含聚醚化合物的电镀铜溶液，或者含有含硫及氮的化合物作为有机添加剂的、不含聚醚化合物的电镀铜溶液。

4. 如权利要求1所述的加厚层积基板的制造方法，其特征在于，所述粗面的表面粗度 Ra 为 $0.01 \sim 1\mu\text{m}$ 。

加厚层积基板的制造方法

技术领域

本发明涉及加厚层积基板的制造方法。

背景技术

众所周知有被称为加厚法的层积基板的制造方法。在被称为半添加法的方法中，例如图3所示，首先，在内层树脂1上形成内层配线2a以后，在该内层配线2a上粘贴绝缘树脂11a(图3(A))，通过照射激光在绝缘树脂11a上形成导孔3，对该导孔3及绝缘树脂11a表面进行除渣处理(图3(B))，进行附着催化剂21(图3(C))及进行无电解镀铜(图3(D))，在无电解镀铜覆膜22上，形成电镀保护层4(图3(E))，对保护层非覆盖图案进行电镀铜处理，形成内层配线(电镀铜覆膜)2b形成(图3(F))。接着，在除去保护层4(图3(G))后把无电解镀铜覆膜22与催化剂21一起除去(图3(H))，进而反复进行粘贴绝缘树脂11b的工序(图3(J))，形成上层配线。

另外，在被称为减法的方法，例如图4所示，首先，在内层树脂1上形成内层配线2a后，在该内层配线2a上粘贴已贴有铜箔的绝缘树脂(RCC树脂)11a(图4(A))，通过照射激光在绝缘树脂11a上形成导孔3，对该导孔3及绝缘树脂11a表面进行除渣处理(图4(B))，进行附着催化剂21(图4(C))及进行无电解镀铜(图4(D))，在无电解镀铜覆膜22上，由电镀铜处理形成电镀铜覆膜2b(图4(E))。接着，在电镀铜覆膜2b上，形成蚀刻保护层4(图4(F))，把保护层非覆盖部分的电镀铜覆膜2b与无电解镀铜覆膜22及催化剂21一起除去(图4(G))而形成内层配线(电镀铜覆膜)2b，除去保护层4(图4(H))，进而反复进行粘贴已贴有铜箔的绝缘树脂(RCC树脂)11b的工序(图4(J))，形成上层配线。

但是,在所述现有的电镀铜中,由于在电镀铜覆膜 2b 的表面没有凹凸,所以进行以下处理:以提高与绝缘树脂的密合性为目的,通过电解蚀刻或特开 2000-282265 号公报所述的蚀刻处理,在电镀铜覆膜 2b 的表面制作凹凸 20(图 3(I)或图 4(I)),其后,形成绝缘树脂 11b。

但是,为了通过该蚀刻处理在表面制作凹凸,必须使用特殊的高价的蚀刻装置。另外,因为由用于电镀铜的用于硫酸铜电镀溶液的添加剂改变电镀铜覆膜的特性,所以由此若改变蚀刻液则在覆膜表面不能充分形成凹凸,选定蚀刻液变得很烦杂。

另外,列举特开 2000-282265 号公报、特表 2006-526890 号公报、特开 2000-68644 号公报、特开 2002-134918 号公报、特 2000-44799 号公报、特开 2001-214549 号公报、特开平 3-204992 号公报、特公平 7-19959 号公报、特开平 5-335744 号公报及特开 2001-210932 号公报作为现有技术文献。

发明内容

本发明鉴于所述情况,其目的是提供以简便的工序高效制造特别保证配线层和绝缘层的良好密合性的加厚层积基板的方法。

本发明人为解决上述问题,在制造加厚层积基板时,对不用进行在形成配线层(内层配线)后必须的蚀刻处理工序、在配线层以密合性良好地层积有机高分子绝缘层(绝缘树脂)的方法反复进行锐意研究的结果,发现通过把过去因覆膜特性恶化而不能利用的具有表面凹凸的覆膜与现有的导孔填充等电镀组合,在形成层的电镀铜工序中,可以通过在电镀铜覆膜表面形成凹凸,可以省略特殊的蚀刻处理工序。而且,还发现通过电镀铜,例如,在电镀铜的最后工序,若通过原样使用前工序的电镀铜变更使表面成为粗面的电镀的条件的方法、改变表面成为粗面的电镀铜溶液及条件电镀铜的方法等的方法形成凹凸,则因为可以把表面的凹凸调整成各式各样的形状和粗度(表面粗度 Ra)而形成,所以在保持占配线层的大部分的本层的电镀特性的同时保证配线层和有机高分子绝缘层的良好密合性,可以用简便的工序高效

制造加厚层积基板，完成本发明。

即，本发明提供以下的加厚层积基板的制造方法。

加厚层积基板的制造方法，该方法包括在有机高分子绝缘层上由电镀铜形成配线层、在该配线层上进而层积有机高分子绝缘层的工序，其特征在于，在所述电镀铜的最后工序，通过电镀铜在所述配线层表面形成粗面，在形成于该粗面的配线层表面上直接层积有机高分子绝缘层。

特别地，所述电镀铜的最后工序中的形成所述粗面的电镀铜优选适用逆电解脉冲的电镀铜。

另外，所述电镀铜的最后工序形成所述粗面的电镀铜，优选用下述的电镀铜溶液进行的电镀铜，所述电镀铜溶液是含有含硫的化合物和含氮的化合物作为有机添加剂的、不含聚醚化合物的电镀铜溶液，或者含有含硫及氮的化合物作为有机添加剂的、不含聚醚化合物的电镀铜溶液。

进而，所述粗面的表面粗度 Ra 优选是 $0.01 \sim 1\mu\text{m}$ 。

根据本发明，为了提高有机高分子绝缘层和配线层的密合性，可以省略所必须的特殊的蚀刻工序，不必使用高价的蚀刻装置，是经济的。另外，特别因为即使原样使用用于导孔填充电镀的含有各种添加剂的各种硫酸铜电镀溶液也可以把表面的凹凸形成各式各样的形状和粗度，所以也不必对应由添加剂引起的覆膜特性而选择特殊的蚀刻液，另外，也容易与层积的有机高分子绝缘层的材质及物性匹配地形成表面的凹凸。

附图说明

图 1 是表示含有本发明的电镀铜工序的加厚层积基板的制造方法(半添加法)的工序的一例说明图。

图 2 是表示含有本发明的电镀铜工序的加厚层积基板的制造方法(减法)的工序的一例说明图。

图 3 是现有的加厚层积基板的制造方法(半添加法)的工序的说明

图。

图 4 是现有的加厚层积基板的制造方法(减法)的工序的说明图。

图 5 是在(A)实验例 1、(B)实验例 2、(C)实验例 3、(D)实验例 4、(E)实验例 7 及(F)实验例 8 形成的电镀铜覆膜的表面的扫描型电子显微镜图像。

图 6 是表示在实验例 13、14 及比较实验例 1~3 中测定覆膜物性的试验片的形状及尺寸的图。

具体实施方式

本发明是包括在有机高分子绝缘层(一般是环氧树脂等的绝缘树脂层)上由电镀铜形成配线层、在该配线层上进而层积有机高分子绝缘层的工序的加厚层积基板的制造方法。在本发明,在形成该配线层(或者用于形成配线层的电镀铜覆膜)的电镀铜的最后工序,由电镀铜把在配线层表面形成粗面,在形成于该粗面的配线层表面上直接(即,不用借助其他层)层积有机高分子绝缘层。

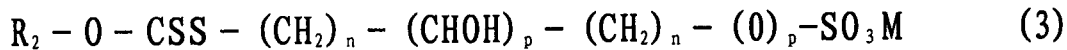
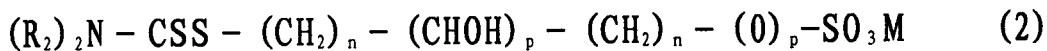
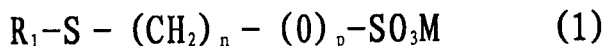
在本发明的电镀铜中,通过在加厚层积基板的制造中适用的通常的电镀铜形成大部分配线层,在该电镀铜工序的最后阶段(最后工序),适用用于形成把表面形成成为粗面的配线层的电镀铜。

