



(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 I619413 B

(45)公告日：中華民國 107 (2018) 年 03 月 21 日

(21)申請案號：105124600

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 08 月 03 日

(51)Int. Cl. : *H05K3/02 (2006.01)* *H05K1/03 (2006.01)**B32B7/06 (2006.01)* *B32B15/08 (2006.01)*

(30)優先權：2015/08/03 日本 JP2015-153753

2015/09/24 日本 JP2015-187489

(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：高森雅之 TAKAMORI, MASAYUKI (JP)；石井雅史 ISHII, MASAFUMI (JP)

(74)代理人：閻啟泰；林景郁

(56)參考文獻：

TW 201349364A

TW 201414365A

TW 201511621A

審查人員：劉育瑜

申請專利範圍項數：39 項 圖式數：9 共 73 頁

(54)名稱

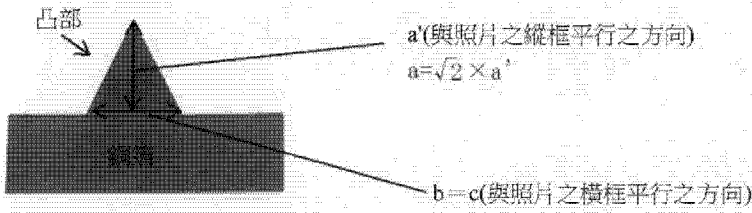
印刷配線板之製造方法、表面處理銅箔、積層體、印刷配線板、半導體封裝及電子機器

(57)摘要

提供一種藉由在銅箔設置脫模層而於將該銅箔貼合於樹脂基材時可物理性地剝離樹脂基材，從而於自樹脂基材去除銅箔之步驟中，可無損轉印於樹脂基材之表面之銅箔表面之輪廓而以良好之成本去除銅箔的印刷配線板之製造方法及表面處理銅箔。一種印刷配線板之製造方法，具備如下步驟：於表面設置有脫模層之表面處理銅箔自脫模層側貼合樹脂基材之步驟；藉由自樹脂基材去除表面處理銅箔，而獲得於剝離面轉印有銅箔之表面輪廓之樹脂基材之步驟；及於轉印有表面輪廓之樹脂基材之剝離面側形成鍍敷圖案之步驟。

指定代表圖：

於凸部無收縮部之情形時



於凸部存在收縮部之情形時

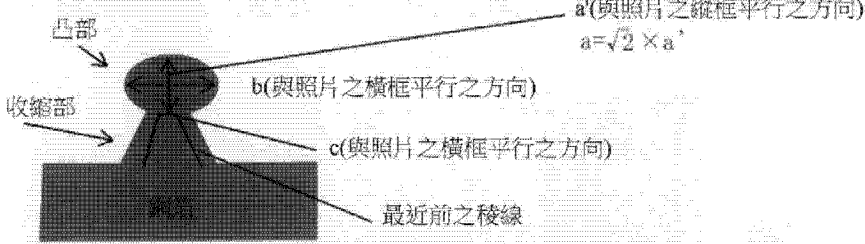


圖1

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)

印刷配線板之製造方法、表面處理銅箔、積層體、印刷配線板、半導體封裝及電子機器

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種印刷配線板之製造方法、表面處理銅箔、積層體、印刷配線板、半導體封裝及電子機器。

【先前技術】

【0002】 印刷配線基板及半導體封裝基板之電路形成方法中，減成法(subtractive process)為主流，但因近年來進一步之微細配線化，M-SAP(Modified Semi-Additive Process，改良半加成法)，或使用銅箔之表面輪廓之半加成法(semi-additive process)等新的方法正在興起。

【0003】 該等新的電路形成方法之中，作為後者之使用銅箔之表面輪廓之半加成法之一例，可列舉如下。即，首先，對積層於樹脂基材之銅箔進行整面蝕刻，利用雷射等對轉印有銅箔表面輪廓之蝕刻基材面進行開孔，實施用以導通開孔部之無電鍍銅層，利用乾膜被覆無電鍍銅表面，藉由UV曝光及顯影去除電路形成部之乾膜，對未經乾膜被覆之無電鍍銅面實施電解鍍銅，並剝離乾膜，最後利用含有硫酸、雙氧水之蝕刻液等對無電鍍銅層進行蝕刻(閃蝕(flush etching)，快速蝕刻(quick etching))，藉此形成微細之電路(專利文獻1、專利文獻2)。

【0004】

[專利文獻 1]日本專利特開 2006－196863 號公報

[專利文獻 2]日本專利特開 2007－242975 號公報

【發明內容】

【0005】 然而，先前之使用銅箔表面之輪廓之半加成法中，針對無損銅箔表面之輪廓而良好地轉印於樹脂基材之表面及以良好之成本去除該銅箔，尚有研究之餘地。

【0006】 本發明人進行努力研究，結果發現，藉由在銅箔設置脫模層而於將該銅箔貼合於樹脂基材時可物理性地剝離樹脂基材，從而於自樹脂基材去除銅箔之步驟中，可無損轉印於樹脂基材之表面之銅箔表面之輪廓而以良好之成本去除銅箔。

【0007】 基於以上之見解而完成之本發明於一態樣，係一種印刷配線板之製造方法，其具備如下步驟：於表面設置有脫模層之表面處理銅箔自上述脫模層側貼合樹脂基材之步驟；藉由自上述樹脂基材去除上述表面處理銅箔，而獲得於剝離面轉印有上述銅箔之表面輪廓之樹脂基材之步驟；及於轉印有上述表面輪廓之樹脂基材之上述剝離面側形成鍍敷圖案之步驟。

【0008】 本發明於另一態樣，係一種印刷配線板之製造方法，其具備如下步驟：於表面設置有脫模層之表面處理銅箔自上述脫模層側貼合樹脂基材之步驟；藉由自上述樹脂基材去除上述表面處理銅箔，而獲得於剝離面轉印有上述銅箔之表面輪廓之樹脂基材之步驟；及於轉印有上述表面輪

廓之樹脂基材之上述剝離面側形成印刷圖案之步驟。

【0009】 本發明於進而另一態樣，係一種印刷配線板之製造方法，其具備如下步驟：於表面設置有脫模層之表面處理銅箔自上述脫模層側貼合樹脂基材之步驟；藉由自上述樹脂基材去除上述表面處理銅箔，而獲得於剝離面轉印有上述銅箔之表面輪廓之樹脂基材之步驟；及於轉印有上述表面輪廓之樹脂基材之上述剝離面側設置增層（buildup layer）之步驟。

【0010】 本發明之印刷配線板之製造方法於一實施形態中，貼合構成上述增層之樹脂及上述樹脂基材之未處理表面彼此並拉伸而剝離時之強度為 500 g/cm^2 以下。

【0011】 本發明之印刷配線板之製造方法於另一實施形態中，構成上述增層之樹脂包含液晶聚合物或聚四氟乙烯。

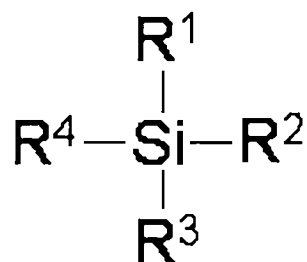
【0012】 本發明之印刷配線板之製造方法於進而另一實施形態中，上述脫模層係將下式：



（式中， R^1 為烷氧基或鹵素原子， R^2 係選自由烷基、環烷基及芳基組成之群中之烴基，或一個以上之氫原子被鹵素原子取代之該等任一種烴基， M 為 Al 、 Ti 、 Zr 中之任一者， n 為 0 或 1 或 2， m 為 1 以上且 M 之價數以下之整數， R^1 之至少一個為烷氧基；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）表示之鋁酸酯化合物、鈦酸酯化合物、鋇酸酯化合物、該等之水解產物、該水解產物之縮合體單獨使用或

組合多種使用而成。

【0013】 本發明之印刷配線板之製造方法於進而另一實施形態中，上述脫模層係將下式：



（式中， R^1 為烷氧基或鹵素原子， R^2 係選自由烷基、環烷基及芳基組成之群中之烴基，或一個以上之氫原子被鹵素原子取代之該等任一種烴基， R^3 及 R^4 分別獨立地為鹵素原子，或烷氧基，或選自由烷基、環烷基及芳基組成之群中之烴基，或一個以上之氫原子被鹵素原子取代之該等任一種烴基）表示之矽烷化合物、其水解產物、該水解產物之縮合體單獨使用或組合多種使用而成。

【0014】 本發明之印刷配線板之製造方法於進而另一實施形態中，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。

【0015】 本發明之印刷配線板之製造方法於進而另一實施形態中，上述銅箔於上述脫模層側表面具有凸部，關於上述凸部，使用電子顯微鏡，於使載置上述銅箔之平台自水平面傾斜 45° 之狀態下拍攝上述銅箔之脫模層側表面之照片，將基於所獲得之照片測得之凸部之收縮部分至凸部之前端的高度設為 a ，將凸部之最寬部之最大寬度設為 b ，將凸部之收縮部之最小寬度設為 c 時，滿足下述式兩者。

