



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I618814 B

(45)公告日：中華民國 107 (2018) 年 03 月 21 日

(21)申請案號：105130807

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 09 月 23 日

(51)Int. Cl. :	<i>C23C18/20</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C23C18/31</i>	<i>(2006.01)</i>
	<i>H05K3/38</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>B32B15/08</i>	<i>(2006.01)</i>
	<i>B32B7/06</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>H05K1/03</i>	<i>(2006.01)</i>
	<i>H01L23/12</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>H05K3/06</i>	<i>(2006.01)</i>
	<i>H05K3/18</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>H05K3/46</i>	<i>(2006.01)</i>

(30)優先權：2015/09/25 日本 JP2015-187537

(71)申請人：J X金屬股份有限公司(日本) JX NIPPON MINING & METALS CORPORATION
(JP)

日本

(72)發明人：森山晃正 MORIYAMA, TERUMASA (JP)；石井雅史 ISHII, MASAFUMI (JP)

(74)代理人：閻啟泰；林景郁

(56)參考文獻：

JP	2-144177A	JP	8-246163A
JP	2008-104936A	JP	2012-169598A
JP	2014-60407A		

審查人員：孫建文

申請專利範圍項數：28 項 圖式數：1 共 56 頁

(54)名稱

表面處理金屬箔、積層體、印刷配線板、半導體封裝、電子機器及印刷配線板之製造方法

(57)摘要

本發明提供一種金屬箔，其係藉由於金屬箔設置脫模層而使將該金屬箔貼合於樹脂基材時之樹脂基材可物理性剝離，從而於將金屬箔自樹脂基材去除之步驟中，可於不損傷轉印至樹脂基材之表面之金屬箔表面之輪廓之情況下以較佳之成本將金屬箔去除，又，可將樹脂成分不同之樹脂彼此以良好之密接性貼合。本發明之金屬箔於至少一表面具有表面處理層，且表面處理層側表面之水接觸角為 90 度以上。

指定代表圖：

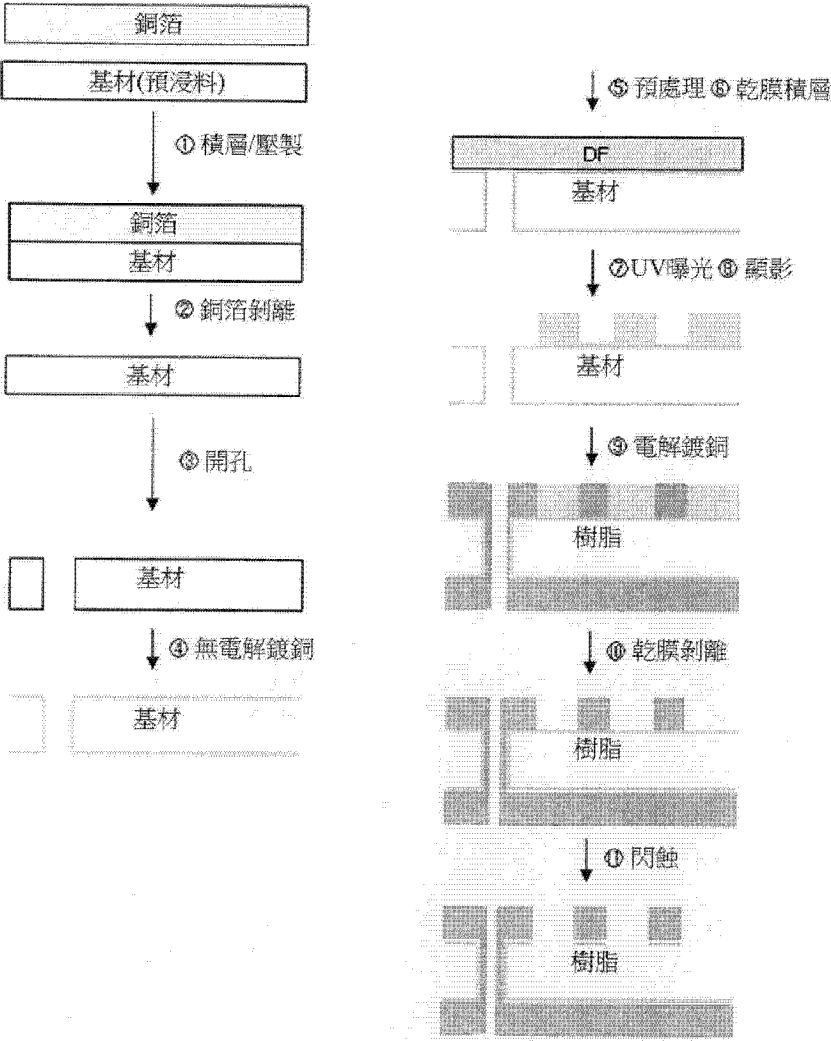


圖1

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

表面處理金屬箔、積層體、印刷配線板、半導體封裝、電子機器及印刷配線板之製造方法

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種表面處理金屬箔、積層體、印刷配線板、半導體封裝、電子機器及印刷配線板之製造方法。

【先前技術】

【0002】 印刷配線基板及半導體封裝基板之電路形成工藝方法之主流係減成法，但因近年來進一步之微細配線化，而 M-SAP (Modified Semi-Additive Process)、或使用金屬箔之表面輪廓之半加成法等新工藝方法興起。

【0003】 該等新電路形成工藝方法中，作為後者之使用金屬箔之表面輪廓之半加成法之一例，列舉如下方法。即，首先，對積層於樹脂基材之金屬箔之整個面進行蝕刻，利用雷射等對轉印有金屬箔表面輪廓之蝕刻基材面進行開孔，施加用以使開孔部導通之無電解鍍銅層，利用乾膜覆蓋無電解鍍銅表面，藉由 UV 曝光及顯影將電路形成部之乾膜去除，對未被乾膜覆蓋之無電解鍍銅面實施電解鍍銅，將乾膜剝離，最後利用含有硫酸、過氧化氫水之蝕刻液等對無電解鍍銅層進行蝕刻（閃蝕、快速蝕刻），藉此形成微細之電路（專利文獻 1、專利文獻 2）。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0004】

[專利文獻 1]日本特開 2006－196863 號公報

[專利文獻 2]日本特開 2007－242975 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0005】 然而，習知之使用金屬箔表面之輪廓之半加成法中，關於在不損傷金屬箔表面之輪廓之情況下良好地轉印至樹脂基材之表面之方面、以及以較佳之成本將該金屬箔去除之方面上仍存在研究之餘地。

【0006】 又，近年來，對於樹脂積層電路或樹脂等增層而製造積層體之技術進行了研究、開發。此時，存在於電路或樹脂等增層與樹脂之間無法獲得充分之密接性之情形，必須使單側之樹脂具有凹凸而謀求錨固效應所帶來之密接性提高。於硬化之樹脂表面留下凹凸之方法存在物理加工、化學加工等，但根據樹脂之物理性質或化學性質，存在該等方法不合適之情形。因此，對於在樹脂以良好之密接性設置電路或樹脂等增層之技術，亦期待進一步之開發。

[解決課題之技術手段]

【0007】 本發明人等努力進行研究，結果發現：藉由於金屬箔表面設置脫模層等表面處理層而使金屬箔具有特定之撥水表面，藉此，於將該金屬箔貼合於樹脂基材時，可將金屬箔自樹脂基材物理性剝離。並且發現：

藉由如上所述般使金屬箔可自樹脂基材物理性剝離，而於將金屬箔自樹脂基材去除之步驟中，可於不損傷轉印至樹脂基材之表面之金屬箔表面之輪廓之情況下以較佳之成本將金屬箔去除。進而發現：藉由將具有特定之撥水表面之金屬箔與樹脂基材貼合並使其硬化，其後將金屬箔去除，而使輪廓轉印至樹脂基材表面，藉此，可將樹脂基材與增層以良好之密接性積層。

【0008】 基於以上見解而完成之本發明於一態樣中係一種表面處理金屬箔，其於至少一表面具有表面處理層，且上述表面處理層側表面之水接觸角為 90 度以上。

【0009】 本發明之金屬箔於一實施形態中，上述表面處理層側表面之由 JIS B 0601 所定義之峰度 Rku 為 2.0~4.0。

【0010】 本發明之金屬箔於另一實施形態中，上述表面處理層具備上述脫模層，且上述脫模層使自上述脫模層側向上述金屬箔貼合有樹脂基材時之上述樹脂基材可剝離。

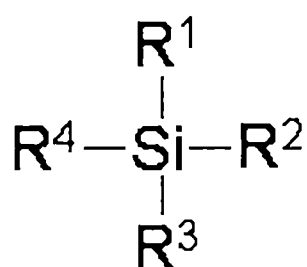
【0011】 本發明之表面處理金屬箔於又一實施形態中，上述脫模層係單獨使用或組合使用數種下式所表示之鋁酸鹽化合物、鈦酸鹽化合物、銦酸鹽化合物、該等之水解生成物、該水解生成物之縮合物而成，



（式中， R^1 為烷氧基或鹵素原子， R^2 為選自由烷基、環烷基及芳基所組成之群中之烴基、或一個以上之氫原子被取代為鹵素原子之該等基中之任一烴基，M 為 Al、Ti、Zr 中之任一者，n 為 0、1 或 2，m 為 1 以上且 M

之價數以下之整數，至少一個 R^1 為烷氧基；再者， $m+n$ 為 M 之價數，即，於 Al 之情形時為 3，於 Ti、Zr 之情形時為 4)。

【0012】 本發明之表面處理金屬箔於又一實施形態中，上述脫模層係單獨使用或組合使用數種下式所表示之矽烷化合物、其水解生成物、該水解生成物之縮合物而成，



(式中， R^1 為烷氧基或鹵素原子， R^2 為選自由烷基、環烷基及芳基所組成之群中之烴基、或一個以上之氫原子被取代為鹵素原子之該等基中之任一烴基， R^3 及 R^4 分別獨立地為鹵素原子、或烷氧基、或者選自由烷基、環烷基及芳基所組成之群中之烴基、或一個以上之氫原子被取代為鹵素原子之該等基中之任一烴基)。

【0013】 本發明之表面處理金屬箔於又一實施形態中，上述脫模層係使用分子內具有 2 個以下之巰基之化合物而成。

【0014】 本發明之表面處理金屬箔於又一實施形態中，於上述金屬箔與上述脫模層之間，設置有選自由粗化處理層、耐熱層、防銹層、鉻酸鹽處理層及矽烷偶合處理層所組成之群中之一種以上之層。

【0015】 本發明之表面處理金屬箔於又一實施形態中，於上述選自由粗化處理層、耐熱層、防銹層、鉻酸鹽處理層及矽烷偶合處理層所組成之

群中之一種以上之層之表面設置有樹脂層。

【0016】 本發明之表面處理金屬箔於又一實施形態中，於上述脫模層側表面設置有樹脂層。

【0017】 本發明之表面處理金屬箔於又一實施形態中，上述樹脂層係接著用樹脂、底塗劑或半硬化狀態之樹脂。

【0018】 本發明之表面處理金屬箔於又一實施形態中，厚度為5～210 μm 。

【0019】 本發明之表面處理金屬箔於又一實施形態中，上述金屬箔為銅箔。

【0020】 本發明於又一態樣中係一種積層體，其具備本發明之表面處理金屬箔、及設置於上述表面處理金屬箔之脫模層側之樹脂基材。

【0021】 本發明之積層體於一實施形態中，上述樹脂基材為預浸料，或者含有熱硬化性樹脂。

【0022】 本發明於又一態樣中係一種印刷配線板，其具備本發明之表面處理金屬箔。

【0023】 本發明於又一態樣中係一種半導體封裝，其具備本發明之印刷配線板。

【0024】 本發明於又一態樣中係一種電子機器，其具備本發明之印刷配線板或本發明之半導體封裝。

【0025】 本發明於又一態樣中係一種印刷配線板之製造方法，其具備：於本發明之表面處理金屬箔自上述表面處理層側貼合樹脂基材之步驟；藉由不進行蝕刻而將上述表面處理金屬箔自上述樹脂基材剝離，而獲