作为这样的方法具体的是,首先,通过由使用直流电流的铜镀形成配线层,在最后阶段(最后工序)通过形成逆电解脉冲电流,可以把在配线层的表面形成粗面(有把该方法称为逆电解脉冲方式)。

作为用于该情况下的电镀铜溶液(第 1 电镀铜溶液)适用在加厚层积基板的制造适用的公知的电镀铜溶液(例如,导孔填充用或者镶嵌(damascene)用等的硫酸铜电镀溶液),例如,使用含有:硫酸铜以铜离子(Cu^{2+})为 10~65g/L, 20~250g/L 硫酸, 20~100mg/L 氯化物离子(Cl^-),进而,可以使用用于导孔填充用或者镶嵌用硫酸铜电镀溶液的含有有机添加剂的溶液。

作为该有机添加剂,例如,只要是含硫的化合物,优选含有 0.01~100mg/L,特别优选 0.1~50mg/L 的以下(1)~(3)中所示的 1 种或者

多种。



(式中, R_1 是氢原子, 或者用 $-(S)_m-(CH_2)_n-(O)_p-SO_3M$ 表示的基, R_2 是各自独立的碳数 1~5 的烷基, M 是氢原子或者碱金属, m 是 0 或者 1, n 是 1~8 的整数, p 是 0 或者 1。)

另外, 只要是聚醚化合物, 可以列举含有 4 个以上 -O- 的含有聚烷撑二醇化合物, 具体的聚乙二醇、聚丙二醇及它们的共聚物, 聚乙二醇脂肪酸酯, 聚乙二醇烷基醚等。这些聚醚化合物优选含 10~5000mg/L, 特别优选 100~1000mg/L。

进而, 只要是含氮的化合物, 可以举出聚乙烯亚胺及其衍生物, 聚乙烯基咪唑及其衍生物, 聚乙烯基烷基咪唑及其衍生物, 乙烯基吡咯烷酮与乙烯基烷基咪唑及其衍生物的的共聚物, 詹纳斯绿 B 等的染料, 含有 0.001~500mg/L, 特别是 0.01~100mg/L 为理想。另外, 硫酸铜电镀溶液的 pH 通常使用 2 以下的。

本发明作为阳极使用可溶性阳极或者不溶性阳极, 把被电镀物作为阴极在被电镀物上进行电镀铜。在逆电解脉冲方式, 首先, 进行用直流电流的电镀铜。在该情况下, 阴极电流密度通常设为 $0.5 \sim 7A/dm^2$, 特别定为 $1 \sim 5A/dm^2$ 是适合的。

另外, 在适用于电镀铜工序的最后阶段的逆电解脉冲中, 正(电镀侧)的电流(阴极电流密度) A_i 及负(剥离侧)的电流(阴极电流密度) B_i , 把 B_i 定为 $0.5 \sim 7A/dm^2$, 特别是在 $1 \sim 5A/dm^2$ 的范围, $A_i/B_i=1/2 \sim 1/5$ 的范围是理想的, 对于正(电镀侧)的脉冲时间 A_t 及负(剥离侧)的脉冲时间 B_t , 把 B_t 定在 1.0~10ms 的范围, $A_t/B_t=5 \sim 50$ 是理想的。

适用逆电解脉冲的电镀时间在 1~10 分钟左右是理想的, 另外, 全电镀铜时间的 $1/3 \sim 1/100$, 特别是 $1/4 \sim 1/75$, 尤其是 $1/5 \sim 1/50$ 为理想的。适用逆电解脉冲的电镀时间在所述范围之下, 有可能得不

到充分的密合性，超过所述范围的，电镀铜覆膜的物性，特别是抗拉力，伸展率有可能恶化。

另外，首先，用直流电流，在加厚层积基板的制造适用的公知的电镀铜溶液(例如，导孔填充用或者镶嵌用等的硫酸铜电镀溶液)适用的电镀铜(具体的是，可以与在所述逆电解脉冲方式例示的第1电镀铜溶液及用直流电流用的电镀条件同样)形成配线层，在最后阶段(最后工序)，通过使用例如用直流电流，含有含硫的化合物和含氮的化合物作为有机添加剂、不含聚醚化合物的电镀铜溶液，或者含有含硫及氮的化合物作为有机添加剂、不含聚醚化合物的电镀铜溶液(第二电镀铜溶液)电镀铜，把配线层的表面形成粗面(把该方法称为两种电镀溶液方式)。

在该情况下，作为用于把配线层的表面形成粗面的电镀铜溶液(第二电镀铜溶液)，例如，含有：作为铜离子(Cu^{2+})为10~65g/L的硫酸铜，20~250g/L的硫酸，20~100mg/L氯化物离子(Cl^-)，进而，使用含有作为用于通孔电镀用、导孔填充用或者镶嵌用硫酸铜电镀溶液的有机添加剂，使用含有含硫的化合物和含氮的化合物、不含聚醚化合物的，或者含有含硫及氮的化合物、不含聚醚化合物的添加剂。

此时的含硫的化合物、含氮的化合物及聚醚化合物可以列举各个与所述逆电解脉冲方式中所例示的第1电镀铜溶液同样的化合物，含硫化合物及含氮化合物的电镀溶液中的浓度也是相同的。

另外，作为含硫及氮的化合物，可以列举噻唑及其衍生物、噻唑啉及其衍生物、苯并噻唑啉及其衍生物、绕丹酸及其衍生物、硫代尿素及其衍生物、苯并噻唑及其衍生物、メリレン蓝、钛黄等的染料，含量为0.001~500mg/L，特别是0.01~100mg/L是理想的。

在用该第二电镀铜溶液的电镀铜中，阴极电流密度例如通常为 $0.5 \sim 7 \text{ A/dm}^2$ ，特别是 $1 \sim 5 \text{ A/dm}^2$ 的直流电流是合适的，但在所述逆电解脉冲方式中也适用如例所示的逆电解脉冲。

适用于第二电镀铜溶液的电镀铜的电镀时间在1~10分钟左右是理想的，另外，全电镀铜时间的 $1/3 \sim 1/100$ ，特别是 $1/4 \sim 1/75$ ，尤

其是 $1/5 \sim 1/50$ 为理想。

另外，在逆电解脉冲方式及两种电镀浴液方式的任何一种方式，硫酸铜电镀浴液的 pH 值通常用 2 以下的。另外，电镀温度通常在 $20 \sim 30^\circ\text{C}$ 是合适的。另外，形成粗面的电镀铜(用逆电解脉冲的电镀，用第二电镀铜浴液的电镀)也可以从其前段的电镀铜(使用由第 1 电镀铜的直流电流的电镀)连续实施，另外，也可以通过公知的洗涤、表面氧化膜除去处理等实施。

另外，电镀铜覆膜(配线层)的厚度通常为 $5 \sim 40\mu\text{m}$ ，其中，例如， $1/50$ 以上，特别是 $1/20$ 以上，且 $1/2$ 以下，特别是 $1/3$ 以下，用形成粗面的电镀铜形成是理想的，但特别是用形成粗面的电镀铜形成的厚度是 $0.1\mu\text{m}$ 以上，理想的是 $0.2\mu\text{m}$ 以上，更理想的是 $0.5\mu\text{m}$ 以上，且不足 $5\mu\text{m}$ ，理想的是 $4\mu\text{m}$ 以下，更理想的是 $3\mu\text{m}$ 以下。用形成粗面的电镀铜形成的厚度在所述范围之下的，可能得不到充分的密合性；超过所述范围的，电镀铜覆膜的物性、特别是抗拉力，伸展率有可能变坏。