於 $a/b \leq 1$ 之情形時， $(b-c)/b \leq 0.2$ 且 $b \geq 10 \text{ nm}$

於 $a/b > 1$ 之情形時， $(b-c)/b \leq 0.03$ 且 $b \geq 10 \text{ nm}$

【0016】 本發明之印刷配線板之製造方法於進而另一實施形態中，於上述銅箔與上述脫模層之間設置有選自由耐熱層、防銹層、鉻酸處理（chromate treatment）層及矽烷偶合處理層組成之群中之一種以上之層。

【0017】 本發明之印刷配線板之製造方法於進而另一實施形態中，於上述選自由耐熱層、防銹層、鉻酸處理層及矽烷偶合處理層組成之群中之一種以上之層之表面設置有樹脂層。

【0018】 本發明之印刷配線板之製造方法於進而另一實施形態中，於上述表面處理銅箔之脫模層側表面設置有樹脂層。

【0019】 本發明之印刷配線板之製造方法於進而另一實施形態中，上述樹脂層為接著用樹脂、底漆（primer）或半硬化狀態之樹脂。

【0020】 本發明之印刷配線板之製造方法於進而另一實施形態中，上述表面處理銅箔之厚度為 $9 \sim 70 \mu\text{m}$ 。

【0021】 本發明於進而另一態樣係一種表面處理銅箔，其係具有銅箔與設置於上述銅箔表面之脫模層者，上述銅箔於上述脫模層側表面具有凸部，關於上述凸部，使用電子顯微鏡，於使載置上述銅箔之平台自水平面傾斜 45° 之狀態下拍攝上述銅箔之脫模層側表面之照片，並將基於所獲得之照片測得之凸部之收縮部分至凸部之前端的高度設為 a ，將凸部之最寬部之最大寬度設為 b ，將凸部之收縮部之最小寬度設為 c 時，滿足下述式兩者。

於 $a/b \leq 1$ 之情形時， $(b-c)/b \leq 0.2$ 且 $b \geq 10 \text{ nm}$

於 $a/b > 1$ 之情形時， $(b-c)/b \leq 0.03$ 且 $b \geq 10 \text{ nm}$

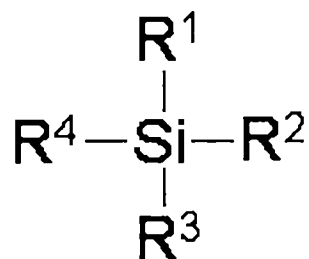
【0022】 本發明之表面處理銅箔於一實施形態中，上述銅箔於上述脫模層側表面不具有粗化粒子。

【0023】 本發明之表面處理銅箔於另一實施形態中，上述脫模層係將下式：



（式中， R^1 為烷氧基或鹵素原子， R^2 係選自由烷基、環烷基及芳基組成之群中之烴基，或一個以上之氫原子被鹵素原子取代之該等任一種烴基， M 為 Al、Ti、Zr 中之任一者， n 為 0 或 1 或 2， m 為 1 以上且 M 之價數以下之整數， R^1 之至少一個為烷氧基；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）表示之鋁酸酯化合物、鈦酸酯化合物、鋇酸酯化合物、該等之水解產物、該水解產物之縮合體單獨使用或組合多種使用而成。

【0024】 本發明之表面處理銅箔於進而另一實施形態中，上述脫模層係將下式：



（式中， R^1 為烷氧基或鹵素原子， R^2 係選自由烷基、環烷基及芳基組成之群中之烴基，或一個以上之氫原子被鹵素原子取代之該等任一種烴

基， R^3 及 R^4 分別獨立地為鹵素原子，或烷氧基，或選自由烷基、環烷基及芳基組成之群中之烴基，或一個以上之氫原子被鹵素原子取代之該等任一種烴基）表示之矽烷化合物、其水解產物、該水解產物之縮合體單獨使用或組合多種使用而成。

【0025】 本發明之表面處理銅箔於進而另一實施形態中，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。

【0026】 本發明之表面處理銅箔於進而另一實施形態中，於上述銅箔與上述脫模層之間設置有選自由耐熱層、防銹層、鉻酸處理層及矽烷偶合處理層組成之群中之一種以上之層。

【0027】 本發明之表面處理銅箔於進而另一實施形態中，於上述選自由耐熱層、防銹層、鉻酸處理層及矽烷偶合處理層組成之群中之一種以上之層之表面設置有樹脂層。

【0028】 本發明之表面處理銅箔於進而另一實施形態中，於上述脫模層側表面設置有樹脂層。

【0029】 本發明之表面處理銅箔於進而另一實施形態中，上述樹脂層為接著用樹脂、底漆或半硬化狀態之樹脂。

【0030】 本發明之表面處理銅箔於進而另一實施形態中，厚度為9～70 μm 。

【0031】 本發明於進而另一態樣係一種積層體，其具備本發明之表面處理銅箔與設置於上述表面處理銅箔之脫模層側之樹脂基材。

【0032】 本發明之積層體於一實施形態中，上述樹脂基材為預浸體，或含有熱硬化性樹脂。

【0033】 本發明於進而另一態樣係一種印刷配線板，其具備本發明之表面處理銅箔。又，本發明於進而另一態樣係一種印刷配線板，其係使用本發明之表面處理銅箔而製造。

【0034】 本發明於進而另一態樣係一種半導體封裝，其具備本發明之印刷配線板。

【0035】 本發明於進而另一態樣係一種電子機器，其具備本發明之印刷配線板或本發明之半導體封裝。

[發明之效果]

【0036】 本發明提供一種藉由在銅箔設置脫模層而於將該銅箔貼合於樹脂基材時可物理性地剝離樹脂基材，從而於自樹脂基材去除銅箔之步驟中，可無損轉印於樹脂基材之表面之銅箔表面之輪廓而以良好之成本去除銅箔的印刷配線板之製造方法及表面處理銅箔。

【圖式簡單說明】

【0037】 圖 1 係具有凸部（無收縮部之情形時與存在收縮部之情形時）之銅箔之剖面示意圖。

圖 2 係具有粗化粒子（結核）之銅箔之剖面示意圖。

圖 3 係將圖 2 之銅箔自粗化粒子側表面貼合於樹脂基材之狀態之剖面示意圖。

圖 4 係於圖 3 中去除銅箔後之樹脂基材表面形成鍍敷圖案之狀態之剖面示意圖。

圖 5 係於本發明中所形成之樹脂基材上形成鍍敷圖案之狀態之剖面示

意圖。

圖 6 表示使用銅箔之輪廓之半加成法之概略例。

圖 7 係樣品 No.58 之表面處理銅箔之脫模層側表面之顯微鏡觀察照片。

圖 8 係樣品 No.55 之表面處理銅箔之脫模層側表面之顯微鏡觀察照片。

圖 9 係用以表示面處理銅箔之脫模層側表面之凸部之評價方法的樣品（銅箔）及平台之示意圖。

【實施方式】

【0038】 （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具備如下步驟：於表面設置有脫模層之表面處理銅箔自上述脫模層側貼合樹脂基材之步驟；藉由自上述樹脂基材去除上述表面處理銅箔，而獲得於剝離面轉印有上述銅箔之表面輪廓之樹脂基材之步驟；及於轉印有上述表面輪廓之樹脂基材之上述剝離面側形成鍍敷圖案之步驟。藉由此種構成，於銅箔設置脫模層而於將該銅箔貼合於樹脂基材時可物理性地剝離樹脂基材，於自樹脂基材上去除銅箔之步驟中，可無損轉印於樹脂基材之表面之銅箔表面之輪廓而以良好之成本去除銅箔。於該製造方法中，可於形成鍍敷圖案後，利用該鍍敷圖案形成所需之電路而製作印刷配線板。

【0039】 又，本發明之印刷配線板之製造方法於另一態樣具備如下步驟：於表面設置有脫模層之表面處理銅箔自上述脫模層側貼合樹脂基材之步驟；藉由自上述樹脂基材去除上述表面處理銅箔，而獲得於剝離面轉印有上述銅箔之表面輪廓之樹脂基材之步驟；及於轉印有上述表面輪廓之樹

脂基材之上述剝離面側形成印刷圖案之步驟。藉由此種構成，於銅箔設置脫模層而於將該銅箔貼合於樹脂基材時可物理性地剝離樹脂基材，於自樹脂基材去除銅箔之步驟中，可無損轉印於樹脂基材之表面之銅箔表面之輪廓而以良好之成本去除銅箔。於該製造方法中，例如可於使用油墨中含有導電膏等之噴墨而形成印刷圖案後，利用該印刷圖案形成所需之印刷電路而製作印刷配線板。

【0040】 進而，本發明之印刷配線板之製造方法於進而另一態樣具備如下步驟：於表面設置有脫模層之表面處理銅箔自上述脫模層側貼合樹脂基材之步驟；藉由自上述樹脂基材去除上述表面處理銅箔，而獲得於剝離面轉印有上述銅箔之表面輪廓之樹脂基材之步驟；及於轉印有上述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，於銅箔設置脫模層而於將該銅箔貼合於樹脂基材時可物理性地剝離樹脂基材，於自樹脂基材去除銅箔之步驟中，可無損轉印於樹脂基材之表面之銅箔表面之輪廓，而以良好之成本去除銅箔。此處，關於構成設置於樹脂基材之表面之增層之樹脂，分別未對該樹脂及樹脂基材進行任何處理而相互貼合（貼合構成上述增層之樹脂及上述樹脂基材之未處理表面彼此）並拉伸而剝離時之強度（拉伸強度）可為 500 g/cm^2 以下。關於構成設置於樹脂基材之表面之增層之樹脂，於分別未對該樹脂及樹脂基材進行任何處理而相互貼合後拉伸而剝離時之強度（拉伸強度）即便為低如 500 g/cm^2 以下之值，於在樹脂基材轉印銅箔表面之輪廓之情形時，構成增層之樹脂與樹脂基材之密接性亦提高，拉伸強度例如成為 800 g/cm^2 以上，更佳為成為 1000 g/cm^2 以上。