得於剝離面轉印有上述金屬箔之表面輪廓之樹脂基材之步驟；及於上述轉印有表面輪廓之樹脂基材之上述剝離面側形成電路之步驟。

【0026】 本發明之印刷配線板之製造方法於一實施形態中，形成於上述轉印有表面輪廓之樹脂基材之上述剝離面側之電路係鍍覆圖案或印刷圖案。

【0027】 本發明於又一態樣中係一種印刷配線板之製造方法，其具備：於本發明之表面處理金屬箔自上述表面處理層側貼合樹脂基材之步驟；藉由不進行蝕刻而將上述表面處理金屬箔自上述樹脂基材剝離，而獲得於剝離面轉印有上述金屬箔之表面輪廓之樹脂基材之步驟；及於上述轉印有表面輪廓之樹脂基材之上述剝離面側設置增層之步驟。

【0028】 本發明之印刷配線板之製造方法於又一實施形態中，構成上述增層之樹脂含有液晶聚合物或聚四氟乙烯。

[發明之效果]

【0029】 藉由於金屬箔設置脫模層而使將該金屬箔貼合於樹脂基材時之樹脂基材可物理性剝離，從而於將金屬箔自樹脂基材去除之步驟中，可於不損傷轉印至樹脂基材之表面之金屬箔表面之輪廓之情況下以較佳之成本將金屬箔去除。又，能夠以良好之密接性於樹脂基材上設置增層。

【圖式簡單說明】

【0030】 圖 1 表示使用銅箔之輪廓之半加成法之概略例。

【實施方式】

【0031】 （表面處理金屬箔）

本發明之表面處理金屬箔於至少一表面、即一表面或兩表面具有表面處理層，且上述表面處理層側表面之水接觸角為 90 度以上。又，本發明之表面處理金屬箔於一實施形態中，上述表面處理層具備脫模層，且上述脫模層使自上述脫模層側向上述金屬箔貼合有樹脂基材時之上述樹脂基材可剝離。如此，藉由將脫模層等表面處理層設置於金屬箔表面，而使金屬箔具有水接觸角為 90 度以上之撥水表面，其結果，於將該金屬箔貼合於樹脂基材時，金屬箔能夠自樹脂基材物理性剝離。並且，藉由使金屬箔可自樹脂基材物理性剝離，而於將金屬箔自樹脂基材去除之步驟中，可於不損傷轉印至樹脂基材之表面之金屬箔表面之輪廓之情況下以較佳之成本將金屬箔去除。進而，藉由將具有水接觸角為 90 度以上之撥水表面之金屬箔與樹脂基材貼合並使其硬化，其後將金屬箔去除，從而使輪廓轉印至樹脂基材表面，藉此，能夠以良好之密接性於樹脂基材上積層電路或樹脂等增層等。

【0032】 表面處理金屬箔由於具有水接觸角為 90 度以上之撥水表面，故而可良好地保持將金屬箔與樹脂基材貼合後之剝離性，並且能夠以良好之密接性設置將金屬箔剝離後之轉印有金屬箔表面之凹凸輪廓之樹脂基材表面與電路或樹脂等增層。

【0033】 若表面處理金屬箔之撥水表面之水接觸角未達 90 度，則會產生將金屬箔貼合於樹脂時之剝離強度變得過高之問題。金屬箔之撥水表面之水接觸角較佳為 90 度以上，更佳為 110 度以上。又，若表面處理金屬箔之撥水表面之水接觸角為 120 度以下，則於金屬箔不會自然地剝離而剝離性為適度之範圍內之方面上較佳。

【0034】 又，表面處理金屬箔表面之凹凸形狀亦作為影響剝離強度之因素而較重要。若供設置脫模層之金屬箔表面之峰度 Rku 為 2.0~4.0 之範圍，則可兼顧金屬箔之良好之脫模性、及於將金屬箔剝離後設置之電路或樹脂等增層之良好之密接性。

再者，於本說明書中，所謂「表面」、「金屬箔之表面」及「金屬箔表面」，於在金屬箔表面設置有粗化處理層、耐熱層、防銹層、鉻酸鹽處理層、矽烷偶合處理層、脫模層等表面處理層之情形時，係指設置該表面處理層後之表面（最外層之表面）。

【0035】 再者，脫模層亦可設置於金屬箔之兩面。又，貼合亦可進行壓接而貼合。又，脫模層亦可設置於金屬箔之兩面。

【0036】 金屬箔（亦稱作生箔）並無特別限定，可使用銅箔、鋁箔、鎳箔、銅合金箔、鎳合金箔、鋁合金箔、不鏽鋼箔、鐵箔、鐵合金箔等。

金屬箔（生箔）之厚度並無特別限定，例如可設為 5~105 μm 。又，就自樹脂基材之剝離變得容易之方面而言，金屬箔之厚度較佳為 9~70 μm ，更佳為 12~35 μm ，進而更佳為 18~35 μm 。

【0037】 以下，作為金屬箔（生箔）之例，對銅箔進行說明。作為銅箔（生箔）之製造方法，並無特別限定，例如可以下述之電解條件製作電解銅箔。

電解生箔之電解條件：

Cu ：30~190 g/L

H_2SO_4 ：100~400 g/L

氯化物離子 (Cl^-)：60~200 質量 ppm

動物膠：1～10 ppm

電解液溫度：25～80℃

電解時間：10～300 秒（根據析出之銅厚、電流密度進行調整）

電流密度：50～150 A/dm²

電解液線速度：1.5～5 m/sec

【0038】 於本發明中，將金屬箔自樹脂基材去除，意指藉由利用蝕刻等之化學處理將金屬箔自樹脂基材去除、或藉由剝離等物理性地將樹脂基材自金屬箔剝離。於將樹脂基材如上所述般於與本發明之表面處理金屬箔貼合後去除時，樹脂基材與表面處理金屬箔於脫模層分離。此時，於樹脂基材之剝離面亦可殘留有剝離層、下述金屬箔之粗化粒子、耐熱層、防銹層、鉻酸鹽處理層、矽烷偶合處理層等之一部分，但較佳為不存在殘留物。

【0039】 關於本發明之表面處理金屬箔，較佳為於自脫模層側向金屬箔貼合有樹脂基材時將樹脂基材剝離時之剝離強度為 200 gf/cm 以下。若以此方式進行控制，則樹脂基材之物理性剝離變得容易，金屬箔表面之輪廓被更良好地轉印至樹脂基材。該剝離強度更佳為 150 gf/cm 以下，進而更佳為 100 gf/cm 以下，進而更佳為 50 gf/cm 以下，典型而言為 1～200 gf/cm，更典型而言為 1～150 gf/cm。

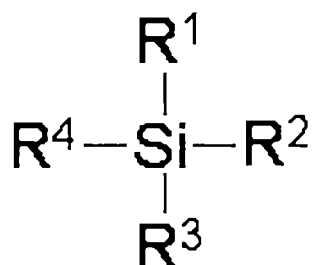
【0040】 繼而，對本發明中可使用之脫模層進行說明。

（1）矽烷化合物

藉由單獨使用或混合使用數種具有下式所表示之結構之矽烷化合物、或其水解生成物、或該水解生成物之縮合物（以下，簡記為矽烷化合物）而形成脫模層，從而於將表面處理金屬箔與樹脂基材貼合時，密接性會適

度地降低，可將剝離強度調節為上述範圍。

【0041】 式：



【0042】 （式中， R^1 為烷氧基或鹵素原子， R^2 為選自由烷基、環烷基及芳基所組成之群中之烴基、或一個以上之氫原子被取代為鹵素原子之該等基中之任一烴基， R^3 及 R^4 分別獨立地為鹵素原子、或烷氧基、或者選自由烷基、環烷基及芳基所組成之群中之烴基、或一個以上之氫原子被取代為鹵素原子之該等基中之任一烴基）

【0043】 該矽烷化合物必須具有至少一個烷氧基。於不存在烷氧基而僅由選自由烷基、環烷基及芳基所組成之群中之烴基、或一個以上之氫原子被取代為鹵素原子之該等基中之任一烴基構成取代基之情形時，存在樹脂基材與金屬箔之密接性過度降低之傾向。又，該矽烷化合物必須具有至少一個之選自由烷基、環烷基及芳基所組成之群中之烴基、或一個以上之氫原子被取代為鹵素原子之該等基中之任一烴基。其原因在於：於不存在該烴基之情形時，存在樹脂基材與金屬箔之密接性上升之傾向。再者，烷氧基中亦包含一個以上之氫原子被取代為鹵素原子之烷氧基。

【0044】 於將樹脂基材與金屬箔之剝離強度調節為上述範圍之方面而言，該矽烷化合物較佳為具有三個烷氧基、一個上述烴基（包含一個以

上之氫原子被取代為鹵素原子之烴基)。若以上式言此，則係指 R^3 及 R^4 兩者為烷氧基。

【0045】 作為烷氧基，並無限定，可列舉：甲氧基、乙氧基、正或異丙氧基、正、異或第三丁氧基、正、異或新戊氧基、正己氧基、環己氧基、正庚氧基、及正辛氧基等直鏈狀、支鏈狀、或環狀之碳數 1~20、較佳為碳數 1~10、更佳為碳數 1~5 之烷氧基。

作為鹵素原子，可列舉：氟原子、氯原子、溴原子及碘原子。

【0046】 作為烷基，並無限定，可列舉：甲基、乙基、正或異丙基、正、異或第三丁基、正、異或新戊基、正己基、正辛基、正癸基等直鏈狀或支鏈狀之碳數 1~20、較佳為碳數 1~10、更佳為碳數 1~5 之烷基。

【0047】 作為環烷基，並無限定，可列舉：環丙基、環丁基、環戊基、環己基、環庚基、環辛基等碳數 3~10、較佳為碳數 5~7 之環烷基。

【0048】 作為芳基，可列舉苯基、經烷基取代之苯基（例：甲苯基、二甲苯基）、1-或 2-萘基、蒽基等碳數 6~20、較佳為 6~14 之芳基。

【0049】 該等烴基之一個以上之氫原子亦可被取代為鹵素原子，例如可被取代為氟原子、氯原子、或溴原子。

【0050】 作為較佳之矽烷化合物之例，可列舉：甲基三甲氧基矽烷、乙基三甲氧基矽烷、正或異丙基三甲氧基矽烷、正、異或第三丁基三甲氧基矽烷、正、異或新戊基三甲氧基矽烷、己基三甲氧基矽烷、辛基三甲氧基矽烷、癸基三甲氧基矽烷、苯基三甲氧基矽烷；烷基取代苯基三甲氧基矽烷（例如對（甲基）苯基三甲氧基矽烷）、甲基三乙氧基矽烷、乙基三乙氧基矽烷、正或異丙基三乙氧基矽烷、正、異或第三丁基三乙氧基矽烷、

戊基三乙氧基矽烷、己基三乙氧基矽烷、辛基三乙氧基矽烷、癸基三乙氧基矽烷、苯基三乙氧基矽烷、烷基取代苯基三乙氧基矽烷（例如對（甲基）苯基三乙氧基矽烷）、（3,3,3-三氟丙基）三甲氧基矽烷、及十三氟辛基三乙氧基矽烷、甲基三氯矽烷、二甲基二氯矽烷、三甲基氯矽烷、苯基三氯矽烷、三甲基氟矽烷、二甲基二溴矽烷、二苯基二溴矽烷、該等之水解生成物、及該等之水解生成物之縮合物等。該等中，就獲取之容易性之觀點而言，較佳為丙基三甲氧基矽烷、甲基三乙氧基矽烷、己基三甲氧基矽烷、苯基三乙氧基矽烷、癸基三甲氧基矽烷。

【0051】 於脫模層之形成步驟中，矽烷化合物可以水溶液之形態進行使用。為了提高對水之溶解性，亦可添加甲醇或乙醇等醇。醇之添加於使用疏水性較高之矽烷化合物時尤其有效。矽烷化合物之水溶液藉由進行攪拌而促進烷氧基之水解，若攪拌時間較長，則會促進水解生成物之縮合。通常，於使用經過充分之攪拌時間而使水解及縮合充分進行之矽烷化合物時，存在樹脂基材與金屬箔之剝離強度降低之傾向。因此，可藉由攪拌時間之調整而調整剝離強度。作為使矽烷化合物溶解於水中後之攪拌時間並無限定，例如可設為 1~100 小時，典型而言可設為 1~30 小時。當然，亦存在不進行攪拌而使用之方法。