接着，参照附图说明适用于用本发明的电镀铜的配线层的形成方法的加厚层积基板的制造方法的一例。

图 1 表示用半添加法的加厚层积基板的制造方法的一例。在该方法，首先，在前工序，在内层树脂 1 上形成内层配线 2a 后，对在该内层配线 2a 上粘贴绝缘树脂 11a(图 1(A))的基板，通过照射激光在绝缘树脂 11a 形成导孔 3，对该导孔 3 及绝缘树脂 11a 的表面施行除渣处理(图 1(B))，进行附着催化剂 21(图 1(C))及无电解镀铜(图 1(D))，在无电解镀铜覆膜 22 上，实施电镀保护层 4(图 1(E))，对保护层非覆盖图案进行电镀铜处理而形成内层配线(电镀铜覆膜) 2b(图 1(F))。此时，适用上述的本发明的逆电解脉冲方式、两种电镀浴液方式等的电镀铜，配线层(电镀铜覆膜)的表面形成粗面 23(图 1(G))。接着，在除去保护层 4(图 1(H))后与催化剂 21 一起除去无电解镀铜覆膜 22(图 1(I))，进而反复进行粘贴绝缘树脂 11b 的工序(图 1(J))，形成上层配线。在该方法，对导孔和表面图案基底(由图案化的保护层露出的无

电解镀铜覆膜)同时进行电镀铜。

另外,图2表示用减法制造加厚层积基板的方法的一例。在该方法,首先,在前工序,在内层树脂1上形成内层配线2a后,对在该内层配线2a上粘贴已贴有铜箔的绝缘树脂(RCC树脂)11a(图2(A))的基板,通过照射激光在绝缘树脂11a上形成导孔3,对该导孔3及绝缘树脂11a表面施行除渣处理(图2(B)),进行附着催化剂21(图2(C))及无电解镀铜(图2(D)),在无电解镀铜覆膜22上,用电镀铜处理形成电镀铜覆膜2b(图2(E))。此时,适用上述的本发明的逆电解脉冲方式、两种电镀浴液方式等的电镀铜,配线层(电镀铜覆膜)的表面形成为粗面23(图2(F))。接着,在电镀铜覆膜2b上施行蚀刻保护层4(图2(G)),把保护层非覆盖部分的电镀铜覆膜2b与无电解镀铜覆膜22、催化剂21及绝缘树脂11a表面上的铜箔一起除去(图2(H))形成内层配线(电镀铜覆膜)2b,除去保护层4(图2(I)),进而反复进行粘贴已贴有铜箔的绝缘树脂(RCC树脂)11b的工序(图2(J)),形成上层配线。在该方法,与导孔一起在整个基板表面电镀铜后,使基板表面的电镀铜图案化。

另外,对于电镀铜以外的处理可以采用公知的手法,例如,采用以下的方法。

(1) 形成导孔处理

可采用公知的开孔方法。例如,可通过照射激光开孔。另外,也可采用特开2000-68644号公报、特开2002-134918号公报和特开2000-44799号公报等所述的方法。

(2) 除渣处理

可采用公知的除渣处理。例如,施行膨润处理,用过锰酸液进行除渣处理后,进行中和处理。也可采用特开2001-274549号公报、特开平3-204992号公报和特公平7-19959号公报等所述的方法。

(3) 预处理

可采用公知的预处理。可以适宜组合以下处理方法进行处理,例如,使用把非离子性表面活性剂作为主成分的溶液的清化处理、使用

把阳离子性界面活性剂作为主成分的溶液的促进附着催化剂的调节处理、使用酸性溶液除去表面氧化膜的软蚀刻或者微蚀刻处理和把所述清洁溶液和调节溶液作成一种液体的清洁调节处理等。

(4) 附着催化剂处理

可采用公知的附着催化剂处理。例如，可以采用附着锡-钯胶体的催化剂处理，用光敏处理-活性剂法的附着催化剂处理，碱催化剂-促进剂法的附着催化剂处理等采用的。

(5) 无电解镀铜处理

采用公知的无电解镀铜处理。例如使用碱性溶液、中性溶液等，使用的还原剂也没有特别限定。

(6) 保护层形成

可采用公知的保护层形成方法。例如，在由公知的树脂制作的干膜上，以在掩盖的覆膜上依照表面图案的方式形成保护层图案。作为保护层可采用正型、负型中的任一种，所用的树脂没有特别限定。

(7) 保护层剥离处理

可采用公知的保护层剥离处理。例如，可使用碱性的溶液溶解干膜(保护层)除去。作为碱性溶液可列举氢氧化钠溶液、氢氧化钾溶液等。

(8) 无电解镀铜除去处理

采用公知的无电解镀铜除去处理。例如，在半添加法中，露出没有层积电镀铜的无电解镀铜覆膜，但该无电解镀铜覆膜可以用酸性溶液除去。作为酸性溶液，可列举氯化铁(II)水溶液、过氢硫酸水溶液等。

(9) 电镀铜除去处理

采用公知的电镀铜除去处理。例如，在减法中，露出没有层积保护层的电镀铜覆膜的，但该电镀铜覆膜例如用硫酸-过氧化氢水溶液、氯化铜水溶液等的公知的酸性溶液与电镀铜同时除去无电解镀铜。

另外，也可采用公知的直接电镀法。作为直接电镀法，用 Sn-Pd 胶体、Pd 催化剂、碳催化剂和导电性树脂等进行处理，直接施行电镀

铜。直接电镀方法特别对减法是有利的，但在这种情况下，可以省略所述(5)工序或(3)、(4)工序等。另外，也可以替代所述(3)、(4)工序，采用如特开平 5-335744 号公报所述的喷砂法。进而，在电镀铜工序之前，预先在含有 1 种或者两种以上导孔填充用的有机添加剂的溶液中进行浸渍处理后施行电镀铜。

在本发明的方法，通过上述的电镀铜，电镀铜覆膜(配线层)的表面的表面粗度(Ra)是 $0.01\mu\text{m}$ 以上，优选是 $0.02\mu\text{m}$ 以上，较优选是 $0.025\mu\text{m}$ 以上，更优选是 $0.03\mu\text{m}$ 以上，特别优选是 $0.05\mu\text{m}$ 以上，且 $1\mu\text{m}$ 以下，优选是 $0.5\mu\text{m}$ 以下，较优选是 $0.1\mu\text{m}$ 以下，更优选是不足 $0.1\mu\text{m}$ ，特优选是 $0.09\mu\text{m}$ 以下。在所述范围之下，则与层积树脂的密合性变坏，此外还有可能在由减法的无电解镀铜除去处理不能充分残留表面凹凸。超过所述范围，则表面凹凸部分变脆，与层积树脂的密合性有可能变坏。在形成该粗面的配线层表面上，根据需要，通过施行公知的洗涤处理等，加厚层积基板的制造适用的公知的方法(例如，树脂的涂布及固化，树脂片的层积等)直接层积有机高分子绝缘层，通过不适用现有的蚀刻工序的、仅由电镀铜工序，就可以在加厚层积基板中在配线层和绝缘树脂间得到牢固的密合性。

另外，在图 1、2 中，例示配线层形成两层，但不限于此，可以根据用途在单面或者两面形成 1 层或者 3 层以上。

以下，列举实验例、比较实验例及实施例具体地说明本发明，本发明不限于以下的实验例及实施例。

〔实验例 1~6〕

对被电镀物使用 FR-4 基材，用以下表 1~3 所示的处理工序形成电镀铜覆膜。电镀铜[工序(C-6)]依次实施以下条件 1-1(一次电镀)及条件 2-1(二次电镀)。

表 1

处理		使用药品	温度(℃)	时间(分)
(A-1)	膨润	DEC-501 ^{*1} : 500mL/L	80	10
(A-2)	热水洗		40	1
[A-3]	水洗		室温	2
(A-4)	粗化	DES-S02A ^{*1} : 100mL/L	80	15
		DES-S02B ^{*1} : 140mL/L		
(A-5)	回收		室温	0.5
(A-G)	水洗		室温	2
(A-7)	中和	DEN-503H ^{*1} : 150mL/L	室温	7
(A-B)	水洗		室温	2
(A-g)	干燥			