【0041】 此處，所謂「增層」係指具有導電層、配線圖案或電路與樹脂等絕緣體之層。該樹脂等絕緣體之形狀可為層狀。又，上述導電層、配線圖案或電路與樹脂等絕緣體能夠以任何順序或位置進行設置。

增層可藉由在剝離面轉印有上述銅箔之表面輪廓之樹脂基材之剝離面側設置導電層、配線圖案或電路與樹脂等絕緣體而製作。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。

增層可具有多層，亦可具有多層導電層、配線圖案或電路與樹脂等絕緣體（層）。

多層導電層、配線圖案或電路可藉由樹脂等絕緣體而電性地絕緣。亦可藉由在樹脂等絕緣體利用雷射及／或鑽頭形成穿孔（through hole）及／或盲孔（blind via）後，於該穿孔及／或盲孔形成鍍銅層等導通鍍層，而將電性地絕緣之多層導電層、配線圖案或電路電性地連接。

再者，可藉由將表面設置有脫模層之表面處理銅箔自上述脫模層側貼合於樹脂基材之兩面，其後，去除表面處理銅箔，於樹脂基材之兩面轉印表面處理銅箔之表面輪廓，於該樹脂基材之兩面設置電路、配線圖案或增層，從而製造印刷配線板。

【0042】 構成此種增層之樹脂等絕緣體可使用本說明書中所記載之樹脂、樹脂層、樹脂基材，且可使用公知之樹脂、樹脂層、樹脂基材、絕緣體、預浸體、使玻璃布含浸樹脂而成之基材等。樹脂等絕緣體可含有無機物及／或有機物。又，構成增層之樹脂等絕緣體可由 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（鐵氟龍：註冊商標）等具有低相對介電常數之材料導入至印刷基板之結構中之趨勢較為活躍。此時，由於該等材料為熱塑性，故而於熱壓加工時形狀變化不可避免，LCP（液晶聚合物）或聚四氟乙烯單體之基板構成存在生產良率未提高之基本之量產上之課題。於上述本案之製造方法中，亦針對此種問題，藉由使用環氧樹脂之類之熱硬化性樹脂作為樹脂基板，並與其貼合，可提供一種高頻特性優異且可防止施加熱時之形狀變形之印刷配線板。

【0043】 （表面處理銅箔）

作為於上述本案之印刷配線板之製造方法中所使用之表面處理銅箔，較佳為使用以下之表面處理銅箔。即，該表面處理銅箔係具有銅箔與設置於上述銅箔表面之脫模層者，並且上述銅箔於上述脫模層側表面具有凸部。此處，圖 1 中表示具有明示了「a」、「b」及「c」之凸部之銅箔之剖面示意圖。關於上述凸部，較佳為使用電子顯微鏡，如圖 9 所示，於使載置上述銅箔之平台自水平面傾斜 45°之狀態下拍攝上述銅箔之脫模層側表面之照片，將基於所獲得之照片（以下，例如為下述圖 8）測定之凸部之收縮部分至凸部之前端的高度設為 a，將凸部之最寬部之最大寬度設為 b，將凸部之收縮部之最小寬度設為 c 時，滿足下述式兩者。

於 $a/b \leq 1$ 之情形時， $(b-c)/b \leq 0.2$ 且 $b \geq 10 \text{ nm}$

於 $a/b > 1$ 之情形時， $(b-c)/b \leq 0.03$ 且 $b \geq 10 \text{ nm}$

【0044】 再者，於在銅箔之表面形成粗化處理粒子之情形時，凸部之「a」、「b」、「c」係選擇可測定之凸部而進行測定。此處，所謂上述可測定之凸部係指可觀察到收縮部之凸部。所謂可觀察到收縮部之凸部係可觀察

到凸部之稜線（例示於圖 8）之凸部。

又，「收縮部」係設為於對銅箔表面之凸部於靠近銅箔之方向進行觀察之情形時，寬度自凸部前端變寬一次後，寬度變窄之部分。

「凸部之寬度」係指於利用掃描式電子顯微鏡而獲得之照片上與照片之橫框平行地劃出橫穿凸部之線的情形時，由凸部之輪廓或稜線所分隔之與該照片之橫框平行地劃出之橫穿凸部之直線的長度。此處，於凸部存在 3 條以上稜線之情形時，選擇最近前之 2 條稜線。

「收縮部之最小寬度 c 」係設為收縮部之凸部之寬度之最小值。例如，於圖 8 中表示凸部之稜線之平坦之部分（線段）。於無收縮部之情形時，係設為 $c=b$ 。

「凸部之收縮部分至凸部之前端之高度 a 」係設為如下值：自凸部之前端向測定收縮部之最小寬度 c 時劃出之與照片之橫框平行地橫穿凸部之線劃垂線的情形時，至測定收縮部之最小寬度 c 時劃出之與照片之橫框平行之橫穿凸部的線與自該凸部前端劃出之垂線之交點之距離（ a' ）與 2 之平方根之積。

「凸部之前端」係指於觀察照片時，基於所拍攝之凹凸之陰影等判斷之凸部之推測為最高的部分（參照圖 7）。

「最寬部之最大寬度 b 」於凸部存在收縮部之情形時，係設為自凸部前端至收縮部之間之與照片之橫框平行之橫穿凸部之直線的由凸部之輪廓所分隔之最長之長度。

【0045】 上述銅箔之凸部可為銅箔形成時之電解處理時所產生之表面凹凸中之凸部，亦可為由實施粗化處理而產生之粗化粒子所形成之凸部。

【0046】 於先前之使用銅箔之表面輪廓之方法中，例如將具有粗化粒子（結核）之銅箔（圖 2）自粗化粒子側表面貼合於樹脂基材（圖 3），繼而去除銅箔，藉此將銅箔表面之輪廓轉印於樹脂基材表面，並於該轉印表面上形成鍍敷圖案等（圖 4）。

【0047】 此處，於銅箔表面存在結核之情形時，根據其形狀不同，去除銅箔後之樹脂基材表面之轉印輪廓會產生空隙，根據該空隙之大小，存在形成鍍敷圖案時所使用之鍍敷液無法進入之情形。此時，如圖 4 所示，成為於樹脂基材表面與所形成之鍍敷圖案之間留有空隙之狀態。若為此種留有空隙之狀態，則其後於利用鍍敷圖案形成電路而製作印刷配線板等之情形時，會因可靠性試驗（例如 $250^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C} \times 1$ 小時之加熱試驗）而於該空隙附近膨脹，發生產生電路剝離或基板鼓出等問題。

【0048】 針對此種問題，根據上述本發明之表面處理銅箔，銅箔於脫模層側表面具有凸部，凸部於沿垂直於高度方向之方向進行切斷時之剖面，自銅箔表面向剖面之最寬部行進之間具有收縮部，於將凸部之高度設為 a ，且於沿垂直於高度方向之方向進行切斷時之剖面，將最寬部之最大寬度設為 b ，將收縮部之最小寬度設為 c 時，於 $a/b \leq 1$ 之情形時，滿足 $(b-c)/b \leq 0.2$ 且 $b \geq 10 \text{ nm}$ ，又，於 $a/b > 1$ 之情形時，滿足 $(b-c)/b \leq 0.03$ 且 $b \geq 10 \text{ nm}$ ，故而於樹脂基材表面與所形成之鍍敷圖案（或印刷圖案或增層）之間不會產生空隙，或即便產生，鍍敷圖案之形成時之鍍敷液（若為印刷圖案之形成時，則為包含導電膏等之油墨，若為增層之形成時，則為該樹脂材料）亦會填滿該空隙。因此，其後，於利用鍍敷圖案（或印刷圖案或增層）而製作印刷配線板等之情形時，即便進行可靠性試驗（例

如 $250^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C} \times 1$ 小時之加熱試驗)，亦可將產生電路剝離或基板鼓出抑制為良好（圖 5）。

【0049】 關於上述式，於 $a/b \leq 1$ 之情形時，更佳為 $(b-c)/b \leq 0.15$ ，進而更佳為 $(b-c)/b \leq 0.10$ 。又，於 $a/b > 1$ 之情形時，更佳為 $(b-c)/b \leq 0.25$ ，進而更佳為 $(b-c)/b \leq 0.20$ 。又，銅箔較佳為於脫模層側表面不具有粗化粒子。

【0050】 脫模層具有可使於自脫模層側向銅箔貼合樹脂基材時之樹脂基材剝離的功能。再者，脫模層可設置於銅箔之兩面。又，貼合可進行壓接而貼合。

銅箔（亦稱為生箔）係由電解銅箔所形成，銅箔之厚度並無特別限定，例如可設為 $5 \sim 105 \mu\text{m}$ 。又，就容易自樹脂基材剝離之方面而言，表面處理銅箔之厚度較佳為 $9 \sim 70 \mu\text{m}$ ，更佳為 $12 \sim 35 \mu\text{m}$ ，進而更佳為 $18 \sim 35 \mu\text{m}$ 。