【0052】 於矽烷化合物在水溶液中之矽烷化合物之濃度較高時，存在金屬箔與板狀載體之剝離強度降低之傾向，可藉由矽烷化合物之濃度調整來調整剝離強度。

又，藉由提高矽烷化合物在水溶液中之矽烷化合物之濃度，可較習知進一步提高撥水性。矽烷化合物在水溶液中之矽烷化合物之濃度可設為 8

~15 體積%。若該濃度未達 8 體積%，則會產生撥水性不足（具體而言，存在水接觸角未達 90 度之情形），於超過 15 體積%之情形時，會產生矽烷化合物之溶解不良，於使該金屬箔與樹脂基板積層時，有因未反應矽烷化合物而產生鼓起之虞。

又，較佳為於在金屬箔之處理表面塗佈矽烷化合物後，實施 2 次乾燥步驟。第 1 次乾燥係僅出於使矽烷化合物之水溶液乾燥之目的而進行。第 2 次乾燥係藉由針對未完全進行縮合反應之矽烷化合物內之羥基，使縮合反應全部結束而消除殘留之 OH 基（羥基），而具有使撥水性提高之效果。第 1 次乾燥可以 80~120°C×10 秒~2 分鐘之條件進行，第 2 次乾燥可以 120~200°C×30 秒~5 分鐘之條件進行。

又，於使用矽烷化合物之水—醇混合溶液之情形時，為了使難溶於水之矽烷化合物均勻地溶解，該溶液中之醇濃度較佳為 20~80 體積%。若該溶液中之醇濃度未達 20 體積%，則存在矽烷化合物不溶解之情形，於超過 80 體積%之情形時，水解反應變得不完全，故而有矽烷化合物未被水解而直接殘留，撥水性降低，水之接觸角變小之虞。

【0053】 矽烷化合物之水溶液之 pH 並無特別限制，於酸性側或鹼性側均可利用。例如可以 3.0~10.0 之範圍之 pH 進行使用。就無需進行特別之 pH 調整之觀點而言，較佳為設為中性附近之 5.0~9.0 之範圍之 pH，更佳為設為 7.0~9.0 之範圍之 pH。

【0054】 （2）分子內具有 2 個以下之巰基之化合物

脫模層係使用分子內具有 2 個以下之巰基之化合物而構成，即便藉由介隔該脫模層將樹脂基材與金屬箔貼合，而密接性亦會適度地降低，可調

節剝離強度。

但是，於使分子內具有 3 個以上之巰基之化合物或其鹽介存於樹脂基材與金屬箔之間而將其等貼合之情形時，不符合降低剝離強度之目的。認為其原因在於：若分子內存在過量之巰基，則存在藉由巰基彼此、或巰基與板狀載體、或巰基與金屬箔之化學反應而過量地生成硫鍵、雙硫鍵或多硫鍵，於樹脂基材與金屬箔之間形成牢固之三維交聯結構，藉此剝離強度上升之情形。此種事例揭示於日本特開 2000-196207 號公報中。

【0055】 作為該分子內具有 2 個以下之巰基之化合物，可列舉：硫醇、二硫醇、硫羧酸或其鹽、二硫羧酸或其鹽、硫磺酸或其鹽、及二硫磺酸或其鹽，可使用選自該等中之至少一種。

【0056】 硫醇係分子內具有一個巰基者，例如由 $R-SH$ 表示。此處， R 表示亦可包含羥基或胺基之脂肪族系或芳香族系羥基或者雜環基。

【0057】 二硫醇係分子內具有兩個巰基者，例如由 $R(SH)_2$ 表示。 R 表示亦可包含羥基或胺基之脂肪族系或芳香族系羥基或者雜環基。又，兩個巰基可分別鍵結於相同之碳，亦可鍵結於互相不同之碳或氮。

【0058】 硫羧酸係有機羧酸之羥基被取代為巰基者，例如由 $R-CO-SH$ 表示。 R 表示亦可包含羥基或胺基之脂肪族系或芳香族系羥基或者雜環基。又，硫羧酸亦可以鹽之形態進行使用。再者，亦可使用具有兩個硫羧酸基之化合物。

【0059】 二硫羧酸係有機羧酸之羧基中之 2 個氧原子被取代為硫原子者，例如由 $R-(CS)-SH$ 表示。 R 表示亦可包含羥基或胺基之脂肪族系或芳香族系羥基或者雜環基。又，二硫羧酸亦可以鹽之形態進行使用。

再者，亦可使用具有兩個二硫羧酸基之化合物。

【0060】 硫磺酸係有機磺酸之羥基被取代為巰基者，例如由 $R(SO_2)-SH$ 表示。R 表示亦可包含羥基或胺基之脂肪族系或芳香族系羥基或者雜環基。又，硫磺酸亦可以鹽之形態進行使用。

【0061】 二硫磺酸係有機二磺酸之兩個羥基分別被取代為巰基者，例如由 $R-((SO_2)-SH)_2$ 表示。R 表示亦可包含羥基或胺基之脂肪族系或芳香族系羥基或者雜環基。又，兩個硫磺酸基可分別鍵結於相同之碳，亦可鍵結於互相不同之碳。又，二硫磺酸亦可以鹽之形態進行使用。

【0062】 此處，作為有關 R 之較佳之脂肪族系羥基，可列舉：烷基、環烷基，該等羥基可包含羥基與胺基之任一者或兩者。

【0063】 又，作為烷基，並無限定，可列舉：甲基、乙基、正或異丙基、正、異或第三丁基、正、異或新戊基、正己基、正辛基、正癸基等直鏈狀或支鏈狀之碳數 1~20、較佳為碳數 1~10、更佳為碳數 1~5 之烷基。

【0064】 又，作為環烷基，並無限定，可列舉：環丙基、環丁基、環戊基、環己基、環庚基、環辛基等碳數 3~10、較佳為碳數 5~7 之環烷基。

【0065】 又，作為有關 R 之較佳之芳香族羥基，可列舉：苯基、經烷基取代之苯基（例：甲苯基、二甲苯基）、1-或 2-萘基、蒽基等碳數 6~20、較佳為 6~14 之芳基，該等羥基可包含羥基與胺基之任一者或兩者。

【0066】 又，作為有關 R 之較佳之雜環基，可列舉：咪唑、三唑、四唑、苯并咪唑、苯并三唑、噻唑、苯并噻唑，可包含羥基與胺基之任一者或兩者。

【0067】 作為分子內具有 2 個以下之巰基之化合物之較佳之例，可列

舉：3-巰基-1,2-丙二醇、2-巰基乙醇、1,2-乙二硫醇、6-巰基-1-己醇、1-辛硫醇、1-十二烷硫醇、10-羥基-1-十二烷硫醇、10-羧基-1-十二烷硫醇、10-胺基-1-十二烷硫醇、1-十二烷硫醇磺酸鈉、苯硫酚、硫代苯甲酸、4-胺基苯硫酚、對甲苯硫醇、2,4-二甲基苯硫醇、3-巰基-1,2,4-三唑、2-巰基苯并噻唑。該等中，就水溶性與廢棄物處理上之觀點而言，較佳為 3-巰基-1,2-丙二醇。

【0068】 於脫模層之形成步驟中，分子內具有 2 個以下之巰基之化合物可以水溶液之形態進行使用。為了提高對水之溶解性，亦可添加甲醇或乙醇等醇。醇之添加於使用疏水性較高之分子內具有 2 個以下之巰基之化合物時尤其有效。

【0069】 分子內具有 2 個以下之巰基之化合物於水溶液中之濃度較高時，存在樹脂基材與金屬箔之剝離強度降低之傾向，可藉由調整分子內具有 2 個以下之巰基之化合物之濃度而調整剝離強度。

又，藉由提高分子內具有 2 個以下之巰基之化合物於水溶液中之濃度，可較習知進一步提高撥水性。分子內具有 2 個以下之巰基之化合物於水溶液中之濃度可設為 8~15 體積%。若該濃度未達 8 體積%，則會產生撥水性不足（具體而言，存在水接觸角未達 90 度之情形），於超過 15 體積%之情形時，會產生分子內具有 2 個以下之巰基之化合物之溶解不良，於使該金屬箔與樹脂基板積層時，有因未反應化合物而產生鼓起之虞。

又，較佳為於在金屬箔之處理表面塗佈分子內具有 2 個以下之巰基之化合物後，實施 2 次乾燥步驟。第 1 次乾燥係僅出於使分子內具有 2 個以下之巰基之化合物之水溶液乾燥之目的而進行。第 2 次乾燥係藉由調整配

位於金屬箔表面之分子內具有 2 個以下之巰基之化合物之排列，而具有使撥水性提高之效果。第 1 次乾燥可以 $80\sim 120^{\circ}\text{C}\times 10\text{ 秒}\sim 2\text{ 分鐘}$ 之條件進行，第 2 次乾燥可以 $120\sim 200^{\circ}\text{C}\times 30\text{ 秒}\sim 5\text{ 分鐘}$ 之條件進行。

又，於使用分子內具有 2 個以下之巰基之化合物之水－醇混合溶液之情形時，為了使難溶於水之分子內具有 2 個以下之巰基之化合物均勻地溶解，該溶液中之醇濃度較佳為 20～80 體積%。若該溶液中之醇濃度未達 20 體積%，則存在分子內具有 2 個以下之巰基之化合物不溶解之情形，於超過 80 體積%之情形時，有緻密地配位於金屬箔表面之分子內具有 2 個以下之巰基之化合物之排列混亂，撥水性降低，水之接觸角變小之虞。

【0070】 分子內具有 2 個以下之巰基之化合物之水溶液之 pH 並無特別限制，於酸性側或鹼性側均可利用。例如可以 3.0～10.0 之範圍之 pH 進行使用。就無需進行特別之 pH 調整之觀點而言，較佳為設為中性附近之 5.0～9.0 之範圍之 pH，更佳為設為 7.0～9.0 之範圍之 pH。

【0071】 (3) 金屬烷氧化物

可單獨使用或混合使用數種具有下式所表示之結構之鋁酸鹽化合物、鈦酸鹽化合物、銻酸鹽化合物、或其水解生成物、或該水解生成物之縮合物（以下，簡記為金屬烷氧化物）而構成脫模層。藉由介隔該脫模層將樹脂基材與金屬箔貼合，而使密接性適度地降低，可調節剝離強度。

【0072】



【0073】 式中， R^1 為烷氧基或鹵素原子， R^2 為選自由烷基、環烷基及

芳基所組成之群中之烴基、或一個以上之氫原子被取代為鹵素原子之該等基中之任一烴基，M 為 Al、Ti、Zr 中之任一者，n 為 0、1 或 2，m 為 1 以上且 M 之價數以下之整數，至少一個 R¹ 為烷氧基。再者，m+n 為 M 之價數，即，於 Al 之情形時為 3，於 Ti、Zr 之情形時為 4。

【0074】 該金屬烷氧化物必須具有至少一個烷氧基。於不存在烷氧基而僅由選自由烷基、環烷基及芳基所組成之群中之烴基、或一個以上之氫原子被取代為鹵素原子之該等基中之任一烴基構成取代基之情形時，存在樹脂基材與金屬箔之密接性過度降低之傾向。又，該金屬烷氧化物必須具有 0~2 個選自由烷基、環烷基及芳基所組成之群中之烴基、或一個以上之氫原子被取代為鹵素原子之該等基中之任一烴基。其原因在於：於具有 3 個以上之該烴基之情形時，存在樹脂基材與金屬箔之密接性過度降低之傾向。再者，烷氧基中亦包含一個以上之氫原子被取代為鹵素原子之烷氧基。於將樹脂基材與金屬箔之剝離強度調節為上述範圍之方面而言，該金屬烷氧化物較佳為具有兩個以上之烷氧基、一個或兩個上述烴基（包含一個以上之氫原子被取代為鹵素原子之烴基）。

【0075】 又，作為烷基，並無限定，可列舉：甲基、乙基、正或異丙基、正、異或第三丁基、正、異或新戊基、正己基、正辛基、正癸基等直鏈狀或支鏈狀之碳數 1~20、較佳為碳數 1~10、更佳為碳數 1~5 之烷基。

【0076】 又，作為環烷基，並無限定，可列舉：環丙基、環丁基、環戊基、環己基、環庚基、環辛基等碳數 3~10、較佳為碳數 5~7 之環烷基。

【0077】 又，作為有關 R² 之較佳之芳香族烴基，可列舉：苯基、經烷基取代之苯基（例：甲苯基、二甲苯基）、1-或 2-萘基、蒽基等碳數 6

～20、較佳為 6～14 之芳基，該等烴基可包含烴基與胺基之任一者或兩者。該等烴基之一個以上之氫原子亦可被取代為鹵素原子，例如可被取代為氟原子、氯原子、或溴原子。