※1: 台湾上村制

表 2

处理		使用药品	温度(℃)	时间(分钟)
(B-1)	清洗调节	直接耦合 ACL-009 ^{*2} : 50mL/L	50	5
(B-2)	热水洗		40	1
(B-3)	水洗		室温	1
(B-4)	软蚀刻	过硫酸钠: 200g/L	25	1
		硫酸: 50g/L		
(B-5)	水洗		室温	1
(B-6)	酸洗	硫酸: 100g/L	室温	1
(B-7)	水洗		室温	1
(B-8)	预浸渍	直接耦合 PED-104 ^{*2} : 270g/L	室温	2
(B-9)	活性剂	直接耦合 PED-104 ^{*2} : 270g/L	30	8
		直接耦合 AT-105 ^{*2} : 30mL/L		
(B-10)	水洗		室温	1
(B-11)	促进剂①	直接耦合 AL-106 ^{*2} : 100mL/L	25	3
(B-12)	水洗		室温	1
(B-13)	促进剂②	直接耦合 MEL-3-A ^{*2} : 50mL/L	25	1
(B-14)	无电解镀铜	直接耦合 PEA 浴 ^{*2}	33	20
(B-15)	水洗		室温	2
(B-16)	干燥			

※2: 上村工业(株)制

表 3

处理		使用药品	温度(°C)	时间(分钟)
(C-1)	酸性清洗	直接耦合 MSC-3-A ^{*2} : 100mL/L	40	5
(C-2)	热水洗		40	1
(C-3)	水洗		室温	1
(C-4)	酸洗	硫酸: 100g/L	室温	1
(C-5)	水洗		室温	1
(C-6)	电镀铜	下述电镀溶液	下述条件	
(C-7)	水洗		室温	1
(O-8)	防止变色	直接耦合 AT-21 ^{*2} : 10mL/L	室温	1
(O-9)	水洗		室温	1
(C-10)	干燥			

※2: 上村工业(株)制

电镀铜溶液 [I] 组成

硫酸铜 5 水盐: 200g/L

硫酸: 50g/L

氯化物离子: 50mg/L

直接耦合 EVF-2A^{*2} (作为含有含 S 的化合物的添加剂): 2.5ml/L

直接耦合 EVF-B^{*2} (作为含有聚醚化合物的添加剂): 10ml/L

直接耦合 EVF-T^{*2} (作为含有含 N 的化合物的添加剂): 2ml/L

※2 上村工业(株)制

工序 (C-6) 的电镀铜条件

<条件 1-1 (一次电镀)>

电镀铜溶液: 电镀铜溶液 [I]

阴极电流密度: 1.0A/dm² (直流)

电镀时间: 60 分钟

电镀温度: 25°C

<条件 2-1 (二次电镀)>

电镀铜溶液: 电镀铜溶液 [I]

电镀条件: 如表 4 所示。

评价得到的电镀铜覆膜的表面粗度 (Ra) 及密合性。结果在表 4 中表示。进而, 在各个图 5 (A) ~ (D) 中表示用扫描型电子显微镜观察由实验例 1 ~ 4 得到的电镀铜覆膜的表面的结果。

评价方法

表面粗度 (Ra): 用激光显微镜 ((株)キ-エンス制 VK-8550)

紧合性强度的测定: 作为粘接带, 使用以 JIS Z 1522 为基准的 18mm 宽的, 以 JIS C 6481⁻¹⁹⁹⁰ 的“5.7 剥离强度”为基准实施。

铜的剥离试验: 作为粘接带使用以 JIS Z 1522 为基准的 18mm 宽的。在试件 (电镀铜覆膜) 的表面, 把粘接带的新面, 用长度 60mm 通过手指以不留气泡地压紧, 10 秒后在电镀面直角的方向立刻剥离。通过目视观察有无在粘接带侧附着电镀覆膜。

表 4

		实验例 1	实验例 2	实验例 3	实验例 4	实验例 5	实验例 6	
逆电解脉冲 (2 次电镀)	正	阴极电流密度 [A/dm ²]	1	1	1	1	1	
		脉冲时间 [ms]	30	30	30	30	30	
	负	阴极电流密度 [A/dm ²]	3	3	5	3	1.75	3
		脉冲时间 [ms]	1	5	1	1	1	5
		处理时间 [min]	1	5	5	5	5	20
		电镀温度 [°C]	25	25	25	25	25	25
表面粗度 (Ra) [μm]		0.06	0.247	0.083	0.084	0.028	0.520	
铜向粘接带附着		无	无	无	无	无	无	
密合性 [gf/cm]		123	152	121	119	85	148	

[实验例 7、8]

对被电镀物使用 FR-4 基材, 用所述表 1~3 所示的处理工序形成电镀铜覆膜。电镀铜 [工序 (C-6)] 依次实施以下条件 1-1 (一次电镀) 及条件 2-2 (二次电镀)。

电镀铜浴液 [II]-组成 A

硫酸铜 5 水盐: 200g/L

硫酸: 50g/L

氯化物离子: 50mg/L

-(S-(CH₂)₃-SO₃Na)₂ (作为含有 S 的化合物): 5mg/L

聚乙烯亚胺 #600 (作为含有 N 的化合物): 1mg/L

电镀铜浴液 [II]-组成 B

硫酸铜 5 水盐: 100g/L

硫酸: 150g/L

氯化物离子: 50mg/L

3-(苯并噻唑-2-巯基)-丙基磺酸钠盐(作为含有 S 及 N 的化合物): 50mg/L

工序(C-6)的电镀铜条件

<条件 1-1(一次电镀)>

电镀铜溶液: 电镀铜溶液 [I]

阴极电流密度: 1.0A/dm²(直流)

电镀时间: 60 分钟

电镀温度: 25℃

<条件 2-2(二次电镀)>

电镀铜溶液: 如表 5 所示

阴极电流密度: 3.0A/dm²(直流)

电镀时间: 5 分钟

电镀温度: 25℃

与实验例 1 同样评价得到的电镀铜覆膜的表面粗度(Ra)及密合性。结果在表 5 中表示。进而, 在各个图 5(E)、(F)中表示用扫描型电子显微镜观察实验例 7、8 得到的电镀铜覆膜的表面的结果。

表 5

	实验例 7	实验例 8
2 次电镀的电镀铜溶液 [II]	组成 A	组成 B
表面粗度 (Ra) [μm]	0.06	0.247
铜向粘接带附着	无	无
密合性 [gf/cm]	123	152

[实验例 9、10]

对被电镀物使用 FR-4 基材, 用所述表 1~3 所示的处理工序形成电镀铜覆膜。电镀铜[工序(C-6)]依次实施以下条件 1-1(一次电镀)及条件 2-3(二次电镀)。

工序(C-6)的电镀铜条件

<条件 1-1(一次电镀)>

电镀铜溶液: 电镀铜溶液 [I]

阴极电流密度: 1.0A/dm²(直流)

电镀时间: 60 分钟

电镀温度: 25℃

<条件 2-3(二次电镀)>

电镀铜浴液: 电镀铜浴液 [I]

电镀条件: 如表 6 所示

与实验例 1 同样评价得到的电镀铜覆膜的表面粗度 (Ra) 及密合性。结果在表 6 中表示。

表 6

		实验例 9	实验例 10	
逆电解脉冲 (2 次电镀)	正	阴极电流密度 [A/dm ²]	1	1
		脉冲时间 [ms]	30	15
	负	阴极电流密度 [A/dm ²]	4	3
		脉冲时间 [ms]	2	1
	处理时间 [min]		5	5
	电镀温度 [℃]		25	25
表面粗度 (Ra) [μm]		0.145	0.155	
铜向粘接带附着		无	无	
密合性 [gf/cm]		131	145	

[实验例 11、12]

对被电镀物使用 FR-4 基材, 用所述表 1~3 所示的处理工序形成电镀铜覆膜。电镀铜 [工序 (C-6)] 依次实施以下条件 1-1 (一次电镀) 及以下条件 2-4 (二次电镀)。

工序 (C-6) 的电镀铜条件

<条件 1-1 (一次电镀)>

电镀铜浴液: 电镀铜浴液 [I]

阴极电流密度: 1.0A/dm² (直流)

电镀时间: 60 分钟

电镀温度: 25℃

<条件 2-4 (二次电镀)>

电镀铜浴液: 如表 7 所示

阴极电流密度: 3.0A/dm² (直流)