【0051】 作為銅箔（生箔）之製造方法，並無特別限定，例如可藉由下述電解條件而製作電解銅箔。

電解生箔之電解條件：

Cu ： $30 \sim 190 \text{ g/L}$

H_2SO_4 ： $100 \sim 400 \text{ g/L}$

氯化物離子（ Cl^- ）： $10 \sim 200$ 質量 ppm

電解液溫度： $25 \sim 80^{\circ}\text{C}$

電解時間： $10 \sim 300$ 秒（根據所析出之銅厚、電流密度而加以調整）

電流密度： $50 \sim 150 \text{ A/dm}^2$

電解液線速度：1.5～5 m/sec

再者，藉由提高電解液之銅濃度，可增大上述 a、b 之值。又，藉由降低電解液之銅濃度，可減小上述 a、b 之值。又，藉由提高電解液之溫度，可增大上述 a、b 之值。又，藉由降低電解液之溫度，可減小上述 a、b、c 之值。又，藉由提高氯化物離子濃度，可增大上述 a、b 之值。再者，藉由提高氯化物離子濃度，有 a 之值增大之程度大於 b 之值增大之程度的傾向。又，藉由降低氯化物離子濃度，可減小上述 a、b 之值。再者，藉由降低氯化物離子濃度，有 a 之值減小之程度大於 b 之值減小之程度的傾向。藉由延長鍍敷時間，可增大上述 a、b、c 之值。藉由縮短鍍敷時間，可減小上述 a、b、c 之值。

【0052】 於本發明中自樹脂基材去除銅箔係指藉由利用蝕刻等進行之化學處理自樹脂基材去除銅箔，或藉由剝離等物理地自銅箔剝離樹脂基材。於將樹脂基材如上所述與本發明之表面處理銅箔貼合後去除時，樹脂基材與表面處理銅箔於脫模層分離。此時於樹脂基材之剝離面，可殘留剝離層、下述銅箔之粗化粒子、耐熱層、防銹層、鉻酸處理層、矽烷偶合處理層等之一部分，但較佳為不存在殘留物。

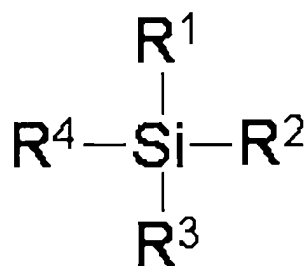
【0053】 本發明之表面處理銅箔於自脫模層側向銅箔貼合樹脂基材時，剝離樹脂基材時之剝離強度較佳為 200 gf/cm 以下。若如此進行控制，則樹脂基材之物理剝離變得容易，銅箔表面之輪廓更良好地轉印於樹脂基材。該剝離強度更佳為 150 gf/cm 以下，進而更佳為 100 gf/cm 以下，進而更佳為 50 gf/cm 以下，典型地為 1～200 gf/cm，更典型地為 1～150 gf/cm。

【0054】 其次，對本發明中可使用之脫模層進行說明。

(1) 矽烷化合物

藉由將具有下式所示之結構之矽烷化合物，或其水解產物，或該水解產物之縮合體（以下，簡稱為矽烷化合物）單獨使用或混合多種使用而形成脫模層，從而於貼合表面處理銅箔與樹脂基材時，可適度地降低密接性，將剝離強度調節至上述範圍。

【0055】 式：



【0056】 （式中， R^1 為烷氧基或鹵素原子， R^2 係選自由烷基、環烷基及芳基組成之群中之烴基，或一個以上之氫原子被鹵素原子取代之該等任一種烴基， R^3 及 R^4 分別獨立地為鹵素原子，或烷氧基，或選自由烷基、環烷基及芳基組成之群中之烴基，或一個以上之氫原子被鹵素原子取代之該等任一種烴基）

【0057】 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、環烷基及芳基組成之群中之烴基，或一個以上之氫原子被鹵素原子取代之該等任一種烴基構成取代基之情形時，有樹脂基材與銅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選自由烷基、環烷基及芳基組成之群中之烴基，或一個以上之氫原子被鹵素原子

取代之該等任一種烴基。其原因在於，於不存在該烴基之情形時，有樹脂基材與銅箔之密接性上升之傾向。再者，烷氧基亦包括一個以上之氫原子被取代為鹵素原子之烷氧基。

【0058】 於將樹脂基材與銅箔之剝離強度調節至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，且具有一個上述烴基（包括一個以上之氫原子被鹵素原子取代之烴基）。若藉由上式說明該情況，則 R^3 及 R^4 之兩者成為烷氧基。

【0059】 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。

【0060】 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。

【0061】 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。

【0062】 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。

【0063】 關於該等烴基，一個以上之氫原子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。

【0064】 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；經烷基取代之苯基三甲氧基矽烷（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、經烷基取代之苯基三乙氧基矽烷（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、該等之水解產物、及該等之水解產物之縮合體等。該等之中，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。

【0065】 於脫模層之形成步驟中，矽烷化合物能夠以水溶液之形態使用。為了提高於水中之溶解性，亦可添加甲醇或乙醇等醇。醇之添加尤其於使用疏水性較高之矽烷化合物時較為有效。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，則促進水解產物之縮合。通常，使用經過足夠之攪拌時間進行了水解及縮合之矽烷化合物有樹脂基材與銅箔之剝離強度降低之傾向。因此，藉由調整攪拌時間，可調整剝離強度。作為使矽烷化合物溶解於水後之攪拌時間，例如可設為 1~100 小時，典型地可設為 1~30 小時，但並無限定。當然，亦存在不攪拌而使用之方法。

【0066】 矽烷化合物之水溶液中之矽烷化合物之濃度較高者有金屬箔與板狀載體之剝離強度降低之傾向，藉由調整矽烷化合物之濃度，可調整剝離強度。矽烷化合物於水溶液中之濃度可設為 0.01~10.0 體積%，典型地可設為 0.1~5.0 體積%，但並無限定。

【0067】 矽烷化合物之水溶液之 pH 並無特別限制，可於酸性側利用，亦可於鹼性側利用。例如能夠以 3.0~10.0 之範圍之 pH 使用。就無需特別之 pH 調整之觀點而言，較佳為設為作為中性附近之 5.0~9.0 之範圍之 pH，更佳為設為 7.0~9.0 之範圍之 pH。

【0068】 (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，藉由經由該脫模層貼合樹脂基材與銅箔，亦可適度地降低密接性，調節剝離強度。

其中，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銅箔之間而貼合之情形時，不適合剝離強度降低之目的。認為其原因在於，若分子內過量地存在巰基，則存在如下情形：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，於樹脂基材與銅箔之間形成牢固之 3 維交聯結構，因此剝離強度上升。此種事例係揭示於日本專利特開 2000-196207 號公報中。

【0069】 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、硫代羧酸或其鹽、二硫代羧酸或其鹽、硫代磺酸或其鹽、及二硫代磺酸或其鹽，可使用選自該等中之至少一種。

【0070】 硫醇係分子內具有一個巰基者，例如由 R-SH 表示。此處，R 表示可含有羥基或胺基之脂肪族系或芳香族系烴基或雜環基。

【0071】 二硫醇係分子內具有兩個巰基者，例如由 $R(SH)_2$ 表示。R 表示可含有羥基或胺基之脂肪族系或芳香族系烴基或雜環基。又，兩個巰基可分別鍵結於相同之碳，亦可鍵結於相互不同之碳或氮。

【0072】 硫代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 表示可含有羥基或胺基之脂肪族系或芳香族系烴基或雜環基。又，硫代羧酸亦能夠以鹽之形態使用。再者，亦可使用具有兩個硫代羧酸基之化合物。

【0073】 二硫代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 表示可含有羥基或胺基之脂肪族系或芳香族系烴基或雜環基。又，二硫代羧酸亦能夠以鹽之形態使用。再者，亦可使用具有兩個二硫代羧酸基之化合物。

【0074】 硫代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 表示可含有羥基或胺基之脂肪族系或芳香族系烴基或雜環基。又，硫代磺酸亦能夠以鹽之形態使用。

【0075】 二硫代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 表示可含有羥基或胺基之脂肪族系或芳香族系烴基或雜環基。又，兩個硫代磺酸基可分別鍵結於相同之碳，亦可鍵結於相互不同之碳。又，二硫代磺酸亦能夠以鹽之形態使用。

【0076】 此處，作為適宜作為 R 之脂肪族系烴基，可列舉烷基、環烷基，該等烴基可含有羥基與胺基之任一者或兩者。

【0077】 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。

【0078】 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。

【0079】 又, 作為適宜作為 R 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, 該等烴基可含有羥基與胺基之任一者或兩者。

【0080】 又, 作為適宜作為 R 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, 可含有羥基與胺基之任一者或兩者。

【0081】 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、對甲苯硫酚、2,4-二甲基苯硫酚、3-巰基-1,2,4-三唑、2-巰基-苯并噻唑。該等之中, 就水溶性與廢棄物處理方面之觀點而言, 較佳為 3-巰基-1,2-丙二醇。