【0078】 作為較佳之鋁酸鹽化合物之例，可列舉：三甲氧基鋁、甲基二甲氧基鋁、乙基二甲氧基鋁、正或異丙基二甲氧基鋁、正、異或第三丁基二甲氧基鋁、正、異或新戊基二甲氧基鋁、己基二甲氧基鋁、辛基二甲氧基鋁、癸基二甲氧基鋁、苯基二甲氧基鋁；烷基取代苯基二甲氧基鋁（例如對（甲基）苯基二甲氧基鋁）、二甲基甲氧基鋁、三乙氧基鋁、甲基二乙氧基鋁、乙基二乙氧基鋁、正或異丙基二乙氧基鋁、正、異或第三丁基二乙氧基鋁、戊基二乙氧基鋁、己基二乙氧基鋁、辛基二乙氧基鋁、癸基二乙氧基鋁、苯基二乙氧基鋁、烷基取代苯基二乙氧基鋁（例如對（甲基）苯基二乙氧基鋁）、二甲基乙氧基鋁、三異丙氧基鋁、甲基二異丙氧基鋁、乙基二異丙氧基鋁、正或異丙基二乙氧基鋁、正、異或第三丁基二異丙氧基鋁、戊基二異丙氧基鋁、己基二異丙氧基鋁、辛基二異丙氧基鋁、癸基二異丙氧基鋁、苯基二異丙氧基鋁、烷基取代苯基二異丙氧基鋁（例如對（甲基）苯基二異丙氧基鋁）、二甲基異丙氧基鋁、(3,3,3-三氟丙基)二甲氧基鋁、及十三氟辛基二乙氧基鋁、甲基二氯鋁、二甲基氯鋁、二甲基氯鋁、苯基二氯鋁、二甲基氟鋁、二甲基溴鋁、二苯基溴鋁、該等之水解生成物、及該等之水解生成物之縮合物等。該等中，就獲取之容易性之觀點而言，較佳為三甲氧基鋁、三乙氧基鋁、三異丙氧基鋁。

【0079】 作為較佳之鈦酸鹽化合物之例，可列舉：四甲氧基鈦、甲基三甲氧基鈦、乙基三甲氧基鈦、正或異丙基三甲氧基鈦、正、異或第三丁

基三甲氧基鈦、正、異或新戊基三甲氧基鈦、己基三甲氧基鈦、辛基三甲氧基鈦、癸基三甲氧基鈦、苯基三甲氧基鈦；烷基取代苯基三甲氧基鈦（例如對（甲基）苯基三甲氧基鈦）、二甲基二甲氧基鈦、四乙氧基鈦、甲基三乙氧基鈦、乙基三乙氧基鈦、正或異丙基三乙氧基鈦、正、異或第三丁基三乙氧基鈦、戊基三乙氧基鈦、己基三乙氧基鈦、辛基三乙氧基鈦、癸基三乙氧基鈦、苯基三乙氧基鈦、烷基取代苯基三乙氧基鈦（例如對（甲基）苯基三乙氧基鈦）、二甲基二乙氧基鈦、四異丙氧基鈦、甲基三異丙氧基鈦、乙基三異丙氧基鈦、正或異丙基三乙氧基鈦、正、異或第三丁基三異丙氧基鈦、戊基三異丙氧基鈦、己基三異丙氧基鈦、辛基三異丙氧基鈦、癸基三異丙氧基鈦、苯基三異丙氧基鈦、烷基取代苯基三異丙氧基鈦（例如對（甲基）苯基三異丙氧基鈦）、二甲基二異丙氧基鈦、（3,3,3-三氟丙基）三甲氧基鈦、及十三氟辛基三乙氧基鈦、甲基三氯鈦、二甲基二氯鈦、三甲基氯鈦、苯基三氯鈦、二甲基二氟鈦、二甲基二溴鈦、二苯基二溴鈦、該等之水解生成物、及該等之水解生成物之縮合物等。該等中，就獲取之容易性之觀點而言，較佳為四甲氧基鈦、四乙氧基鈦、四異丙氧基鈦。

【0080】 作為較佳之鋯酸鹽化合物之例，可列舉：四甲氧基鋯、甲基三甲氧基鋯、乙基三甲氧基鋯、正或異丙基三甲氧基鋯、正、異或第三丁基三甲氧基鋯、正、異或新戊基三甲氧基鋯、己基三甲氧基鋯、辛基三甲氧基鋯、癸基三甲氧基鋯、苯基三甲氧基鋯；烷基取代苯基三甲氧基鋯（例如對（甲基）苯基三甲氧基鋯）、二甲基二甲氧基鋯、四乙氧基鋯、甲基三乙氧基鋯、乙基三乙氧基鋯、正或異丙基三乙氧基鋯、正、異或第三丁基三乙氧基鋯、戊基三乙氧基鋯、己基三乙氧基鋯、辛基三乙氧基鋯、癸基

三乙氧基鋅、苯基三乙氧基鋅、烷基取代苯基三乙氧基鋅（例如對（甲基）苯基三乙氧基鋅）、二甲基二乙氧基鋅、四異丙氧基鋅、甲基三異丙氧基鋅、乙基三異丙氧基鋅、正或異丙基三乙氧基鋅、正、異或第三丁基三異丙氧基鋅、戊基三異丙氧基鋅、己基三異丙氧基鋅、辛基三異丙氧基鋅、癸基三異丙氧基鋅、苯基三異丙氧基鋅、烷基取代苯基三異丙氧基鋅（例如對（甲基）苯基三異丙氧基鋅）、二甲基二異丙氧基鋅、（3,3,3-三氟丙基）三甲氧基鋅、及十三氟辛基三乙氧基鋅、甲基三氯鋅、二甲基二氯鋅、三甲基氯鋅、苯基三氯鋅、二甲基二氟鋅、二甲基二溴鋅、二苯基二溴鋅、該等之水解生成物、及該等之水解生成物之縮合物等。該等中，就獲取之容易性之觀點而言，較佳為四甲氧基鋅、四乙氧基鋅、四異丙氧基鋅。

【0081】 於脫模層之形成步驟中，金屬烷氧化物可以水溶液之形態進行使用。為了提高對水之溶解性，亦可添加甲醇或乙醇等醇。醇之添加於使用疏水性較高之金屬烷氧化物時尤其有效。

【0082】 金屬烷氧化物於水溶液中之濃度較高時，存在樹脂基材與金屬箔之剝離強度降低之傾向，可藉由調整金屬烷氧化物濃度而調整剝離強度。

又，藉由提高金屬烷氧化物於水溶液中之濃度，可較習知進一步提高撥水性。金屬烷氧化物於水溶液中之濃度可設為 8~15 體積%。若該濃度未達 8 體積%，則會產生撥水性不足（具體而言，存在水接觸角未達 90 度之情形），於超過 15 體積%之情形時，會產生金屬烷氧化物之溶解不良，於使該金屬箔與樹脂基板積層時，有因未反應化合物而產生鼓起之虞。

又，較佳為於在金屬箔之處理表面塗佈金屬烷氧化物後，實施 2 次乾

燥步驟。第 1 次乾燥係僅出於使金屬烷氧化物之水溶液乾燥之目的而進行。第 2 次乾燥係藉由針對未完全進行縮合反應之金屬烷氧化物內之羥基，使縮合反應全部結束而消除殘留之 OH 基（羥基），而具有使撥水性提高之效果。第 1 次乾燥可以 $80\sim 120^{\circ}\text{C}\times 10\text{ 秒}\sim 2\text{ 分鐘}$ 之條件進行，第 2 次乾燥可以 $120\sim 200^{\circ}\text{C}\times 30\text{ 秒}\sim 5\text{ 分鐘}$ 之條件進行。

又，於使用金屬烷氧化物之水－醇混合溶液之情形時，為了使難溶於水之金屬烷氧化物均勻地溶解，該溶液中之醇濃度較佳為 20～80 體積%。若該溶液中之醇濃度未達 20 體積%，則存在金屬烷氧化物不溶解之情形，於超過 80 體積%之情形時，水解反應變得不完全，故而有金屬烷氧化物未被水解而直接殘留，撥水性降低，水之接觸角變小之虞。

【0083】 金屬烷氧化物之水溶液之 pH 並無特別限制，於酸性側或鹼性側均可利用。例如可以 3.0～10.0 之範圍之 pH 進行使用。就無需進行特別之 pH 調整之觀點而言，較佳為設為中性附近之 5.0～9.0 之範圍之 pH，更佳為設為 7.0～9.0 之範圍之 pH。

（4）其他

可將矽系脫模劑、具有脫模性之樹脂被膜等公知之具有脫模性之物質用於脫模層。

【0084】 關於本發明之表面處理金屬箔，亦可於金屬箔與脫模層之間設置有選自由粗化處理層、耐熱層、防銹層、鉻酸鹽處理層及矽烷偶合處理層所組成之群中之 1 種以上之層。此處，所謂鉻酸鹽處理層，係指經包含鉻酸酐、鉻酸、重鉻酸、鉻酸鹽或重鉻酸鹽之液體處理後之層。鉻酸鹽處理層亦可包含鈷、鐵、鎳、鉬、鋅、鈮、銅、鋁、磷、鎢、錫、砷及鈦

等元素（可為金屬、合金、氧化物、氮化物、硫化物等任意形態）。作為鉻酸鹽處理層之具體例，可列舉經鉻酸酐或重鉻酸鉀水溶液處理之鉻酸鹽處理層、或經含有鉻酸酐或重鉻酸鉀及鋅之處理液處理之鉻酸鹽處理層等。

【0085】 粗化處理層例如可藉由以下之處理而形成。

[球狀粗化]

使用由 Cu、H₂SO₄、As 所構成之以下所記載之銅粗化鍍浴形成球狀粗化粒子。

・液組成 1

CuSO₄·5H₂O 78～196 g/L

Cu 20～50 g/L

H₂SO₄ 50～200 g/L

砷 0.7～3.0 g/L

（電解鍍覆溫度 1） 30～76℃

（電流條件 1） 電流密度 35～105 A/dm²（浴之極限電流密度以上）

（鍍覆時間 1） 1～240 秒

繼而，為了防止粗化粒子之脫落及提高剝離強度，利用由硫酸、硫酸銅所構成之銅電解浴進行被覆鍍覆。將被覆鍍覆條件記載於下文。

・液組成 2

CuSO₄·5H₂O 88～352 g/L

Cu 22～90 g/L

H₂SO₄ 50～200 g/L

（電解鍍覆溫度 2） 25～80℃

(電流條件 2) 電流密度： $15 \sim 32 \text{ A/dm}^2$ (未達浴之極限電流密度)

(鍍覆時間 1) $1 \sim 240$ 秒

【0086】 又，作為耐熱層、防銹層，可使用公知之耐熱層、防銹層。

例如，耐熱層及／或防銹層可為包含選自鎳、鋅、錫、鈷、鉬、銅、鎢、磷、砷、鉻、鈮、鈦、鋁、金、銀、鉑族元素、鐵、鉭之群中之 1 種以上之元素之層，亦可為由選自鎳、鋅、錫、鈷、鉬、銅、鎢、磷、砷、鉻、鈮、鈦、鋁、金、銀、鉑族元素、鐵、鉭之群中之 1 種以上之元素所構成之金屬層或合金層。又，耐熱層及／或防銹層亦可包含含有選自鎳、鋅、錫、鈷、鉬、銅、鎢、磷、砷、鉻、鈮、鈦、鋁、金、銀、鉑族元素、鐵、鉭之群中之 1 種以上之元素之氧化物、氮化物、矽化物。又，耐熱層及／或防銹層亦可為包含鎳－鋅合金之層。又，耐熱層及／或防銹層亦可為鎳－鋅合金層。上述鎳－鋅合金層亦可為除了無法避免之雜質以外，含有 $50 \text{ wt}\% \sim 99 \text{ wt}\%$ 之鎳、 $50 \text{ wt}\% \sim 1 \text{ wt}\%$ 之鋅者。上述鎳－鋅合金層之鋅及鎳之合計附著量可為 $5 \sim 1000 \text{ mg/m}^2$ ，較佳為 $10 \sim 500 \text{ mg/m}^2$ ，較佳為 $20 \sim 100 \text{ mg/m}^2$ 。又，上述包含鎳－鋅合金之層或上述鎳－鋅合金層之鎳之附著量與鋅之附著量之比（＝鎳之附著量／鋅之附著量）較佳為 $1.5 \sim 10$ 。又，上述包含鎳－鋅合金之層或上述鎳－鋅合金層之鎳之附著量較佳為 $0.5 \text{ mg/m}^2 \sim 500 \text{ mg/m}^2$ ，更佳為 $1 \text{ mg/m}^2 \sim 50 \text{ mg/m}^2$ 。