电镀时间: 10 分钟

电镀温度: 25℃

与实验例 1 同样评价得到的电镀铜覆膜的表面粗度 (Ra) 及密合性。结果在表 7 表示。

表 7

	实验例 11	实施例 12
2 次电镀的电镀铜浴液 [II]	组成 A	组成 B
表面粗度 (Ra) [μm]	0.482	0.33
铜向粘接带附着	无	无
密合性 [gf/cm]	140	135

[比较实验例 1]

对被电镀物使用 FR-4 基材, 用所述表 1~3 所示的处理工序形成电镀铜覆膜。电镀铜 [工序 (C-6)] 只实施以下条件 1-1 (一次电镀)。

工序 (C-6) 的电镀铜条件

<条件 1-1 (一次电镀)>

电镀铜浴液: 电镀铜浴液 [I]

阴极电流密度: $1.0\text{A}/\text{dm}^2$ (直流)

电镀时间: 60 分钟

电镀温度: 25°C

与实验例 1 同样评价得到的电镀铜覆膜的表面粗度 (Ra) 及密合性。结果在表 8 中表示。

表 8

	比较实验例 1
表面粗度 (Ra) [μm]	0.021
铜向粘接带附着	无
密合性 [gf/cm]	76

从对比所述实验例 1~12 和比较实验例 1, 可知通过本发明给予使表面形成粗面的电镀铜覆膜高的密合性。另外, 因为在铜的剥离试验任一个都不附着铜, 所以可知由二次电镀形成的表面的凹凸部分没有变脆。进而, 可知通过改变二次电镀的条件, 可以形成各种的表面粗度 (Ra) 的粗面。

[实验例 13]

作为被电镀物使用 SUS 板，由所述表 3 所示的处理工序形成电镀铜覆膜。电镀铜[工序(C-6)]依次实施以下条件 1-2(一次电镀)及条件 2-5(二次电镀)。

工序(C-6)的电镀铜条件

<条件 1-2(一次电镀)>

电镀铜溶液: 电镀铜溶液 [I]

阴极电流密度: 1.0A/dm²(直流)

电镀时间: 110 分钟

电镀温度: 25℃

<条件 2-5(二次电镀)>

电镀铜溶液; 电镀铜溶液 [I]

电镀条件: 如表 9 所示。

评价得到的电镀铜覆膜的膜厚、拉伸强度(抗拉力)及伸展率，结果在表 9 中表示。

评价方法

· 从 SUS 板以注意不损坏电镀覆膜的方式进行剥离，冲压成图 6 所示的形状和尺寸，制作试验片。

· 用荧光 X 射线膜厚仪测定试验片中央部的膜厚，试验片电镀膜厚定为 (d [mm])。

· 夹头间距离定为 40mm，拉伸速度定为 4mm/min，测定拉伸应力。

· 拉伸强度 (T [gf/mm²]) 由测定的最大拉伸应力 (F [gf])、试验片电镀膜厚 (d [mm]) 用下式求出。

$$(T [\text{gf}/\text{mm}^2]) = F [\text{gf}] / (10 [\text{mm}] \times d [\text{mm}])$$

· 伸展率 (E [%]) 由从开始拉伸试验片到覆膜断裂的拉出的尺寸 (ΔL [mm]) 用下式求出。下式中的 20 [mm] 为试验片中央部的等宽部分拉伸前的长度 (原尺寸)。

$$\text{伸展率 (E [\%])} = \Delta L [\text{mm}] / 20 [\text{mm}]$$

· 在测定中使用岛津制作所制 自动绘图仪 AGS-100D。

表 9

			实验例 13
逆电解脉冲 (2次电镀)	正	阴极电流密度 [A/dm^2]	1
		脉冲时间 [ms]	30
	负	阴极电流密度 [A/dm^2]	3
		脉冲时间 [ms]	1
	处理时间 [min]		5
	电镀温度 [$^{\circ}C$]		25
1次电镀的膜厚 [μm]			24
2次电镀的膜厚 [μm]			1
平均 (n=6) 抗拉力 [Agf/mm^2]			32
伸展率 [%]			29

[实验例 14]

作为被电镀物使用 SUS 板，由所述表 3 所示的处理工序形成电镀铜覆膜。电镀铜[工序(C-6)]依次实施以下条件 1-3(一次电镀)及条件 2-6(二次电镀)。

工序(C-6)的电镀铜条件

<条件 1-3(一次电镀)>

电镀铜浴液: 电镀铜浴液 [I]

阴极电流密度: $1.0A/dm^2$ (直流)

电镀时间: 58 分钟

电镀温度: $25^{\circ}C$

<条件 2-6(二次电镀)>

电镀铜浴液: 电镀铜浴液 [I]

电镀条件: 如表 10 所示

与实验例 13 同样评价得到的电镀铜覆膜的膜厚、拉伸强度(抗拉力)及伸展率。结果在表 10 表示。

表 10

			实验例 14
逆电解脉冲 (2次电镀)	正	阴极电流密度 [A/dm ²]	1
		脉冲时间 [ms]	30
	负	阴极电流密度 [A/dm ²]	3
		脉冲时间 [ms]	1
	处理时间 [min]		63
	电镀温度 [°C]		25
1次电镀的膜厚 [μm]			12.5
2次电镀的膜厚 [μm]			12.5
平均 (n=6) 抗拉力 [Agf/mm ²]			36
伸展率 [%]			19

[比较实验例 2]

作为被电镀物使用 SUS 板，用所述表 3 所示的处理工序形成电镀铜覆膜。电镀铜[工序(C-6)]只实施以下条件 2-7(二次电镀)。

工序(C-6)的电镀铜条件

<条件 2-7(二次电镀)>

电镀铜溶液: 电镀铜溶液 [I]

电镀条件: 如表 11 所示

与实验例 13 同样评价得到的电镀铜覆膜的膜厚、拉伸强度(抗拉力)及伸展率。结果在表 11 表示。

表 11

			比较实验例 2
逆电解脉冲 (2次电镀)	正	阴极电流密度 [A/dm ²]	1
		脉冲时间 [ms]	30
	负	阴极电流密度 [A/dm ²]	3
		脉冲时间 [ms]	1
	处理时间 [min]		125
	电镀温度 [°C]		25
电镀的膜厚 [μm]			25
平均 (n=6) 抗拉力 [kgf/mm ²]			37
伸展率 [%]			14

[比较实验例 3]

作为被电镀物使用 SUS 板，由所述表 3 所示的处理工序形成电镀

铜覆膜。电镀铜[工序(C-6)]只实施以下条件1-4(一次电镀)。

工序(C-6)的电镀铜条件

<条件1-4(一次电镀)>

电镀铜浴液: 电镀铜浴液[I]

阴极电流密度: $1.0\text{A}/\text{dm}^2$ (直流)

电镀时间: 115 分钟

电镀温度: 25°C

与实验例 13 同样评价得到的电镀铜覆膜的膜厚、拉伸强度(抗拉力)及伸展率。结果在表 12 表示。

表 12

	比较实验例 3
电镀的膜厚 [μm]	25
平均 (n=6) 抗拉力 [kgf/mm^2]	33
伸展率 [%]	30

从对比所述实验例 13、14 和比较实验例 2、3, 可以看出全部用逆电解脉冲进行电镀的比较实验例 2 的电镀覆膜的伸展率低, 电镀覆膜的延展性低。在覆膜的延展性低时, 在基板制造工序的热处理中, 在覆膜产生裂纹。通常认为, 在该评价中, 伸展率不在 15%以上、特别是 20%以上的覆膜上容易发生所述裂纹。与此相对, 认为特别是实验例 13 的电镀覆膜的伸展率的电镀覆膜的延展性几乎不降低, 与全部用直流电镀的比较实验例 3 有相同的值。

[实施例 1]

用半添加法制作层积基板。

在张贴铜 FR-4 基板上(厚度 0.4mm), 涂布 $70\mu\text{m}$ 的厚度的味之素(株)制加厚用绝缘树脂(环氧树脂), 在 150°C 固化 20 分钟。其后, 用激光起振装置形成 $\phi 100\mu\text{m}$ 的导孔。