【0082】 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能夠以水溶液之形態使用。為了提高於水中之溶解性, 亦可添加甲醇或乙醇等醇。醇之添加尤其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較為有效。

【0083】 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者有樹脂基材與銅箔之剝離強度降低之傾向, 藉由調整分子內具有 2 個

以下之巰基之化合物之濃度，可調整剝離強度。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 0.01~10.0 重量%，典型地可設為 0.1~5.0 重量%，但並無限定。

【0084】 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，可於酸性側利用，亦可於鹼性側利用。例如能夠以 3.0~10.0 之範圍之 pH 使用。就無需特別之 pH 調整之觀點而言，較佳為設為作為中性附近之 5.0~9.0 之範圍之 pH，更佳為設為 7.0~9.0 之範圍之 pH。

【0085】 (3) 金屬烷氧化物

具有下式所示之結構之鋁酸酯化合物、鈦酸酯化合物、鋯酸酯化合物，或其水解產物，或該水解產物之縮合體（以下，簡稱為金屬烷氧化物）可單獨構成脫模層或混合多種而構成脫模層。藉由經由該脫模層貼合樹脂基材與銅箔，可適度地降低密接性，調節剝離強度。

【0086】



【0087】 式中， R^1 為烷氧基或鹵素原子， R^2 係選自由烷基、環烷基及芳基組成之群中之烴基，或一個以上之氫原子被鹵素原子取代之該等任一種烴基， M 為 Al、Ti、Zr 中之任一者， n 為 0 或 1 或 2， m 為 1 以上且 M 之價數以下之整數， R^1 之至少一個為烷氧基。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。

【0088】 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、環烷基及芳基組成之群中之烴基，或一個以上之氫原

子被鹵素原子取代之該等任一種烴基構成取代基之情形時，有樹脂基材與銅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、環烷基及芳基組成之群中之烴基，或一個以上之氫原子被鹵素原子取代之該等任一種烴基。其原因在於，於具有 3 個以上該烴基之情形時，有樹脂基材與銅箔之密接性過度降低之傾向。再者，烷氧基亦包括一個以上之氫原子被取代為鹵素原子之烷氧基。於將樹脂基材與銅箔之剝離強度調節至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烷氧基，且具有一個或兩個上述烴基（包括一個以上之氫原子被鹵素原子取代之烴基）。

【0089】 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。

【0090】 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。

【0091】 又，作為適宜作為 R^2 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，該等烴基可含有烴基與胺基之任一者或兩者。關於該等烴基，一個以上之氫原子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。

【0092】 作為較佳之鋁酸酯化合物之例，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；經烷基取代之苯基二甲氧基鋁（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、經烷基取代之苯基二乙氧基鋁（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、經烷基取代之苯基二異丙氧基鋁（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、甲基二氯化鋁、二甲基氯化鋁、苯基二氯化鋁、二甲基氟化鋁、二甲基溴化鋁、二苯基溴化鋁、該等之水解產物、及該等之水解產物之縮合體等。該等之中，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。

【0093】 作為較佳之鈦酸酯化合物之例，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；經烷基取代之苯基三甲氧基鈦（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、經烷基取代之苯基三乙氧基鈦（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、經烷基取代之苯基三異丙氧基鈦(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、甲基三氯化鈦、二甲基二氯化鈦、三甲基氯化鈦、苯基三氯化鈦、二甲基二氟化鈦、二甲基二溴化鈦、二苯基二溴化鈦、該等之水解產物、及該等之水解產物之縮合體等。該等之中，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。

【0094】 作為較佳之鋯酸酯化合物之例，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；經烷基取代之苯基三甲氧基鋯(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、癸基三乙氧基鋯、苯基三乙氧基鋯、經烷基取代之苯基三乙氧基鋯(例如對(甲基)苯基三乙氧基鋯)、二甲基二乙氧基鋯、四異丙氧基鋯、甲基三異丙氧基鋯、乙基三異丙氧基鋯、正或異丙基三乙氧基鋯、正、異或第三丁基三異丙氧基鋯、戊基三異丙氧基鋯、己基三異丙氧基鋯、辛基三異丙氧基鋯、癸基三異丙氧基鋯、苯基三異丙氧基鋯、經烷基取代之苯基三異丙

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、甲基三氯化鋅、二甲基二氯化鋅、三甲基氯化鋅、苯基三氯化鋅、二甲基二氟化鋅、二甲基二溴化鋅、二苯基二溴化鋅、該等之水解產物、及該等之水解產物之縮合體等。該等之中，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。

【0095】 於脫模層之形成步驟中，金屬烷氧化物能夠以水溶液之形態使用。為了提高於水中之溶解性，亦可添加甲醇或乙醇等醇。醇之添加尤其於使用疏水性較高之金屬烷氧化物時較為有效。

【0096】 金屬烷氧化物於水溶液中之濃度較高者有樹脂基材與銅箔之剝離強度降低之傾向，藉由調整金屬烷氧化物濃度，可調整剝離強度。金屬烷氧化物於水溶液中之濃度可設為 0.001~1.0 mol/L，典型地可設為 0.005~0.2 mol/L，但並無限定。

【0097】 金屬烷氧化物之水溶液之 pH 並無特別限制，可於酸性側利用，亦可於鹼性側利用。例如能夠以 3.0~10.0 之範圍之 pH 使用。就無需特別之 pH 調整之觀點而言，較佳為設為作為中性附近之 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

可將矽系之脫模劑、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。

【0098】 本發明之表面處理銅箔可於銅箔與脫模層之間設置選自由粗化處理層、耐熱層、防銹層、鉻酸處理層及矽烷偶合處理層組成之群中

之 1 種以上之層。此處，所謂鉻酸處理層係指利用包含鉻酸酐、鉻酸、重鉻酸、鉻酸鹽或重鉻酸鹽之液體進行處理而成之層。鉻酸處理層可含有鈷、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）。作為鉻酸處理層之具體例，可列舉：利用鉻酸酐或重鉻酸鉀水溶液進行處理而成之鉻酸處理層，或利用包含鉻酸酐或重鉻酸鉀及鋅之處理液進行處理而成之鉻酸處理層等。

【0099】 粗化處理層例如可藉由以下之處理而形成。再者，藉由提高粗化處理中所使用之鍍敷液中之銅濃度，可增大上述 a、b 之值。又，藉由降低粗化處理中所使用之鍍敷液中之銅濃度，可減小上述 a、b 之值。又，藉由提高粗化處理中所使用之鍍敷液中之銅以外之金屬之濃度，可減小上述 a、b 之值。又，藉由提高鍍敷液之溫度，可增大上述 a、b 之值。又，藉由降低鍍敷液之溫度，可減小上述 a、b、c 之值。藉由延長鍍敷時間，可增大上述 a、b、c 之值。藉由縮短鍍敷時間，可減小上述 a、b、c 之值。

[球狀粗化]

使用由 Cu、H₂SO₄、As 所構成之如下所記載之銅粗化鍍浴而形成球狀粗化粒子。

・液體組成 1

CuSO₄ · 5H₂O 78~196 g/L

Cu 20~50 g/L

H₂SO₄ 50~200 g/L

砷 0.7~3.0 g/L

（電鍍溫度 1）30~76℃

(電流條件 1) 電流密度 $35 \sim 105 \text{ A/dm}^2$ (浴之極限電流密度以上)

(鍍敷時間 1) $1 \sim 240$ 秒

繼而，為了防止粗化粒子之脫落與提高剝離強度，利用由硫酸、硫酸銅所構成之銅電解浴進行覆蓋鍍敷。將覆蓋鍍敷條件記載於以下。

• 液體組成 2

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ $88 \sim 352 \text{ g/L}$

Cu $22 \sim 90 \text{ g/L}$

H_2SO_4 $50 \sim 200 \text{ g/L}$

(電鍍溫度 2) $25 \sim 80^\circ\text{C}$

(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)

(鍍敷時間 1) $1 \sim 240$ 秒

【0100】 [微細粗化 (1 型)]

首先，於以下之條件下進行粗化處理。粗化 (處理) 粒子形成時之電流密度與極限電流密度之比即相對極限電流密度比 (=粗化 (處理) 粒子形成時之電流密度/極限電流密度) 係設為 $2.10 \sim 2.90$ 。

• 液體組成 1

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ $29.5 \sim 118 \text{ g/L}$

Cu $7.5 \sim 30 \text{ g/L}$

H_2SO_4 $50 \sim 200 \text{ g/L}$

$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $2.7 \sim 10.8 \text{ mg/L}$

十二烷基硫酸鈉添加量 $5 \sim 20 \text{ ppm}$

(電鍍溫度 1) $20 \sim 70^\circ\text{C}$

(電流條件 1) 電流密度 $34 \sim 74 \text{ A/dm}^2$

(鍍敷時間 1) $1 \sim 180$ 秒

繼而，於下述所示之條件下進行正常鍍敷。

• 液體組成 2

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ $88 \sim 352 \text{ g/L}$

Cu $40 \sim 90 \text{ g/L}$

H_2SO_4 $50 \sim 200 \text{ g/L}$

(電鍍溫度 2) $30 \sim 65^\circ\text{C}$

(電流條件 2) 電流密度 $21 \sim 45 \text{ A/dm}^2$

(鍍敷時間 2) $1 \sim 180$ 秒

【0101】 [微細粗化 (2 型)]