【0087】 例如，耐熱層及／或防銹層亦可為依次積層附著量為 $1 \text{ mg/m}^2 \sim 100 \text{ mg/m}^2$ 、較佳為 $5 \text{ mg/m}^2 \sim 50 \text{ mg/m}^2$ 之鎳或鎳合金層、與附著量為 $1 \text{ mg/m}^2 \sim 80 \text{ mg/m}^2$ 、較佳為 $5 \text{ mg/m}^2 \sim 40 \text{ mg/m}^2$ 之錫層而成者，上述鎳合金層亦可由鎳－鉬、鎳－鋅、鎳－鉬－鈷中之任一種構成。又，

耐熱層及／或防銹層中，鎳或鎳合金與錫之合計附著量較佳為 $2 \text{ mg/m}^2 \sim 150 \text{ mg/m}^2$ ，更佳為 $10 \text{ mg/m}^2 \sim 70 \text{ mg/m}^2$ 。又，耐熱層及／或防銹層中，[鎳或鎳合金中之鎳附著量]／[錫附著量]較佳為 $0.25 \sim 10$ ，更佳為 $0.33 \sim 3$ 。

【0088】 再者，於矽烷偶合處理中所使用之矽烷偶合劑可使用公知之矽烷偶合劑，例如可使用胺基系矽烷偶合劑或環氧系矽烷偶合劑、巰基系矽烷偶合劑。又，對於矽烷偶合劑，亦可使用乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基苯基三甲氧基矽烷、 γ -甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、 γ -縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷、4-縮水甘油基丁基三甲氧基矽烷、 γ -胺基丙基三乙氧基矽烷、N- β （胺基乙基） γ -胺基丙基三甲氧基矽烷、N-3-（4-（3-胺基丙氧基）丁氧基）丙基-3-胺基丙基三甲氧基矽烷、咪唑矽烷、三吡矽烷、 γ -巰基丙基三甲氧基矽烷等。

【0089】 上述矽烷偶合處理層亦可使用環氧系矽烷、胺基系矽烷、甲基丙烯醯氧基系矽烷、巰基系矽烷等矽烷偶合劑等而形成。再者，此種矽烷偶合劑亦可混合 2 種以上而使用。其中，較佳為使用胺基系矽烷偶合劑或環氧系矽烷偶合劑而形成者。

【0090】 所謂此處所言之胺基系矽烷偶合劑，亦可為選自由 N-（2-胺基乙基）-3-胺基丙基三甲氧基矽烷、3-（N-苯乙烯基甲基-2-胺基乙基胺基）丙基三甲氧基矽烷、3-胺基丙基三乙氧基矽烷、雙（2-羥基乙基）-3-胺基丙基三乙氧基矽烷、胺基丙基三甲氧基矽烷、N-甲基胺基丙基三甲氧基矽烷、N-苯基胺基丙基三甲氧基矽烷、N-（3-丙烯醯氧基-2-羥基丙基）-3-胺基丙基三乙氧基矽烷、4-胺基丁基三乙氧基矽烷、（胺基乙基胺基甲基）苯乙基三甲氧基矽烷、N-（2-胺基乙基-

3-胺基丙基)三甲氧基矽烷、N-(2-胺基乙基-3-胺基丙基)三(2-乙基己氧基)矽烷、6-(胺基己基胺基丙基)三甲氧基矽烷、胺基苯基三甲氧基矽烷、3-(1-胺基丙氧基)-3,3-二甲基-1-丙烯基三甲氧基矽烷、3-胺基丙基三(甲氧基乙氧基乙氧基)矽烷、3-胺基丙基三乙氧基矽烷、3-胺基丙基三甲氧基矽烷、 ω -胺基十一烷基三甲氧基矽烷、3-(2-N-苄基胺基乙基胺基丙基)三甲氧基矽烷、雙(2-羟基乙基)-3-胺基丙基三乙氧基矽烷、(N,N-二乙基-3-胺基丙基)三甲氧基矽烷、(N,N-二甲基-3-胺基丙基)三甲氧基矽烷、N-甲基胺基丙基三甲氧基矽烷、N-苯基胺基丙基三甲氧基矽烷、3-(N-苯乙烯基甲基-2-胺基乙基胺基)丙基三甲氧基矽烷、 γ -胺基丙基三乙氧基矽烷、N- β (胺基乙基) γ -胺基丙基三甲氧基矽烷、N-3-(4-(3-胺基丙氧基)丁氧基)丙基-3-胺基丙基三甲氧基矽烷所組成之群中之矽烷偶合劑。

【0091】 矽烷偶合處理層較理想為以矽原子換算計以 $0.05 \text{ mg/m}^2 \sim 200 \text{ mg/m}^2$ 、較佳為 $0.15 \text{ mg/m}^2 \sim 20 \text{ mg/m}^2$ 、較佳為 $0.3 \text{ mg/m}^2 \sim 2.0 \text{ mg/m}^2$ 之範圍設置。於上述範圍之情形時，可進一步提高樹脂基材與金屬箔之密接性。

【0092】 又，可對金屬箔、粗化粒子層、耐熱層、防銹層、矽烷偶合處理層、鉻酸鹽處理層或脫模層之表面，進行國際公開編號 WO2008/053878、日本特開 2008-111169 號、日本專利第 5024930 號、國際公開編號 WO2006/028207、日本專利第 4828427 號、國際公開編號 WO2006/134868、日本專利第 5046927 號、國際公開編號 WO2007/105635、日本專利第 5180815 號、日本特開 2013-19056 號中所記載之表面處理。

【0093】 於本發明之表面處理金屬箔之表面亦可設置樹脂層。樹脂層通常設置於脫模層上。

【0094】 上述表面處理金屬箔之表面之樹脂層可為接著用樹脂、即接著劑，亦可為底塗劑，亦可為半硬化狀態（B 階段狀態）之接著用絕緣樹脂層。所謂半硬化狀態（B 階段狀態），包括如下狀態：即使用手指觸碰其表面，亦無黏著感，可將該絕緣樹脂層重疊來保管，進而，若受到加熱處理，則會產生硬化反應。上述表面處理金屬箔之表面之樹脂層較佳為於與脫模層接觸時表現出適度之剝離強度（例如 $2\text{ gf/cm} \sim 200\text{ gf/cm}$ ）之樹脂層。又，較佳為使用追隨金屬箔之表面之凹凸而難以產生有可能導致鼓起之空隙或氣泡之混入的樹脂。例如，於在金屬箔表面設置該樹脂層時，較佳為使用樹脂黏度為 $10000\text{ mPa} \cdot \text{s}$ （ 25°C ）以下、更佳為樹脂黏度為 $5000\text{ mPa} \cdot \text{s}$ （ 25°C ）以下等黏度較低之樹脂而設置樹脂層。藉由於表面處理金屬箔所積層之絕緣基板與表面處理金屬箔之間設置上述樹脂層，而即便於使用難以追隨金屬箔之表面之凹凸之絕緣基板之情形時，樹脂層亦追隨金屬箔表面，因此，可使表面處理金屬箔與絕緣基板之間難以產生空隙或氣泡，故而有效。

【0095】 又，上述表面處理金屬箔之表面之樹脂層可含有熱硬化性樹脂，亦可為熱塑性樹脂。又，上述表面處理金屬箔之表面之樹脂層亦可包含熱塑性樹脂。上述表面處理金屬箔之表面之樹脂層可包含公知之樹脂、樹脂硬化劑、化合物、硬化促進劑、介電體、反應觸媒、交聯劑、聚合物、預浸料、骨架材料等。又，上述表面處理金屬箔之表面之樹脂層亦可使用例如國際公開編號 WO2008/004399、國際公開編號 WO2008/053878、國

際公開編號 WO2009/084533、日本特開平 11-5828 號、日本特開平 11-140281 號、日本專利第 3184485 號、國際公開編號 WO97/02728、日本專利第 3676375 號、日本特開 2000-43188 號、日本專利第 3612594 號、日本特開 2002-179772 號、日本特開 2002-359444 號、日本特開 2003-304068 號、日本專利第 3992225 號、日本特開 2003-249739 號、日本專利第 4136509 號、日本特開 2004-82687 號、日本專利第 4025177 號、日本特開 2004-349654 號、日本專利第 4286060 號、日本特開 2005-262506 號、日本專利第 4570070 號、日本特開 2005-53218 號、日本專利第 3949676 號、日本專利第 4178415 號、國際公開編號 WO2004/005588、日本特開 2006-257153 號、日本特開 2007-326923 號、日本特開 2008-111169 號、日本專利第 5024930 號、國際公開編號 WO2006/028207、日本專利第 4828427 號、日本特開 2009-67029 號、國際公開編號 WO2006/134868、日本專利第 5046927 號、日本特開 2009-173017 號、國際公開編號 WO2007/105635、日本專利第 5180815 號、國際公開編號 WO2008/114858、國際公開編號 WO2009/008471、日本特開 2011-14727 號、國際公開編號 WO2009/001850、國際公開編號 WO2009/145179、國際公開編號 WO2011/068157、日本特開 2013-19056 號中所記載之物質（樹脂、樹脂硬化劑、化合物、硬化促進劑、介電體、反應觸媒、交聯劑、聚合物、預浸料、骨架材料等）及／或樹脂層之形成方法、形成裝置而形成。

【0096】 （積層體、半導體封裝、電子機器）

可於本發明之表面處理金屬箔之脫模層側設置樹脂基材而製作積層體。該積層體可利用紙基材酚樹脂、紙基材環氧樹脂、合成纖維布基材環

氧樹脂、玻璃布—紙複合基材環氧樹脂、玻璃布—玻璃不織布複合基材環氧樹脂及玻璃布基材環氧樹脂等形成樹脂基材。樹脂基材可為預浸料，亦可含有熱硬化性樹脂。又，藉由於該積層體之表面處理金屬箔形成電路，可製作印刷配線板。進而，可藉由於印刷配線板搭載電子零件類而製作印刷電路板。於本發明中，「印刷配線板」中亦包含以此種方式搭載有電子零件類之印刷配線板、印刷電路板及印刷基板。又，可使用該印刷配線板製作電子機器，亦可使用搭載有該電子零件類之印刷電路板製作電子機器，亦可使用搭載有該電子零件類之印刷基板製作電子機器。又，上述「印刷電路板」中，亦包含半導體封裝用電路形成基板。進而，可於半導體封裝用電路形成基板搭載電子零件類而製作半導體封裝。進而，亦可使用該半導體封裝製作電子機器。

【0097】（印刷配線板之製造方法）

本發明之印刷配線板之製造方法於一態樣中具備：於本發明之表面處理金屬箔自上述脫模層側貼合樹脂基材之步驟；藉由不進行蝕刻而將上述表面處理金屬箔自上述樹脂基材剝離，而獲得於剝離面轉印有上述金屬箔之表面輪廓之樹脂基材之步驟；及於上述轉印有表面輪廓之樹脂基材之上上述剝離面側形成電路之步驟。藉由此種構成，於金屬箔設置脫模層並將該金屬箔貼合於樹脂基材時之樹脂基材可物理性剝離，於將金屬箔自樹脂基材去除之步驟中，可於不損傷轉印至樹脂基材之表面之金屬箔表面之輪廓之情況下以較佳之成本將金屬箔去除。該製造方法中，亦可利用鍍覆圖案形成電路。於此情形時，可於形成鍍覆圖案後，利用該鍍覆圖案形成所需之電路而製作印刷配線板。又，亦可利用印刷圖案形成電路。於此情形時，

例如可於使用油墨中含有導電膏等之噴墨形成印刷圖案後，利用該印刷圖案形成所需之印刷電路而製作印刷配線板。

【0098】 進而，本發明之印刷配線板之製造方法於又一態樣中具備：於本發明之表面處理金屬箔自上述脫模層側貼合樹脂基材之步驟；藉由不進行蝕刻而將上述表面處理金屬箔自上述樹脂基材剝離，而獲得於剝離面轉印有上述金屬箔之表面輪廓之樹脂基材之步驟；及於上述轉印有表面輪廓之樹脂基材之上述剝離面側設置增層之步驟。藉由此種構成，於金屬箔設置脫模層並將該金屬箔貼合於樹脂基材時之樹脂基材可物理性剝離，於將金屬箔自樹脂基材去除之步驟中，可於不損傷轉印至樹脂基材之表面之金屬箔表面之輪廓之情況下以較佳之成本將金屬箔去除。又，藉由轉印至樹脂基材之特定之表面形狀，即便樹脂基材之樹脂成分與增層之樹脂成分不同，亦可將兩者以良好之密接性貼合。