接着, 由所述表 1、2 所示的处理工序(A-1~9 及 B-1~16), 形成 $0.7\mu\text{m}$ 的厚度的无电解电镀覆膜, 在 150°C 进行 30 分钟的退火处理。施行电镀保护层(水溶性型的负型感光性干膜光保护层)后, 施行电镀铜(用电镀铜同时实施导孔填充电镀和表面图案电镀)。电镀铜与实验

例 2 相同。

形成电路，用氢氧化钠水溶液除去保护层后，把不要的无电解镀铜覆膜用蚀刻(硫酸-过氧化氢蚀刻液处理)除去而形成电路，再涂布 $70\mu\text{m}$ 厚度的上述味之素(株)制加厚用绝缘树脂(环氧树脂)，在 150°C 固化 20 分钟的工序以后反复两次，制作层积 6 层电路的层积基板。

在得到的层积基板的电路(电镀铜覆膜)和绝缘树脂之间具有耐实用的充分的密合性。

[实施例 2]

用减法制作层积基板。

在松下电工制张贴铜 FR-4 基板上(厚度 0.2mm)，层积附带松下电工制树脂(绝缘树脂)的铜箔(FR-4)。其后，用激光起振装置形成 $\phi 100\mu\text{m}$ 的导孔。

接着，由所述表 1、2 所示的处理工序(A-1~9 及 B-1~16)，形成 $0.7\mu\text{m}$ 的厚度的无电解电镀覆膜，继续进行电镀铜(由铜镀同时实施导孔填充电镀和表面电镀)。电镀铜与实验例 3 相同。

接着，施行蚀刻保护层(水溶性型的负型感光性干膜光保护层)后，把不要的电镀铜覆膜及无电解镀铜覆膜用蚀刻(氯化铜(II)蚀刻液处理)除去形成电路，用氢氧化钠水溶液除去保护层，再层积附带松下电工制树脂(绝缘树脂)的铜箔(FR-4)的工序以后反复两次，制作层积 6 层电路的层积基板。

在得到的层积基板的电路(电镀铜覆膜)和绝缘树脂之间具有耐实用的充分的密合性。

[实施例 3]

用半添加法制作层积基板。

在张贴铜 FR-4 基板上(厚度 0.4mm)，涂布 $70\mu\text{m}$ 的厚度的味之素(株)制加厚用绝缘树脂(环氧树脂)，在 150°C 固化 20 分钟。其后，用激光起振装置形成 $\phi 100\mu\text{m}$ 的导孔。

接着，由所述表 1、2 所示的处理工序(A-1~9 及 B-1~16)，形成 $0.7\mu\text{m}$ 的厚度的无电解电镀覆膜，在 150°C 进行 30 分钟退火处理。施

行电镀保护层(水溶性型的负型感光性干膜光保护层)后,进行电镀铜(用电镀铜同时施行导孔填充电镀和表面图案电镀)。电镀铜与实验例7相同。

形成电路,用氢氧化钠水溶液除去保护层后,把不要的无电解镀铜覆膜用蚀刻(硫酸-过氧化氢蚀刻液处理)除去而形成电路,再涂布 $70\mu\text{m}$ 的厚度的所述味之素(株)制加厚用绝缘树脂(环氧树脂),在 150°C 固化20分钟的工序以后反复两次,制作层积6层电路的层积基板。

在得到的层积基板的电路(电镀铜覆膜)和绝缘树脂之间具有耐实用的充分的密合性。

[实施例4]

用减法制作层积基板。

在松下电工制张贴铜FR-4基板上(厚度 0.2mm),层积附带松下电工制树脂(绝缘树脂)的铜箔(FR-4)。其后,用激光起振装置形成 $\phi 100\mu\text{m}$ 的导孔。

接着,由所述表1、2所示的处理工序(A-1~9及B-1~16),形成 $0.7\mu\text{m}$ 的厚度的无电解电镀覆膜,继续进行电镀铜(由电镀铜同时实施导孔填充电镀和表面电镀)。电镀铜与实验例8相同。

接着,施加蚀刻保护层(水溶性型的负型感光性干膜光保护层)后,通过蚀刻(氯化铜(II)蚀刻液处理)把不要的电镀铜覆膜及无电解镀铜覆膜除去而形成电路,用氢氧化钠水溶液除去保护层,再反复两次层积附带松下电工制树脂(绝缘树脂)的铜箔(FR-4)的工序以后,制作层积6层电路的层积基板。