首先，於以下之液體組成 1 及電鍍條件 1 下形成 Cu—Co—Ni 三元系合金層，其後，於該三元系合金層上於以下之液體組成 2 及電鍍條件 2 下形成鈷—鎳合金鍍層。

• 液體組成 1

Cu $10 \sim 20 \text{ g/L}$

Co $1 \sim 10 \text{ g/L}$

Ni $1 \sim 10 \text{ g/L}$

pH $1 \sim 4$

(電鍍溫度 1) $30 \sim 50^\circ\text{C}$

(電流條件 1) 電流密度 $25 \sim 45 \text{ A/dm}^2$

(鍍敷時間 1) $1 \sim 60$ 秒

• 液體組成 2

Co 1~30 g/L

Ni 1~30 g/L

pH 1.0~3.5

(電鍍溫度 2) 30~80°C

(電流條件 2) 電流密度 3~10 A/dm²

(鍍敷時間 2) 1~60 秒

【0102】 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／或防銹層可含有包含選自鎳、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／或防銹層可為鎳－鋅合金層。上述鎳－鋅合金層可為除不可避免之雜質以外，含有鎳 50 wt%~99 wt%、鋅 50 wt%~1 wt%者。上述鎳－鋅合金層之鋅及鎳之合計附著量可為 5~1000 mg/m²，較佳為 10~500 mg/m²，較佳為 20~100 mg/m²。又，較佳為包含上述鎳－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的比（＝鎳之附著量／鋅之附著量）為 1.5~10。又，包含上述鎳－鋅合金之層或上述鎳－鋅合金層之鎳之附著量較佳為 0.5 mg/m²~500 mg

／ m^2 ，更佳為 $1 \text{ mg}/\text{m}^2 \sim 50 \text{ mg}/\text{m}^2$ 。

【0103】 例如耐熱層及／或防銹層可為依序積層附著量為 $1 \text{ mg}/\text{m}^2 \sim 100 \text{ mg}/\text{m}^2$ （較佳為 $5 \text{ mg}/\text{m}^2 \sim 50 \text{ mg}/\text{m}^2$ ）之鎳或鎳合金層與附著量為 $1 \text{ mg}/\text{m}^2 \sim 80 \text{ mg}/\text{m}^2$ （較佳為 $5 \text{ mg}/\text{m}^2 \sim 40 \text{ mg}/\text{m}^2$ ）之錫層而成者，上述鎳合金層可由鎳－鉬、鎳－鋅、鎳－鉬－鈷之任一種所構成。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 $2 \text{ mg}/\text{m}^2 \sim 150 \text{ mg}/\text{m}^2$ ，更佳為 $10 \text{ mg}/\text{m}^2 \sim 70 \text{ mg}/\text{m}^2$ 。又，耐熱層及／或防銹層較佳為[鎳或鎳合金中之鎳附著量]／[錫附著量] $=0.25 \sim 10$ ，更佳為 $0.33 \sim 3$ 。

【0104】 再者，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，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。

【0105】 上述矽烷偶合處理層可使用環氧系矽烷、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，此種矽烷偶合劑可混合兩種以上使用。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。

【0106】 所謂此處所指之胺基系矽烷偶合劑，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-羥基乙基)-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組成之群中者。

【0107】 矽烷偶合處理層較理想為於以矽原子換算計為 $0.05 \text{ mg/m}^2 \sim 200 \text{ mg/m}^2$ (較佳為 $0.15 \text{ mg/m}^2 \sim 20 \text{ mg/m}^2$, 較佳為 $0.3 \text{ mg/m}^2 \sim 2.0 \text{ mg/m}^2$) 之範圍內設置。於上述範圍之情形時，可進一步提高樹脂基材與銅箔之密接性。

【0108】 又，於銅箔、粗化粒子層、耐熱層、防銹層、矽烷偶合處理層、鉻酸處理層或脫模層之表面，可進行國際公開編號 WO2008/053878、

日本專利特開 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、日本專利特開 2013-19056 號中所記載之表面處理。

【0109】 可於本發明之表面處理銅箔之表面設置樹脂層。樹脂層通常係設置於脫模層上。

【0110】 上述表面處理銅箔表面之樹脂層可為接著用樹脂、即接著劑，可為底漆，亦可為接著用之半硬化狀態（B 階段狀態）之絕緣樹脂層。所謂半硬化狀態（B 階段狀態）包括即便以手指接觸其表面亦無黏著感，可將該絕緣樹脂層重疊保管，進而若受到加熱處理則會產生硬化反應之狀態。上述表面處理銅箔表面之樹脂層較佳為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，較佳為使用追隨銅箔表面之凹凸，不易產生可導致鼓出之空隙或氣泡之混入之樹脂。例如，於在銅箔表面設置該樹脂層時，較佳為使用樹脂之黏度為 $10000\text{ mPa} \cdot \text{s}$ （ 25°C ）以下，更佳為樹脂之黏度為 $5000\text{ mPa} \cdot \text{s}$ （ 25°C ）以下等黏度較低之樹脂而設置樹脂層。藉由在積層於表面處理銅箔之絕緣基板與表面處理銅箔之間設置上述樹脂層，即便於使用不易追隨銅箔表面之凹凸之絕緣基板之情形時，樹脂層亦追隨於銅箔表面，故而可使空隙或氣泡不易產生於表面處理銅箔與絕緣基板之間，故而較有效。

【0111】 又，上述表面處理銅箔表面之樹脂層可含有熱硬化性樹脂，亦可為熱塑性樹脂。又，上述表面處理銅箔表面之樹脂層可含有熱塑性樹脂。上述表面處理銅箔表面之樹脂層可含有公知之樹脂、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、預浸體、骨架材等。又，上述表面處理銅箔表面之樹脂層例如可使用國際公開編號 WO2008/004399、國際公開編號 WO2008/053878、國際公開編號 WO2009/084533、日本專利特開平 11-5828 號、日本專利特開平 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、日本專利特開 2000-43188 號、日本專利第 3612594 號、日本專利特開 2002-179772 號、日本專利特開 2002-359444 號、日本專利特開 2003-304068 號、日本專利第 3992225 號、日本專利特開 2003-249739 號、日本專利第 4136509 號、日本專利特開 2004-82687 號、日本專利第 4025177 號、日本專利特開 2004-349654 號、日本專利第 4286060 號、日本專利特開 2005-262506 號、日本專利第 4570070 號、日本專利特開 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、日本專利特開 2006-257153 號、日本專利特開 2007-326923 號、日本專利特開 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、日本專利特開 2009-67029 號、國際公開編號 WO2006/134868、日本專利第 5046927 號、日本專利特開 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、日本專利特開 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、日本專利特開 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、預浸體、骨架材等）及／或樹脂層之形

成方法、形成裝置而形成。

【0112】 （積層體、半導體封裝、電子機器）

可於本發明之表面處理銅箔之脫模層側設置樹脂基材而製作積層體。該積層體可由紙基材酚樹脂、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而形成樹脂基材。樹脂基材可為預浸體，亦可含有熱硬化性樹脂。又，藉由在該積層體之表面處理銅箔形成電路，可製作印刷配線板。進而，藉由在印刷配線板搭載電子零件類，可製作印刷電路板。於本發明中，「印刷配線板」亦包括如此搭載有電子零件類之印刷配線板及印刷電路板及印刷基板。又，可使用該印刷配線板而製作電子機器，可使用搭載有該電子零件類之印刷電路板而製作電子機器，亦可使用搭載有該電子零件類之印刷基板而製作電子機器。又，上述「印刷電路板」亦包括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。進而可使用該半導體封裝而製作電子機器。

【0113】 可使用本發明之銅箔藉由半加成法而形成微細電路。圖 6 中表示使用銅箔之輪廓之半加成法之概略例。於該半加成法中，使用銅箔之表面輪廓。具體而言，首先，於樹脂基材自脫模層側積層本發明之表面處理銅箔而製作積層體。其次，利用蝕刻去除，或剝離積層體之銅箔（表面處理銅箔）。其次，利用稀硫酸等洗淨轉印有銅箔表面輪廓之樹脂基材之表面後，實施無電鍍銅。然後，利用乾膜等被覆樹脂基材之不形成電路之部分，對未由乾膜被覆之無電鍍銅層之表面實施電（電解）鍍銅。其後，於去除乾膜後，去除形成於不形成電路之部分之無電鍍銅層，藉此形成微

細之電路。本發明中所形成之微細電路由於與轉印有本發明之銅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）變得良好。

又，半加成法之另一實施形態如下所述。

【0114】 所謂半加成法係指於樹脂基材或銅箔上進行較薄之無電鍍敷，形成圖案後，使用電鍍及蝕刻形成導體圖案之方法。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，包括如下步驟：準備本發明之表面處理銅箔與樹脂基材之步驟；