【0099】 此處，關於構成設置於樹脂基材之表面之增層之樹脂，將該樹脂及樹脂基材於分別未進行任何處理之情況下相互貼合（將構成上述增層之樹脂及上述樹脂基材之未處理表面彼此貼合），進行拉伸而使其剝離，此時之強度（拉伸強度）亦可為 500 g/cm^2 以下。

【0100】 此處，所謂「增層」，係指具有導電層、配線圖案或電路、及樹脂之層。該樹脂之形狀亦可為層狀。又，上述導電層、配線圖案或電路、及樹脂可以任何方式設置。

增層可藉由於在剝離面轉印有上述金屬箔之表面輪廓之樹脂基材之剝離面側設置導電層、配線圖案或電路、及樹脂而製作。作為導電層、配線圖案或電路之形成方法，可使用半加成法、全加成法、減成法、部分加成

法等公知之方法。

增層亦可具有數層，亦可具有複數之導電層、配線圖案或電路、及樹脂（層）。

複數之導電層、配線圖案或電路亦可藉由樹脂而電性絕緣。亦可於藉由雷射及／或鑽孔器於樹脂上形成通孔及／或盲孔後，於該通孔及／或盲孔形成鍍銅等導通鍍覆，藉此，使電性絕緣之複數之導電層、配線圖案或電路電性連接。

再者，亦可將於表面設置有脫模層之表面處理金屬箔自上述脫模層側貼合於樹脂基材之兩面，其後，將表面處理金屬箔去除，並將表面處理金屬箔之表面輪廓轉印至樹脂基材之兩面，於該樹脂基材之兩面設置電路、配線圖案或增層，藉此製造印刷配線板。

【0101】 構成此種增層之樹脂可使用本說明書中所記載之樹脂、樹脂層、樹脂基材，可使用公知之樹脂、樹脂層、樹脂基材、絕緣體、預浸料、使玻璃布含浸樹脂而成之基材等。樹脂亦可含有無機物及／或有機物。又，構成增層之樹脂亦可由 LCP（液晶聚合物）或聚四氟乙烯等具有低相對介電常數之材料形成。近年來，隨著高頻製品之擴大，將 LCP（液晶聚合物）或聚四氟乙烯（Teflon：註冊商標）等具有低相對介電常數之材料引入印刷基板之構造中之動向活躍。此時，由於該等材料為熱塑性，故而於熱壓加工時無法避免形狀變化，利用 LCP（液晶聚合物）或聚四氟乙烯單獨成分之基板構成中，存在生產良率未得到提高之基本量產上之課題。上述本發明之製造方法中，對於此種問題，藉由使用環氧樹脂般之熱硬化性樹脂作為樹脂基板，並與此貼合，亦可提供一種高頻特性優異、且可防止加熱時

之形狀變形之印刷配線板。

【0102】 使用本發明之金屬箔並藉由半加成法，可形成微細電路。圖1中表示使用金屬箔（例如銅箔）之輪廓之半加成法之概略例。該半加成法中，使用金屬箔之表面輪廓。具體而言，首先，使本發明之表面處理金屬箔自脫模層側積層於樹脂基材而製作積層體。繼而，藉由蝕刻將積層體之金屬箔去除或剝離。繼而，利用稀硫酸等將轉印有金屬箔表面輪廓之樹脂基材之表面洗淨後，實施無電解鍍銅。繼而，利用乾膜等覆蓋樹脂基材之不形成電路之部分，對未被乾膜覆蓋之無電解鍍銅層之表面實施電（電解）鍍銅。其後，將乾膜去除後，將在不形成電路之部分所形成之無電解鍍銅層去除，藉此形成微細之電路。本發明中所形成之微細電路與轉印有本發明之金屬箔表面輪廓之樹脂基材之剝離面密接，故而其密接力（剝離強度）良好。

又，半加成法之另一實施形態為如下所述。

【0103】 所謂半加成法，係指如下方法：於樹脂基材或金屬箔上進行較薄之無電解鍍覆，形成圖案後，利用電解鍍覆及蝕刻形成導體圖案。因此，於使用半加成法之本發明之印刷配線板之製造方法之一實施形態中，包括：準備本發明之表面處理金屬箔及樹脂基材之步驟；

於上述表面處理金屬箔自脫模層側積層樹脂基材之步驟；

於將上述表面處理金屬箔與樹脂基材積層後，藉由蝕刻將上述表面處理金屬箔去除或剝離之步驟；

於將上述表面處理金屬箔剝離而產生之樹脂基材之剝離面設置通孔或／及盲孔之步驟；

對包含上述通孔或／及盲孔之區域進行除膠渣處理之步驟；

對於上述樹脂基材及包含上述通孔或／及盲孔之區域，利用稀硫酸等將樹脂基材表面洗淨，並設置無電解鍍覆層（例如無電解鍍銅層）之步驟；

於上述無電解鍍覆層上設置抗鍍覆層之步驟；

對上述抗鍍覆層進行曝光，其後，將形成電路之區域之抗鍍覆層去除之步驟；

於上述抗鍍覆層被去除之上述形成電路之區域設置電解鍍覆層（例如電解鍍銅層）之步驟；

將上述抗鍍覆層去除之步驟；及

藉由閃蝕等將上述形成電路之區域以外之區域中存在之無電解鍍覆層去除之步驟。

【0104】 於使用半加成法之本發明之印刷配線板之製造方法之另一實施形態中，包括：準備本發明之表面處理金屬箔及樹脂基材之步驟；

於上述表面處理金屬箔自脫模層側積層樹脂基材之步驟；

於將上述表面處理金屬箔與樹脂基材積層後，藉由蝕刻將上述表面處理金屬箔去除或剝離之步驟；

對於將上述表面處理金屬箔剝離而產生之樹脂基材之剝離面，利用稀硫酸等將樹脂基材表面洗淨，並設置無電解鍍覆層（例如無電解鍍銅層）之步驟；

於上述無電解鍍覆層上設置抗鍍覆層之步驟；

對上述抗鍍覆層進行曝光，其後，將形成電路之區域之抗鍍覆層去除之步驟；

於上述抗鍍覆層被去除之上述形成電路之區域設置電解鍍覆層（例如電解鍍銅層）之步驟；

將上述抗鍍覆層去除之步驟；及

藉由閃蝕等將上述形成電路之區域以外之區域中存在之無電解鍍覆層去除之步驟。

【0105】 如此，於將表面處理金屬箔剝離後之樹脂基材之剝離面形成電路，而可製作印刷電路形成基板、半導體封裝用電路形成基板。進而，可使用該電路形成基板製作印刷配線板、半導體封裝。進而，可使用該印刷配線板、半導體封裝製作電子機器。

【0106】 另一方面，於使用全加成法之本發明之印刷配線板之製造方法之另一實施形態中，包括：準備本發明之表面處理金屬箔及樹脂基材之步驟；

於上述表面處理金屬箔自脫模層側積層樹脂基材之步驟；

於將上述表面處理金屬箔與樹脂基材積層後，藉由蝕刻將上述表面處理金屬箔去除或剝離之步驟；

對於將上述表面處理金屬箔剝離而產生之樹脂基材之剝離面，利用稀硫酸等將樹脂基材表面洗淨之步驟；

於上述洗淨之樹脂基材表面設置抗鍍覆層之步驟；

對上述抗鍍覆層進行曝光，其後，將形成電路之區域之抗鍍覆層去除之步驟；

於上述抗鍍覆層被去除之上述形成電路之區域設置無電解鍍覆層（例如亦可為無電解鍍銅層、厚的無電解鍍覆層）之步驟；及

將上述抗鍍覆層去除之步驟。

再者，於半加成法及全加成法中，存在藉由將上述樹脂基材表面洗淨而發揮容易設置無電解鍍覆層之效果之情形。尤其於脫模層殘留於樹脂基材表面之情形時，藉由該洗淨而將脫模層之一部分或全部自樹脂基材表面去除，故而存在藉由上述樹脂基材表面之洗淨而發揮更容易設置無電解鍍覆層之效果之情形。該洗淨可使用利用公知之洗淨方法（所使用之液體之種類、溫度、液體之塗佈方法等）進行之洗淨。又，較佳為使用可將本發明之脫模層之一部分或全部去除之洗淨方法。

【0107】 如此，藉由全加成法，可於將表面處理金屬箔剝離後之樹脂基材之剝離面形成電路，而製作印刷電路形成基板、半導體封裝用電路形成基板。進而，使用該電路形成基板可製作印刷配線板、半導體封裝。進而，使用該印刷配線板、半導體封裝可製作電子機器。

【0108】 再者，利用具備 XPS（X 射線光電子光譜裝置）、EPMA（電子探針微量分析器）、EDX（能量分散型 X 射線分析）之掃描電子顯微鏡等機器測定表面處理金屬箔之表面，若檢測出 Si，則可推測於表面處理金屬箔之表面存在矽烷化合物。又，於表面處理金屬箔與樹脂基板之剝離強度（peel strength）處於 200 gf/cm 以下之情形時，可推定使用了本發明之脫模層所可使用之上述矽烷化合物。

【0109】 又，利用具備 XPS（X 射線光電子光譜裝置）、EPMA（電子探針微量分析器）、EDX（能量分散型 X 射線分析）之掃描電子顯微鏡等機器測定表面處理金屬箔之表面，於檢測出 S，並且表面處理金屬箔與樹脂基板之剝離強度（peel strength）處於 200 gf/cm 以下之情形時，可推測於表

面處理金屬箔之表面存在本案發明之脫模層所可使用之上述分子內具有 2 個以下之巰基之化合物。

【0110】 又，利用具備 XPS (X 射線光電子光譜裝置)、EPMA (電子探針微量分析器)、EDX (能量分散型 X 射線分析) 之掃描電子顯微鏡等機器測定表面處理金屬箔之表面，於檢測出 Al、Ti、Zr，並且表面處理金屬箔與樹脂基板之剝離強度 (peel strength) 處於 200 gf/cm 以下之情形時，可推測於表面處理金屬箔之表面存在本案發明之脫模層所可使用之上述金屬烷氧化物。

[實施例]

【0111】 以下，示出實驗例作為本發明之實施例及比較例，但該等實施例係為了使本發明及其優點更好理解而提供者，並不意圖限定發明。

【0112】 ・生箔 (表面處理前之金屬箔 (銅箔)) 之製造

以如下之電解條件製作表 1 中所記載之厚度之電解生箔。

(電解液組成)

Cu 120 g/L

H₂SO₄ 100 g/L

氯化物離子 (Cl⁻) 70 ppm

魚膠 6 ppm

電解液溫度 60°C

電流密度 70 A/dm²

電解液線速度 2 m/sec

【0113】 ・表面處理

繼而，作為表面處理，以下文所示之各條件對生箔之 M 面（無光澤面）進行粗化處理、障壁處理（耐熱處理）、防銹處理、矽烷偶合處理、樹脂層形成處理中之任一者或組合進行各處理。繼而，以下文所示之條件於銅箔之該處理側表面形成脫模層。再者，於未特別言及之情形時，各處理係以該記載順序進行。又，於表 1 中，各處理之欄中記載為「無」者表示未實施該等處理。

【0114】 （1）粗化處理

[球狀粗化]

使用由 Cu、 H_2SO_4 、As 所構成之以下所記載之銅粗化鍍浴形成球狀粗化粒子。

・液組成 1

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 78～118 g/L

Cu 20～30 g/L

H_2SO_4 12 g/L

砷 1.0～3.0 g/L

（電解鍍覆溫度 1） 25～33℃

（電流條件 1） 電流密度 78 A/dm² （浴之極限電流密度以上）

（鍍覆時間 1） 1～45 秒

繼而，為了防止粗化粒子之脫落及提高剝離強度，利用由硫酸、硫酸銅所構成之銅電解浴進行被覆鍍覆。將被覆鍍覆條件記載於下文。

・液組成 2

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 156 g/L

Cu 40 g/L

H₂SO₄ 120 g/L

(電解鍍覆溫度 2) 40°C

(電流條件 2) 電流密度：20 A/dm² (未達浴之極限電流密度)