在得到的层积基板的电路(电镀铜覆膜)和绝缘树脂之间具有耐实用的充分的密合性。

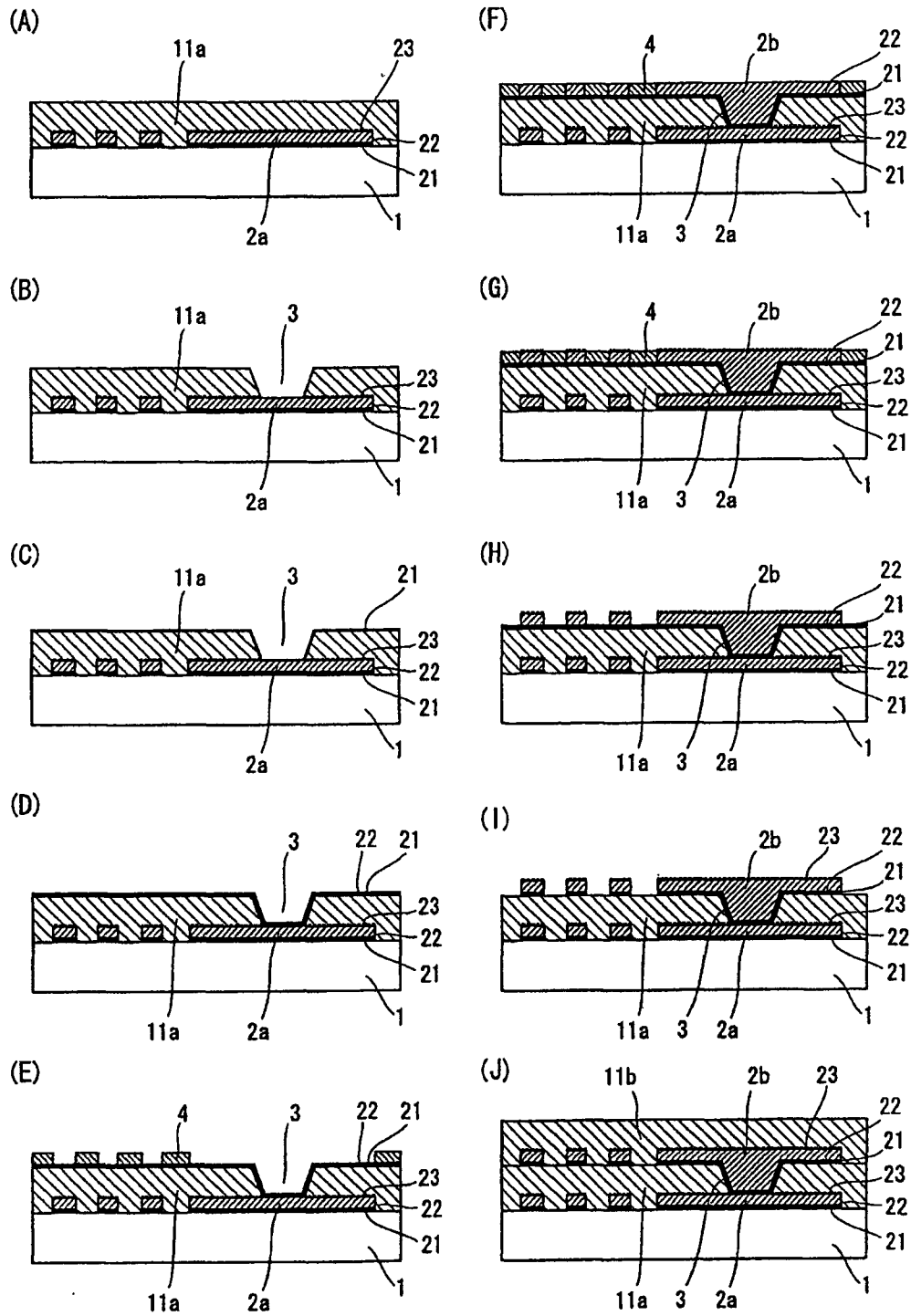


图1

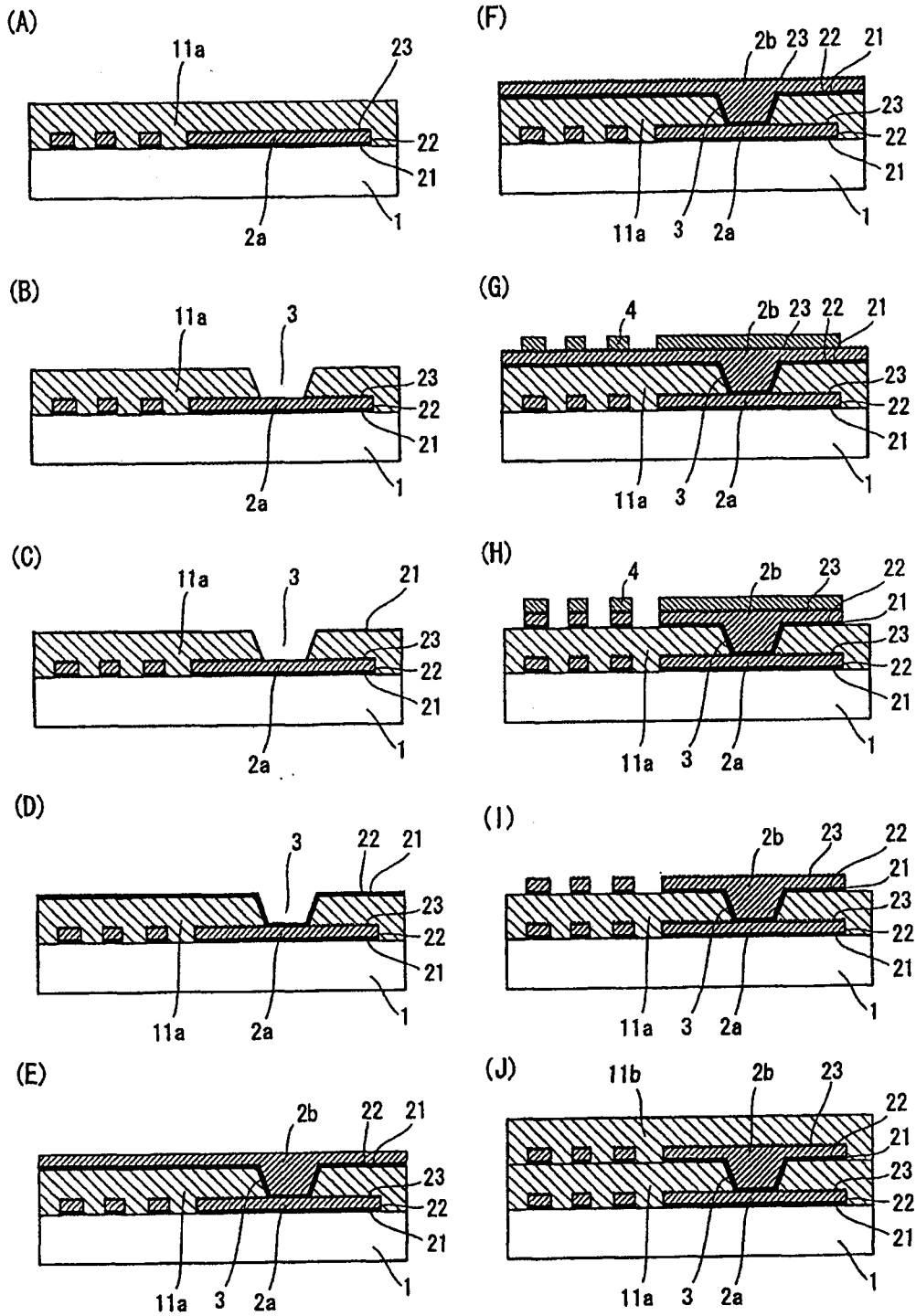


图2

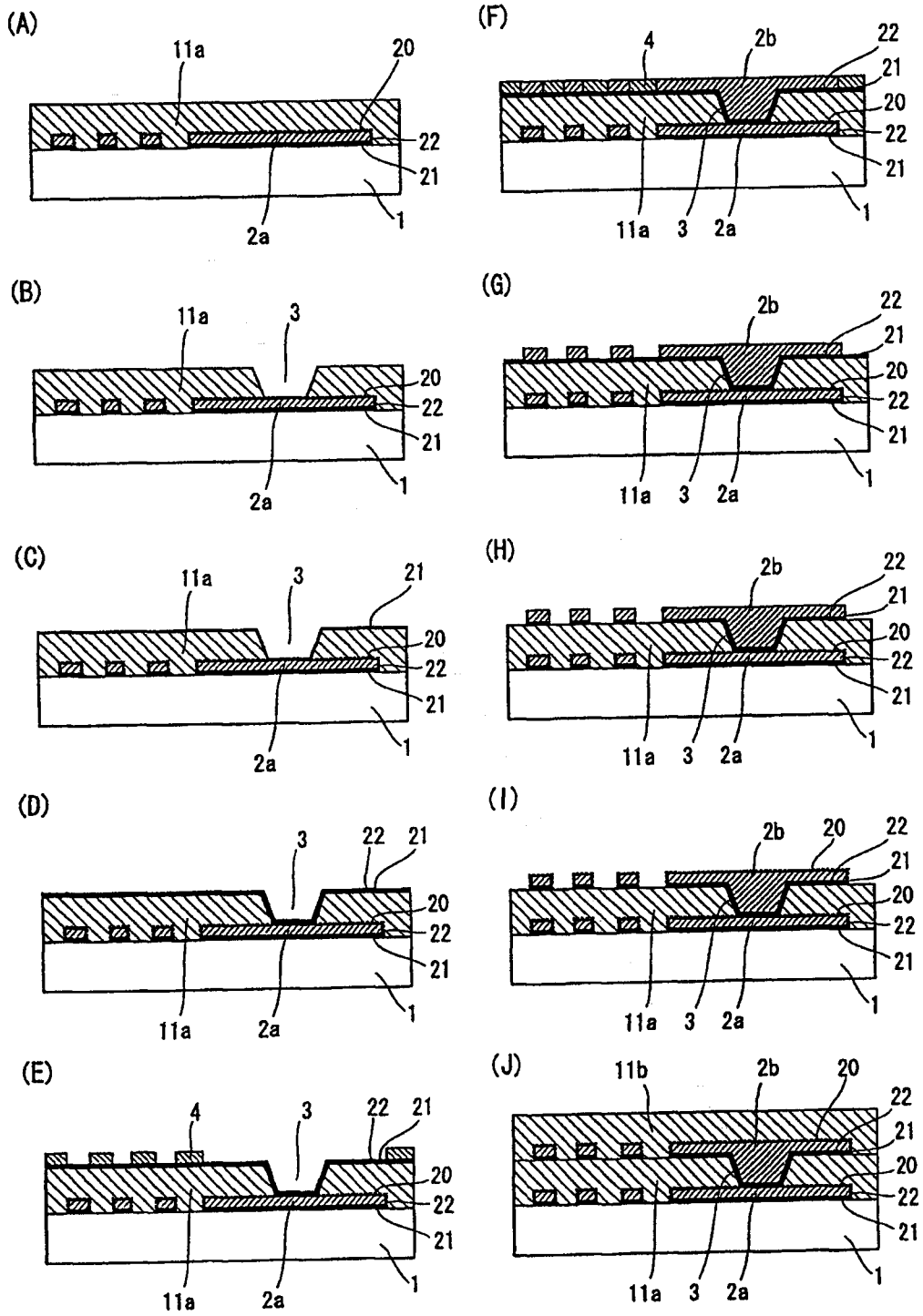