於上述表面處理銅箔自脫模層側積層樹脂基材之步驟；

於積層上述表面處理銅箔與樹脂基材後，利用蝕刻去除，或剝離上述表面處理銅箔之步驟；

於剝離上述表面處理銅箔而產生之樹脂基材之剝離面設置穿孔或／及盲孔之步驟；

對包含上述穿孔或／及盲孔之區域進行除膠渣處理之步驟；

對包含上述樹脂基材及上述穿孔或／及盲孔之區域利用稀硫酸等洗淨樹脂基材表面，並設置無電鍍層（例如無電鍍銅層）之步驟；

於上述無電鍍層之上設置鍍敷阻劑之步驟；

對上述鍍敷阻劑進行曝光，其後，去除形成電路之區域之鍍敷阻劑之步驟；

於去除了上述鍍敷阻劑之上述形成電路之區域設置電解鍍層（例如電解鍍銅層）之步驟；

去除上述鍍敷阻劑之步驟；及

藉由閃蝕等去除位於上述形成電路之區域以外之區域之無電鍍層之步

驟。

【0115】 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，包括如下步驟：準備本發明之表面處理銅箔與樹脂基材之步驟；

於上述表面處理銅箔自脫模層側積層樹脂基材之步驟；

於積層上述表面處理銅箔與樹脂基材後，利用蝕刻去除，或剝離上述表面處理銅箔之步驟；

對剝離上述表面處理銅箔而產生之樹脂基材之剝離面利用稀硫酸等洗淨樹脂基材表面，並設置無電鍍層（例如無電鍍銅層）之步驟；

於上述無電鍍層之上設置鍍敷阻劑之步驟；

對上述鍍敷阻劑進行曝光，其後，去除形成電路之區域之鍍敷阻劑之步驟；

於去除了上述鍍敷阻劑之上述形成電路之區域設置電解鍍層（例如電解鍍銅層）之步驟；

去除上述鍍敷阻劑之步驟；及

藉由閃蝕等去除位於上述形成電路之區域以外之區域之無電鍍層之步驟。

【0116】 可以上述方式於剝離表面處理銅箔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。進而可使用該電路形成基板，而製作印刷配線板、半導體封裝。進而可使用該印刷配線板、半導體封裝而製作電子機器。

【0117】 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，包括如下步驟：準備本發明之表面處理銅箔與樹脂基材之步驟；

於上述表面處理銅箔自脫模層側積層樹脂基材之步驟；

於積層上述表面處理銅箔與樹脂基材後，利用蝕刻去除，或剝離上述表面處理銅箔之步驟；

對剝離上述表面處理銅箔而產生之樹脂基材之剝離面，利用稀硫酸等洗淨樹脂基材表面之步驟；

於上述洗淨之樹脂基材表面設置鍍敷阻劑之步驟；

對上述鍍敷阻劑進行曝光，其後，去除形成電路之區域之鍍敷阻劑之步驟；

於去除了上述鍍敷阻劑之上述形成電路之區域設置無電鍍層（例如可為無電鍍銅層、增厚之無電鍍層）之步驟；及

去除上述鍍敷阻劑之步驟。

再者，於半加成法及全加成法中，有藉由洗淨上述樹脂基材表面而具有容易設置無電鍍層之效果之情形。尤其於脫模層殘留於樹脂基材表面之情形時，藉由該洗淨，脫模層之一部分或全部被自樹脂基材表面去除，故而有藉由上述樹脂基材表面之洗淨，具有更容易設置無電鍍層之效果之情形。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，較佳為使用可去除本發明之脫模層之一部分或全部之洗淨方法。

【0118】 可以上述方式，藉由全加成法，於剝離表面處理銅箔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。進而可使用該電路形成基板，而製作印刷配線板、半導體封裝。進而可使用該印刷配線板、半導體封裝而製作電子機器。

【0119】 再者，對銅箔或表面處理銅箔之表面利用具備 XPS（X 射線光電子分光裝置）、EPMA（電子束微量分析器）、EDX（能量分散型 X 射線分析）之掃描電子顯微鏡等機器進行測定，若檢測到 Si，則可推測於銅箔或表面處理銅箔之表面存在矽烷化合物。又，於表面處理銅箔與樹脂基板之剝離強度（peel strength）為 200 gf/cm 以下之情形時，可推測使用有本案發明之脫模層中可使用之上述矽烷化合物。

【0120】 又，對銅箔或表面處理銅箔之表面利用具備 XPS（X 射線光電子分光裝置）、EPMA（電子束微量分析器）、EDX（能量分散型 X 射線分析）之掃描電子顯微鏡等機器進行測定，於檢測到 S，並且表面處理銅箔與樹脂基板之剝離強度（peel strength）為 200 gf/cm 以下之情形時，可推測於銅箔或表面處理銅箔之表面，存在本案發明之脫模層中可使用之上述分子內具有 2 個以下之巰基之化合物。

【0121】 又，對銅箔或表面處理銅箔之表面利用具備 XPS（X 射線光電子分光裝置）、EPMA（電子束微量分析器）、EDX（能量分散型 X 射線分析）之掃描電子顯微鏡等機器進行測定，於檢測到 Al、Ti、Zr，並且表面處理銅箔與樹脂基板之剝離強度（peel strength）為 200 gf/cm 以下之情形時，可推測於銅箔或表面處理銅箔之表面，存在本案發明之脫模層中可使用之上述金屬烷氧化物。

[實施例]

【0122】 以下示出實驗例作為本發明之實施例及比較例，該等實施例

係為了更好地理解本發明及其優點而提供者，並無限定發明之意圖。

【0123】 · 生箔（表面處理前之銅箔）之製造

於以下之電解條件下，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

電解液溫度 60°C

電流密度 70 A/dm²

電解液線速度 2 m/sec

【0124】 · 表面處理

其次，作為表面處理，對生箔之 M 面（無光澤面），於如下所示之各條件下，進行粗化處理、阻隔處理（耐熱處理）、防銹處理、矽烷偶合處理、樹脂層形成處理之任一種，或將各處理組合而進行。繼而，於如下所示之條件下於銅箔之該處理側表面形成脫模層。再者，於並未特別提及之情形時，各處理係依該記載順序進行。又，於表 1 中，於各處理之欄中記載為「無」者表示未實施該等處理。

【0125】 （1）粗化處理

[球狀粗化]

使用由 Cu、H₂SO₄、As 所構成之如下所述之銅粗化鍍浴而形成球狀粗化粒子。

· 液體組成 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

(電鍍溫度 1) 25~33°C

(電流條件 1) 電流密度 78 A/dm² (浴之極限電流密度以上)

(鍍敷時間 1) 1~45 秒

繼而，為了防止粗化粒子之脫落與提高剝離強度，利用由硫酸、硫酸銅所構成之銅電解浴進行覆蓋鍍敷。將覆蓋鍍敷條件記載於以下。

• 液體組成 2

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

Cu 40 g/L

H_2SO_4 120 g/L

(電鍍溫度 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)

(鍍敷時間 2) 1~60 秒

【0126】 [微細粗化 (1 型)]

首先，於以下之條件下進行粗化處理。粗化粒子形成時之相對極限電流密度比係設為 2.70。

• 液體組成 1

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 19.6~58.9 g/L

Cu 5~15 g/L

H_2SO_4 120 g/L

$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 6.0~10.4 mg/L

十二烷基硫酸鈉添加量 10 ppm

(電鍍溫度 1) 20~35°C

(電流條件 1) 電流密度 57 A/dm²

(鍍敷時間 1) 1~25 秒

繼而，於下述所示之條件下進行正常鍍敷。

• 液體組成 2

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

Cu 40 g/L

H_2SO_4 120 g/L

(電鍍溫度 2) 30~40°C

(電流條件 2) 電流密度 38 A/dm²

(鍍敷時間 2) 1~45 秒

【0127】 [微細粗化(2型)]

首先，於在以下之液體組成 1 及電鍍條件 1 下形成 Cu—Co—Ni 三元系合金層後，於該三元系合金層上於以下之液體組成 2 及電鍍條件 2 下形成鈷鍍層。

• 液體組成 1

Cu 8~18 g/L

Co 1~10 g/L

Ni 1~10 g/L

pH 1~4

(電鍍溫度 1) 30~40°C

(電流條件 1) 電流密度 30 A/dm²

(鍍敷時間 1) 1~30 秒

• 液體組成 2

Co 1~30 g/L

Ni 1~30 g/L

pH 1.0~3.5

(電鍍溫度 2) 20~70°C

(電流條件 2) 電流密度 1~4 A/dm²

(鍍敷時間 2) 1~25 秒

【0128】 (2) 阻隔處理 (耐熱處理)

針對樣品 No.9、11、12、27、29、30、45、47、48，於下述條件下進行
阻隔 (耐熱) 處理，而形成黃銅鍍層。

(液體組成)

Cu 70 g/L

Zn 5 g/L

NaOH 70 g/L

NaCN 20 g/L

(電鍍條件)

溫度 70°C

電流密度 8 A/dm² (多段處理)

【0129】 (3) 防銹處理

針對樣品 No.10~12、28~30、46~48，於下述條件下進行防銹處理（鉻酸鋅處理），而形成防銹處理層。

（液體組成）

CrO_3 2.5 g/L

Zn 0.7 g/L

Na_2SO_4 10 g/L

pH 4.8

（鉻酸鋅條件）

溫度 54°C

電流密度 0.7 As/dm²

【0130】 (4) 矽烷偶合處理

針對樣品 No.11~12，於下述條件下進行矽烷偶合劑塗佈處理，而形成矽烷偶合層。

（液體組成）

四乙氧基矽烷含量 0.4%

pH 7.5

塗佈方法 溶液噴霧

【0131】 (5) 脫模層之形成

針對樣品 No.1~16、19~34、37~52、55~60，如表 1 所示般形成下述脫模層 A~E 之任一者。

[脫模層 A]