(鍍覆時間 2) 1~60 秒

【0115】 (2) 障壁處理 (耐熱處理)

(液組成)

Ni 13 g/L

Zn 5 g/L

pH 2

(電解鍍覆條件)

溫度 40°C

電流密度 8 A/dm²

【0116】 (3) 防銹處理

(液組成)

CrO₃ 2.5 g/L

Zn 0.7 g/L

Na₂SO₄ 10 g/L

pH 4.8

(鋅鉻酸鹽條件)

溫度 54°C

電流密度 0.7 As/dm²

【0117】 (4) 矽烷偶合處理

(液組成)

四乙氧基矽烷含量 0.4%

pH 7.5

塗佈方法 溶液之噴霧

【0118】 (5) 脫模層之形成

[脫模層 A]

於使用噴塗機將以體積比計含有 8 vol%矽烷化合物（正丙基三甲氧基矽烷）之水－甲醇混合溶液塗佈於金屬箔（銅箔）之處理表面後，於 100℃之空氣中使銅箔表面乾燥 1 分鐘，其後於 150℃之空氣中進行 1 分鐘加熱處理而形成脫模層 A。使矽烷化合物溶解於水中後至進行塗佈前之攪拌時間係設為 30 小時，溶液中之甲醇濃度係設為以體積比計為 40 vol%，水溶液之 pH 係設為 3.8～4.2。

【0119】 [脫模層 B]

於使用噴塗機將以體積比計含有 8 vol%矽烷化合物（正己基三甲氧基矽烷）之水－甲醇混合溶液塗佈於金屬箔（銅箔）之處理表面後，於 100℃之空氣中使銅箔表面乾燥 1 分鐘，其後於 150℃之空氣中進行 1 分鐘加熱處理而形成脫模層 B。使矽烷化合物溶解於水中後至進行塗佈前之攪拌時間係設為 30 小時，溶液中之甲醇濃度係設為以體積比計為 40 vol%，水溶液之 pH 係設為 3.8～4.2。

【0120】 [脫模層 C]

於使用噴塗機將以體積比計含有 8 vol%矽烷化合物（正癸基三甲氧基

矽烷)之水—甲醇混合溶液塗佈於金屬箔(銅箔)之處理表面後,於 100℃之空氣中使銅箔表面乾燥 1 分鐘,其後於 150℃之空氣中進行 1 分鐘加熱處理而形成脫模層 C。使矽烷化合物溶解於水中後至進行塗佈前之攪拌時間係設為 30 小時,溶液中之甲醇濃度係設為以體積比計為 40 vol%,水溶液之 pH 係設為 3.8~4.2。

【0121】 [脫模層 D]

於使用噴塗機將以體積比計含有 8 vol%矽烷化合物(二甲基二甲氧基矽烷)之水—甲醇混合溶液塗佈於金屬箔(銅箔)之處理表面後,於 100℃之空氣中使銅箔表面乾燥 1 分鐘,其後於 150℃之空氣中進行 1 分鐘加熱處理而形成脫模層 D。使矽烷化合物溶解於水中後至進行塗佈前之攪拌時間係設為 30 小時,溶液中之甲醇濃度係設為以體積比計為 40 vol%,水溶液之 pH 係設為 3.8~4.2。

【0122】 [脫模層 E]

於使用噴塗機將以體積比計含有 8 vol%矽烷化合物(三氟丙基三甲氧基矽烷)之水—甲醇混合溶液塗佈於金屬箔(銅箔)之處理表面後,於 100℃之空氣中使銅箔表面乾燥 1 分鐘,其後於 150℃之空氣中進行 1 分鐘加熱處理而形成脫模層 E。使矽烷化合物溶解於水中後至進行塗佈前之攪拌時間係設為 30 小時,溶液中之甲醇濃度係設為以體積比計為 40 vol%,水溶液之 pH 係設為 3.8~4.2。

【0123】 [脫模層 F]

使用 1—十二烷硫醇磺酸鈉作為分子內具有 2 個以下之巰基之化合物,使用噴塗機將 1—十二烷硫醇磺酸鈉之水—甲醇混合溶液(1—十二烷硫醇

磺酸鈉濃度：8 vol%）塗佈於金屬箔（銅箔）之處理面，然後，於 100℃ 之空氣中使銅箔表面乾燥 1 分鐘，其後於 150℃ 之空氣中進行 1 分鐘加熱處理而形成脫模層 F。溶液中之甲醇濃度係設為以體積比計為 40 vol%，溶液之 pH 係設為 5~9。

【0124】 [脫模層 G]

使用作為鋁酸鹽化合物之三異丙氧基鋁作為金屬烷氧化物，使用噴塗機將三異丙氧基鋁之水—甲醇混合溶液（三異丙氧基鋁濃度：8 vol%）塗佈於金屬箔（銅箔）之處理面，然後，於 100℃ 之空氣中使銅箔表面乾燥 1 分鐘，其後於 150℃ 之空氣中進行 1 分鐘加熱處理而形成脫模層 G。使鋁酸鹽化合物溶解於水中後至進行塗佈前之攪拌時間係設為 2 小時，溶液中之醇濃度係設為以體積比計為 40 vol%，溶液之 pH 係設為 5~9。

【0125】 [脫模層 H]

使用作為鈦酸鹽化合物之正癸基三異丙氧基鈦作為金屬烷氧化物，使用噴塗機將正癸基三異丙氧基鈦之水—甲醇混合溶液（正癸基三異丙氧基鈦濃度：8 vol%）塗佈於金屬箔（銅箔）之處理面，然後，於 100℃ 之空氣中使銅箔表面乾燥 1 分鐘，其後於 150℃ 之空氣中進行 1 分鐘加熱處理而形成脫模層 H。使鈦酸鹽化合物溶解於水中後至進行塗佈前之攪拌時間係設為 24 小時，溶液中之醇濃度係設為以體積比計為 40 vol%，水溶液之 pH 係設為 5~9。

【0126】 [脫模層 I]

使用作為鉛酸鹽化合物之正丙基三正丁氧基鉛作為金屬烷氧化物，使用噴塗機將正丙基三正丁氧基鉛之水—甲醇混合溶液（正丙基三正丁氧基

鉛濃度：8 vol%）塗佈於金屬箔（銅箔）之處理面，然後，於 100°C 之空氣中使銅箔表面乾燥 1 分鐘，其後於 150°C 之空氣中進行 1 分鐘加熱處理而形成脫模層 I。使鉛酸鹽化合物溶解於水中後至進行塗佈前之攪拌時間係設為 12 小時，溶液中之醇濃度係設為以體積比計為 40 vol%，水溶液之 pH 係設為 5~9。

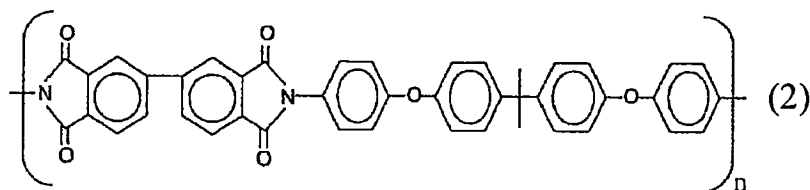
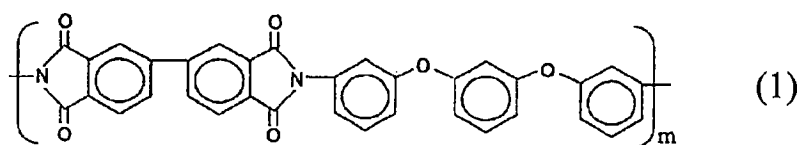
【0127】 (6) 樹脂層形成處理

關於實施例 1，於形成脫模層後，進而以下述之條件形成樹脂層。

（樹脂合成例）

向於裝附有不鏽鋼製之碇型攪拌棒、氮氣導入管及活栓之捕集器上安裝有裝上球形冷卻管之回流冷卻器的 2 升之三口燒瓶中添加 3,4,3',4'-聯苯四羧酸二酐 117.68 g (400 mmol)、1,3-雙(3-胺基苯氧基)苯 87.7 g (300 mmol)、 γ -戊內酯 4.0 g (40 mmol)、吡啶 4.8 g (60 mmol)、N-甲基-2-吡咯啉酮（以下記為 NMP）300 g、甲苯 20 g，於 180°C 加熱 1 小時後冷卻至室溫附近，其後添加 3,4,3',4'-聯苯四羧酸二酐 29.42 g (100 mmol)、2,2-雙{4-(4-胺基苯氧基)苯基}丙烷 82.12 g (200 mmol)、NMP 200 g、甲苯 40 g，於室溫下混合 1 小時後，於 180°C 加熱 3 小時，獲得固形物成分 38% 之嵌段共聚合聚醯亞胺。關於該嵌段共聚合聚醯亞胺，下文所示之通式 (1): 通式 (2) = 3:2，數量平均分子量為 70000，重量平均分子量為 150000。

【0128】



【0129】 利用 NMP 將合成例中所獲得之嵌段共聚合聚醯亞胺溶液進一步稀釋，製成固形物成分 10%之嵌段共聚合聚醯亞胺溶液。於該嵌段共聚合聚醯亞胺溶液中，將雙（4－馬來醯亞胺苯基）甲烷（BMI－H、K・I Chemical Industry）設為固形物成分重量比率 35，將嵌段共聚合聚醯亞胺設為固形物成分重量比率 65（即，樹脂溶液中所含之雙（4－馬來醯亞胺苯基）甲烷固形物成分重量：樹脂溶液中所含之嵌段共聚合聚醯亞胺固形物成分重量＝35：65），於 60℃溶解混合 20 分鐘而製成樹脂溶液。其後，將上述樹脂溶液塗佈於脫模層形成面，於氮氣環境下，於 120℃進行 3 分鐘乾燥處理，並於 160℃進行 3 分鐘乾燥處理後，最後於 300℃進行 2 分鐘加熱處理，製作具備樹脂層之銅箔。再者，樹脂層之厚度係設為 2 μm 。

【0130】 （7）各種評價

・水接觸角之評價

金屬箔表面之水接觸角係藉由協和界面科學股份有限公司製造之 FACE CA－D 進行測定。測定所使用之水係 pH6～8、溫度 25℃之離子交換水。接觸角之測定係於將液滴滴至金屬箔表面後 1 分鐘以內進行。

【0131】 ・峰度（Rku）之測定

金屬箔表面之峰度（Rku）係使用 Olympus 股份有限公司製造之雷射顯

微鏡 OLS4100 並依據 JIS B 0601 2001 標準模式進行測定。測定長度係設為 258 μm 。又，測定時之溫度係設為 23~25°C。

【0132】 • 積層體之製造

將以下之樹脂基材 1~3 中之任一者貼合於各表面處理金屬箔之脫模層側表面。

基材 1：Mitsubishi Gas Chemical(股份有限公司)製造之 GHPL-830 MBT

基材 2：日立化成工業（股份有限公司）製造之 679-FG

基材 3：Sumitomo Bakelite（股份有限公司）製造之 EI-6785TS-F

積層壓製之溫度、壓力、時間係使用各基材製造商之推薦條件。

【0133】 • 表面處理金屬箔之剝離性之評價

對於積層體，依據 IPC-TM-650，藉由拉伸試驗機 Autograph 100 測定將樹脂基材自銅箔剝離時之常態剝離強度，以如下標準評價表面處理金屬箔之剝離性。

A：未達 2 gf/cm。

B：為 2~200 gf/cm 之範圍。

C：超過 200 gf/cm。

【0134】 • 樹脂之破壞模式之評價

利用電子顯微鏡觀察上述剝離後之樹脂基材之剝離面，對樹脂之破壞模式（凝聚、界面、凝聚與界面之混合存在）進行觀察。關於樹脂之破壞模式，「界面」表示於銅箔與樹脂之界面發生剝離，「凝聚」表示剝離強度過強而樹脂遭到破壞，「混合存在」表示上述「界面」與「凝聚」混合存在。

【0135】 • 電路剝離、基板鼓起之評價

使用鍍覆液[液組成、Cu：50 g/L、H₂SO₄：50 g/L、Cl：60 ppm) 於上述剝離後之樹脂基材 1~3 之剝離面形成銅鍍覆圖案(線/間隙=50 μm/50 μm)(例 1)。又，使用含有導電膏之油墨，藉由噴墨而於上述剝離後之樹脂基材之剝離面形成印刷圖案(線/間隙=50 μm/50 μm)(例 2)。又，將由液晶聚合物所構成之樹脂層(假定為構成增層之樹脂)層壓於上述剝離後之樹脂基材之剝離面(例 3)。