图 3

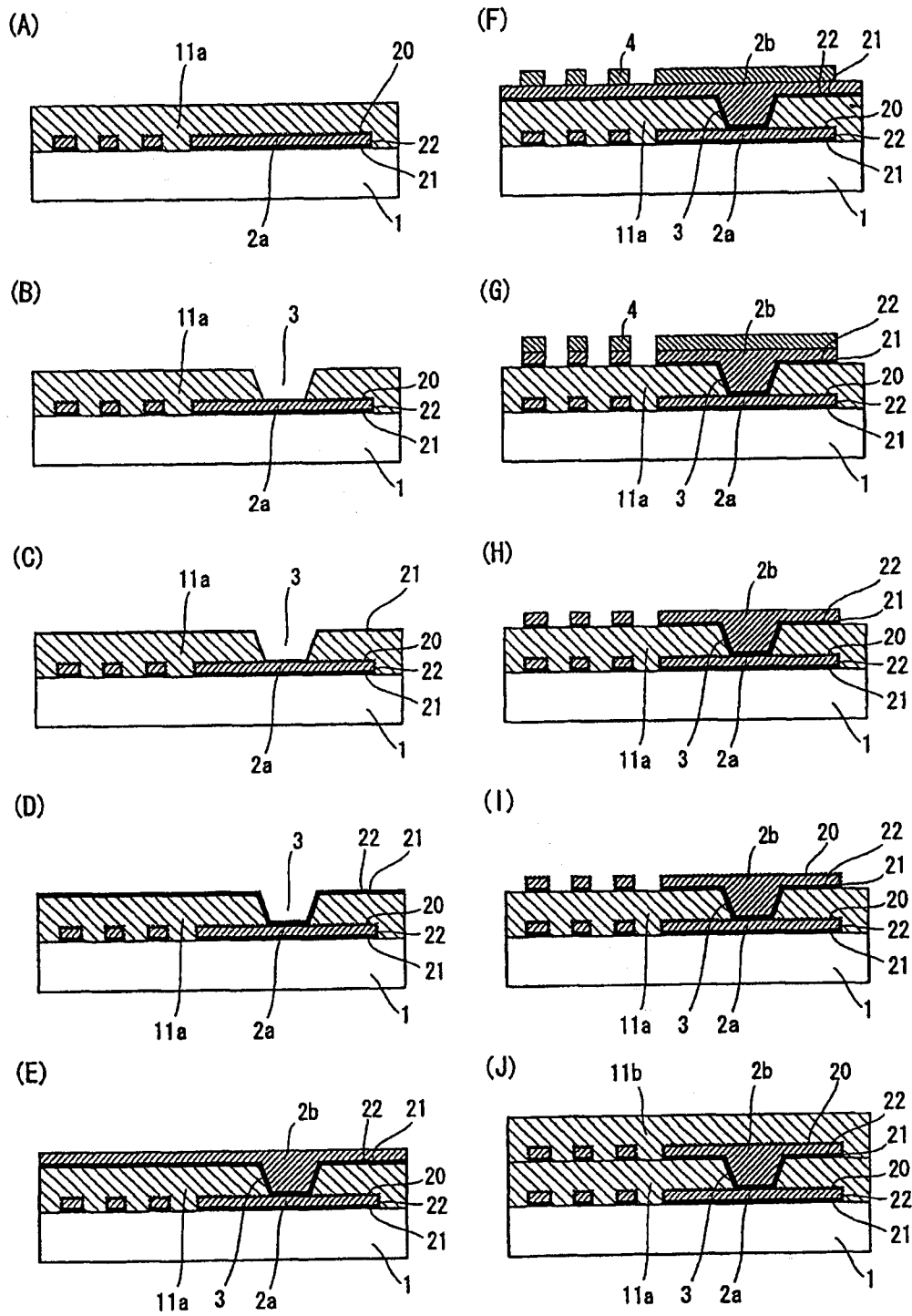


图 4

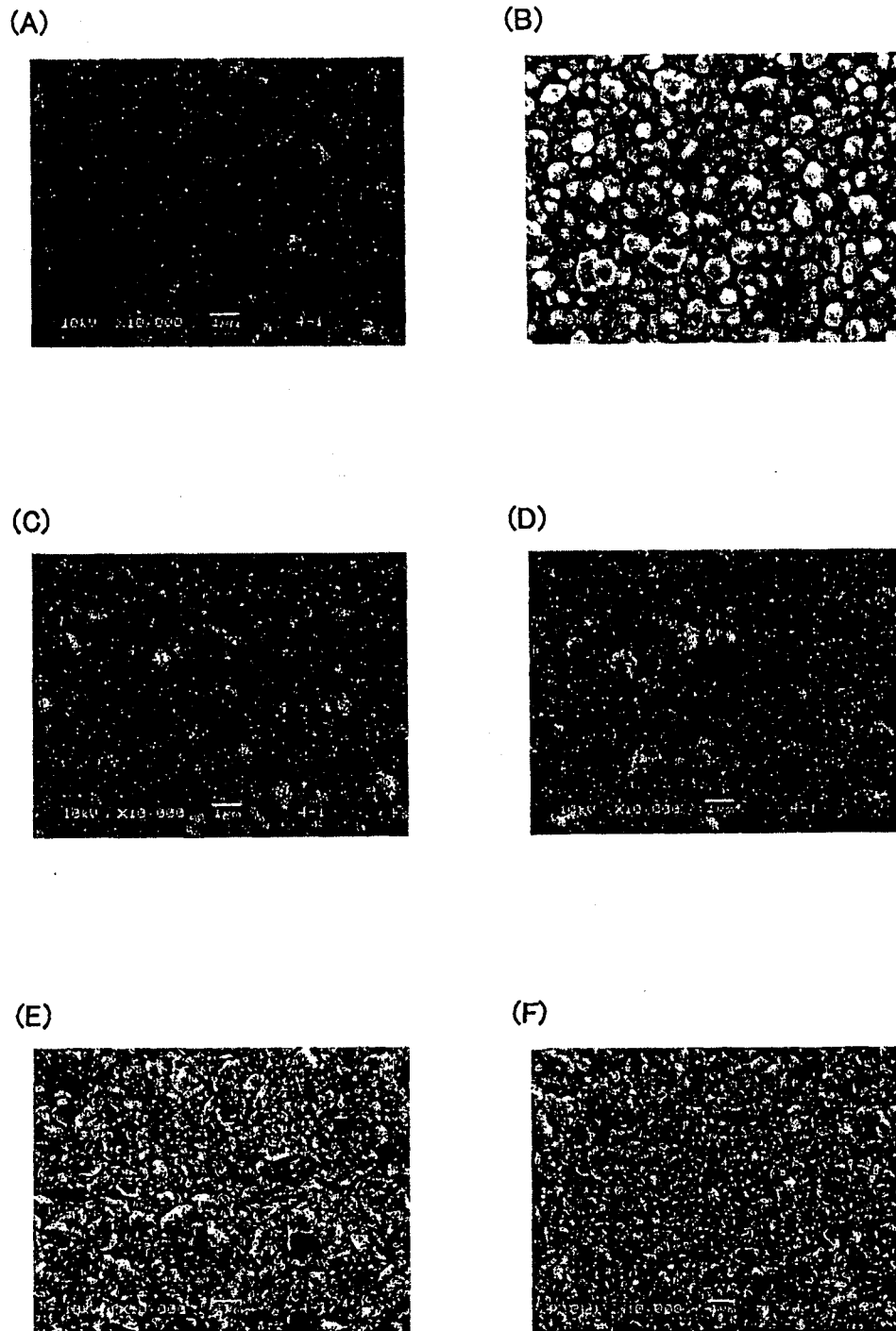


图5

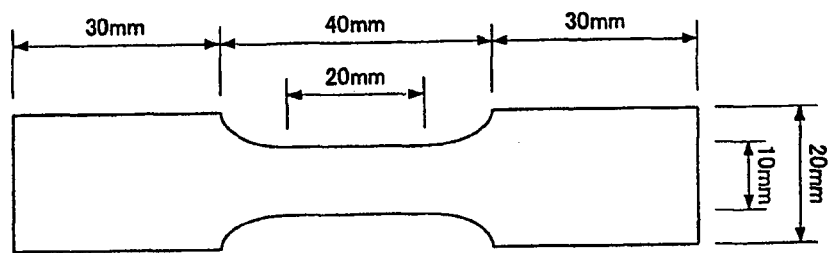


图6