繼而，分別藉由可靠性試驗(250°C±10°C×1 小時之加熱試驗)確認是否產生電路剝離或基板鼓起。再者，評價樣品之大小係設為 250 mm×250 mm，每個樣品編號係對 3 個樣品進行測定。

將未產生電路剝離及基板鼓起者評價為「◎」。將雖然產生少量電路剝離或基板鼓起(1 個樣品中為 3 處以下)，但若對使用之位置進行挑選，則可作為製品使用者評價為「○」。又，將產生大量(1 個樣品中超過 3 處)電路剝離或基板鼓起而無法作為製品使用者評價為「×」。

將各試驗條件及評價結果示於表 1。

【0136】 [表 1]

	電解生箔 電解條件			粗化處理	障壁處理	防銹處理	矽烷偶合處理	脫模層	Rku	水接觸角(度)	剝離強度	破壞模式	評價例 1	評價例 2	評價例 3
	厚度(μm)	電流密度(A/dm ²)	電解液線速度(m/sec)												
實施例 1	18	100	2	無	無	有	無	A	3.0	112	B	界面	◎	◎	◎
實施例 2	18	100	2	無	無	有	無	B	3.0	92	B	界面	◎	◎	◎
實施例 3	18	100	2	無	無	有	無	C	3.0	106	B	界面	◎	◎	◎
實施例 4	18	100	2	無	無	有	無	D	3.0	98	B	界面	◎	◎	◎
實施例 5	18	100	2	無	無	有	無	E	3.0	102	B	界面	◎	◎	◎
實施例 6	18	100	2	無	無	有	無	F	3.0	94	B	界面	◎	○	◎
實施例 7	18	100	2	無	無	有	無	G	3.0	94	B	界面	○	◎	○
實施例 8	18	100	2	無	無	有	無	H	3.0	98	B	界面	◎	○	◎
實施例 9	18	100	2	無	無	有	無	I	3.0	96	B	界面	◎	○	○
實施例 10	12	100	2	無	有	有	有	A	2.2	104	B	界面	◎	◎	○
實施例 11	70	100	2	無	無	有	無	A	3.9	117	B	界面	◎	◎	○
實施例 12	5	100	2	無	無	有	無	A	1.8	112	A	界面	◎	○	○
實施例 13	210	100	2	無	無	有	無	A	4.2	100	C	界面	◎	◎	○
比較例 1	18	100	2	無	無	有	無	無	3.0	48	C	凝聚	×	×	×

【0137】 實施例 1~13 中，表面處理層側表面之水接觸角均為 90 度以上，將金屬箔自樹脂基材物理性剝離時之剝離性良好，可良好地抑制電路剝離、基板鼓起之產生。

比較例 1 中，表面處理層側表面之水接觸角未達 90 度，將金屬箔自樹脂基材物理性剝離時之剝離性不良，無法良好地抑制電路剝離、基板鼓起之產生。

【符號說明】

無。

發明摘要

※ 申請案號：105130807

※ 申請日：105/09/23

※IPC 分類：

C23C 18/20 (2006.01)
C23C 18/31 (2006.01)
H05K 3/38 (2006.01)
B32B 15/08 (2006.01)
B32B 7/06 (2006.01)
H05K 1/03 (2006.01)
H01L 23/12 (2006.01)
H05K 3/06 (2006.01)
H05K 3/18 (2006.01)
H05K 3/46 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

表面處理金屬箔、積層體、印刷配線板、半導體封裝、電子機器及印刷
配線板之製造方法

【中文】

本發明提供一種金屬箔，其係藉由於金屬箔設置脫模層而使將該金屬箔貼合於樹脂基材時之樹脂基材可物理性剝離，從而於將金屬箔自樹脂基材去除之步驟中，可於不損傷轉印至樹脂基材之表面之金屬箔表面之輪廓之情況下以較佳之成本將金屬箔去除，又，可將樹脂成分不同之樹脂彼此以良好之密接性貼合。本發明之金屬箔於至少一表面具有表面處理層，且表面處理層側表面之水接觸角為 90 度以上。

【英文】

無

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 1 ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

申請專利範圍

1. 一種表面處理金屬箔，其於至少一表面具有表面處理層，且
上述表面處理層側表面之水接觸角為 90 度以上。
2. 如申請專利範圍第 1 項之表面處理金屬箔，其中，上述表面處理層側表面之由 JIS B 0601 所定義之峰度 Rku 為 2.0~4.0。
3. 如申請專利範圍第 1 項之表面處理金屬箔，其中，上述表面處理層具備脫模層，且上述脫模層使自上述脫模層側向上述金屬箔貼合有樹脂基材時之上述樹脂基材可剝離。
4. 如申請專利範圍第 2 項之表面處理金屬箔，其中，上述表面處理層具備脫模層，且上述脫模層使自上述脫模層側向上述金屬箔貼合有樹脂基材時之上述樹脂基材可剝離。
5. 如申請專利範圍第 3 項之表面處理金屬箔，其中，上述脫模層係單獨使用或組合使用數種下式所表示之鋁酸鹽化合物、鈦酸鹽化合物、銦酸鹽化合物、該等之水解生成物、該水解生成物之縮合物而成，



(式中， R^1 為烷氧基或鹵素原子， R^2 為選自由烷基、環烷基及芳基所組成之群中之烴基、或一個以上之氫原子被取代為鹵素原子之該等基中之任一烴基，M 為 Al、Ti、Zr 中之任一者，n 為 0、1 或 2，m 為 1 以上且 M 之價數以下之整數，至少一個 R^1 為烷氧基；再者，m+n 為 M 之價數，即，於 Al 之情形時為 3，於 Ti、Zr 之情形時為 4)。

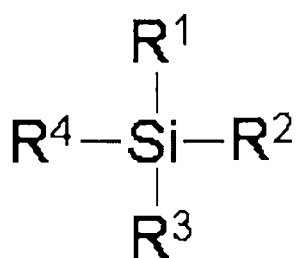
6. 如申請專利範圍第 4 項之表面處理金屬箔，其中，上述脫模層係單獨

使用或組合使用數種下式所表示之鋁酸鹽化合物、鈦酸鹽化合物、鋇酸鹽化合物、該等之水解生成物、該水解生成物之縮合物而成，



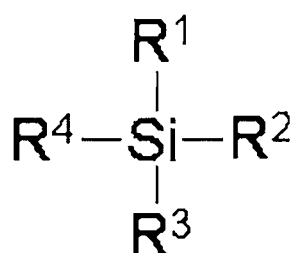
(式中， R^1 為烷氧基或鹵素原子， R^2 為選自由烷基、環烷基及芳基所組成之群中之烴基、或一個以上之氫原子被取代為鹵素原子之該等基中之任一烴基， M 為 Al 、 Ti 、 Zr 中之任一者， n 為 0、1 或 2， m 為 1 以上且 M 之價數以下之整數，至少一個 R^1 為烷氧基；再者， $m+n$ 為 M 之價數，即，於 Al 之情形時為 3，於 Ti 、 Zr 之情形時為 4)。

7. 如申請專利範圍第 3 項之表面處理金屬箔，其中，上述脫模層係單獨使用或組合使用數種下式所表示之矽烷化合物、其水解生成物、該水解生成物之縮合物而成，



(式中， R^1 為烷氧基或鹵素原子， R^2 為選自由烷基、環烷基及芳基所組成之群中之烴基、或一個以上之氫原子被取代為鹵素原子之該等基中之任一烴基， R^3 及 R^4 分別獨立地為鹵素原子、或烷氧基、或者選自由烷基、環烷基及芳基所組成之群中之烴基、或一個以上之氫原子被取代為鹵素原子之該等基中之任一烴基)。

8. 如申請專利範圍第 4 項之表面處理金屬箔，其中，上述脫模層係單獨使用或組合使用數種下式所表示之矽烷化合物、其水解生成物、該水解生成物之縮合物而成，



- (式中， R^1 為烷氧基或鹵素原子， R^2 為選自由烷基、環烷基及芳基所組成之群中之烴基、或一個以上之氫原子被取代為鹵素原子之該等基中之任一烴基， R^3 及 R^4 分別獨立地為鹵素原子、或烷氧基、或者選自由烷基、環烷基及芳基所組成之群中之烴基、或一個以上之氫原子被取代為鹵素原子之該等基中之任一烴基)。
9. 如申請專利範圍第 3 項之表面處理金屬箔，其中，上述脫模層係使用分子內具有 2 個以下之巰基之化合物而成。
10. 如申請專利範圍第 4 項之表面處理金屬箔，其中，上述脫模層係使用分子內具有 2 個以下之巰基之化合物而成。
11. 如申請專利範圍第 3 項之表面處理金屬箔，其中，於上述金屬箔與上述脫模層之間，設置有選自由粗化處理層、耐熱層、防銹層、鉻酸鹽處理層及矽烷偶合處理層所組成之群中之一種以上之層。
12. 如申請專利範圍第 4 項之表面處理金屬箔，其中，於上述金屬箔與上述脫模層之間，設置有選自由粗化處理層、耐熱層、防銹層、鉻酸鹽

處理層及矽烷偶合處理層所組成之群中之一種以上之層。

13. 如申請專利範圍第 11 項之表面處理金屬箔，其中，於上述選自由粗化處理層、耐熱層、防銹層、鉻酸鹽處理層及矽烷偶合處理層所組成之群中之一種以上之層之表面設置有樹脂層。
14. 如申請專利範圍第 12 項之表面處理金屬箔，其中，於上述選自由粗化處理層、耐熱層、防銹層、鉻酸鹽處理層及矽烷偶合處理層所組成之群中之一種以上之層之表面設置有樹脂層。
15. 如申請專利範圍第 3 至 14 項中任一項之表面處理金屬箔，其中，於上述脫模層側表面設置有樹脂層。
16. 如申請專利範圍第 13 或 14 項之表面處理金屬箔，其中，上述樹脂層係接著用樹脂、底塗劑或半硬化狀態之樹脂。
17. 如申請專利範圍第 15 項之表面處理金屬箔，其中，上述樹脂層係接著用樹脂、底塗劑或半硬化狀態之樹脂。
18. 如申請專利範圍第 1 至 14 項中任一項之表面處理金屬箔，其厚度為 5 ~ 210 μm 。
19. 如申請專利範圍第 1 至 14 項中任一項之表面處理金屬箔，其中，上述金屬箔為銅箔。
20. 一種積層體，其具備：申請專利範圍第 1 至 19 項中任一項之表面處理金屬箔、及設置於上述表面處理金屬箔之脫模層側之樹脂基材。
21. 如申請專利範圍第 20 項之積層體，其中，上述樹脂基材為預浸料，或者含有熱硬化性樹脂。
22. 一種印刷配線板，其具備申請專利範圍第 1 至 19 項中任一項之表面處

理金屬箔。

23. 一種半導體封裝，其具備申請專利範圍第 22 項之印刷配線板。
24. 一種電子機器，其具備申請專利範圍第 22 項之印刷配線板或申請專利範圍第 23 項之半導體封裝。
25. 一種印刷配線板之製造方法，其具備下述步驟：於申請專利範圍第 1 至 19 項中任一項之表面處理金屬箔自上述表面處理層側貼合樹脂基材之步驟；

藉由不進行蝕刻而將上述表面處理金屬箔自上述樹脂基材剝離，而獲得於剝離面轉印有上述金屬箔之表面輪廓之樹脂基材之步驟；及

於上述轉印有表面輪廓之樹脂基材之上述剝離面側形成電路之步驟。

26. 如申請專利範圍第 25 項之印刷配線板之製造方法，其中，形成於上述轉印有表面輪廓之樹脂基材之上述剝離面側之電路係鍍覆圖案或印刷圖案。

27. 一種印刷配線板之製造方法，其具備下述步驟：於申請專利範圍第 1 至 19 項中任一項之表面處理金屬箔自上述表面處理層側貼合樹脂基材之步驟；

藉由不進行蝕刻而將上述表面處理金屬箔自上述樹脂基材剝離，而獲得於剝離面轉印有上述金屬箔之表面輪廓之樹脂基材之步驟；及

於上述轉印有表面輪廓之樹脂基材之上述剝離面側設置增層之步驟。

28. 如申請專利範圍第 27 項之印刷配線板之製造方法，其中，構成上述增

層之樹脂含有液晶聚合物或聚四氟乙烯。