於銅箔之處理表面，使用噴霧塗佈機塗佈矽烷化合物（正丙基三甲氧基矽烷：4 wt%）之水溶液後，於 100°C 之空氣中使銅箔表面乾燥 5 分鐘而形成脫模層 A。使矽烷化合物溶解於水中後至進行塗佈之前之攪拌時間係設為 30 小時，水溶液中之醇濃度係設為 0 vol%，水溶液之 pH 係設為 3.8～4.2。

【0132】 [脫模層 B]

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，使用噴霧塗佈機將 1-十二烷硫醇磺酸鈉之水溶液（1-十二烷硫醇磺酸鈉濃度：3 wt%）塗佈於銅箔之處理面後，於 100°C 之空氣中使之乾燥 5 分鐘而製作脫模層 B。水溶液之 pH 係設為 5～9。

【0133】 [脫模層 C]

使用作為鋁酸酯化合物之三異丙氧基鋁作為金屬烷氧化物，使用噴霧塗佈機將三異丙氧基鋁之水溶液（三異丙氧基鋁濃度：0.04 mol/L）塗佈於銅箔之處理面後，於 100°C 之空氣中使之乾燥 5 分鐘而製作脫模層 C。使鋁酸酯化合物溶解於水中後至進行塗佈之前之攪拌時間係設為 2 小時，水溶液中之醇濃度係設為 0 vol%，水溶液之 pH 係設為 5～9。

【0134】 [脫模層 D]

使用作為鈦酸酯化合物之正癸基-三異丙氧基鈦作為金屬烷氧化物，使用噴霧塗佈機將正癸基-三異丙氧基鈦之水溶液（正癸基-三異丙氧基鈦濃度：0.01 mol/L）塗佈於銅箔之處理面後，於 100°C 之空氣中使之乾燥 5 分鐘而製作脫模層 D。使鈦酸酯化合物溶解於水中後至進行塗佈之前之攪拌時間係設為 24 小時，水溶液中之醇濃度係將甲醇設為 20 vol%，水溶液之

pH 係設為 5~9。

【0135】 [脫模層 E]

使用作為銨酸酯化合物之正丙基—三正丁氧基銨作為金屬烷氧化物，使用噴霧塗佈機將正丙基—三正丁氧基銨之水溶液（正丙基—三正丁氧基銨濃度：0.04 mol/L）塗佈於銅箔之處理面後，於 100°C 之空氣中使之乾燥 5 分鐘而製作脫模層 E。使銨酸酯化合物溶解於水中後至進行塗佈之前之攪拌時間係設為 12 小時，水溶液中之醇濃度係設為 0 vol%，水溶液之 pH 係設為 5~9。

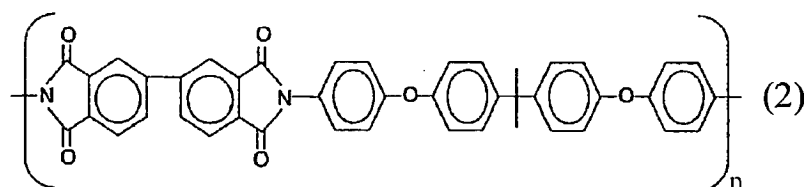
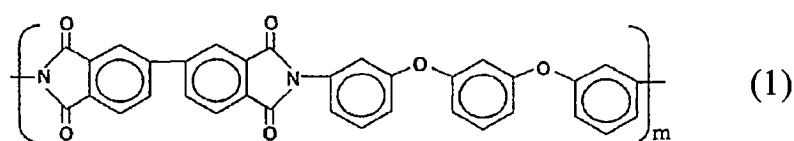
【0136】 （6）樹脂層形成處理

針對樣品 No.12、30、48，於阻隔處理、防銹處理、矽烷偶合劑塗佈、形成脫模層後，進而於下述條件下進行樹脂層之形成。

（樹脂合成例）

向於附有不鏽鋼製之錨型攪拌棒、氮氣導入管與停止旋塞之分離器上安裝了裝有球形冷凝管之回流冷凝器之 2 升三口燒瓶中，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（以下記載為 NMP）300 g、甲苯 20 g，以 180°C 加熱 1 小時後，冷卻至室溫附近，然後添加 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，並於室溫混合 1 小時後，以 180°C 加熱 3 小時，而獲得固形物成分 38% 之嵌段共聚聚醯亞胺。關於該嵌段共聚聚醯亞胺，下述所示之通式(1)：通式(2) = 3 : 2，數量平均分子量：70000、重量平均分子量：150000。

【0137】



【0138】 利用 NMP 進而稀釋合成例中所獲得之嵌段共聚聚醯亞胺溶液，而製成固形物成分 10% 之嵌段共聚聚醯亞胺溶液。於該嵌段共聚聚醯亞胺溶液中，將雙(4-順丁烯二醯亞胺苯基)甲烷 (BMI-H·K·I CHEMICAL INDUSTRY) 以固形物成分重量比率 35、嵌段共聚聚醯亞胺之固形物成分重量比率 65 (即，樹脂溶液中所含之雙(4-順丁烯二醯亞胺苯基)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，於實施例 12 之脫模層形成面塗敷上述樹脂溶液，並於氮氣氣氛下，以 120℃ 進行 3 分鐘、以 160℃ 進行 3 分鐘乾燥處理後，最後以 300℃ 進行 2 分鐘加熱處理，而製作具備樹脂層之銅箔。再者，樹脂層之厚度係設為 2 μm 。

【0139】 (7) 各種評價

・表面處理銅箔之脫模層側表面之凸部的評價

使用日本電子公司製造之掃描式電子顯微鏡，如圖 9 所示，於使載置表面處理銅箔之平台自水平面傾斜 45° 之狀態下拍攝表面處理銅箔之脫模層側表面之照片，基於所獲得之照片 (以下，例如為下述圖 8)，對表面處理銅箔之脫模層側表面之凸部分別評價圖 1 所示之「凸部之收縮部分至凸部

之前端之高度 a 」、「最寬部之最大寬度 b 」、「收縮部之最小寬度 c 」。再者，掃描式電子顯微鏡之觀察倍率係設為 3 萬倍～100 萬倍。又，載置樣品之平台之傾斜係沿著與照片之縱框方向為直角之方向且與照片之橫框方向平行之方向的旋轉軸進行。

評價係如圖 1 所示，對各凸部測定「 a 」、「 b 」、「 c 」之值，將 100 個以上之凸部之「 a 」、「 b 」、「 c 」之算術平均值的值分別設為「 a 」、「 b 」、「 c 」之值。再者，於在銅箔之表面形成粗化處理粒子之情形時，凸部之「 a 」、「 b 」、「 c 」係選擇可測定之凸部而進行測定。此處，上述可測定之凸部係指可觀察到收縮部之凸部。所謂可觀察到收縮部之凸部係可觀察到凸部之稜線（例示於圖 8）之凸部。

此處，「收縮部」係設為針對銅箔表面之凸部於靠近銅箔之方向進行觀察之情形時，寬度自凸部前端變寬一次後，寬度變窄之部分。

「凸部之寬度」係指於利用掃描式電子顯微鏡而獲得之照片上與照片之橫框平行地劃出橫穿凸部之線的情形時，由凸部之輪廓或稜線所分隔之與該照片之橫框平行地劃出之橫穿凸部之直線的長度。此處，於凸部存在 3 條以上稜線之情形時，選擇最近前之 2 條稜線。

「收縮部之最小寬度 c 」係設為收縮部之凸部之寬度之最小值。於無收縮部之情形時，係設為 $c=b$ 。

「凸部之收縮部分至凸部之前端之高度 a 」係設為如下值：自凸部之前端向測定收縮部之最小寬度 c 時劃出之與照片之橫框平行地橫穿凸部之線劃垂線的情形時，至測定收縮部之最小寬度 c 時劃出之與照片之橫框平行之橫穿凸部的線與自該凸部前端劃出之垂線之交點之距離（ a' ）與 2 之平方

根之積。

「凸部之前端」係指於觀察照片時，基於所拍攝之凹凸之陰影等判斷之凸部之推測為最高的部分（參照圖 7）。

「最寬部之最大寬度 b」於凸部存在收縮部之情形時，係設為自凸部前端至收縮部之間之與照片之橫框平行之橫穿凸部之直線的由凸部之輪廓所分隔之最長之長度。

【0140】 ・ 積層體之製造

於各表面處理銅箔之處理側表面貼合以下之樹脂基材 1~3 之任一種。

基材 1：三菱瓦斯化學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：住友電木股份有限公司製造之 EI-6785TS-F

積層加壓之溫度、壓力、時間係使用各基材製造商之推薦條件。

【0141】 ・ 表面處理銅箔之剝離性評價

針對積層體，依據 IPC-TM-650，利用拉伸試驗機 Autograph 100 測定自銅箔剝離樹脂基材時之常態剝離強度，並基於以下之基準對表面處理銅箔之剝離性進行評價。

○：為 2~200 gf/cm 之範圍。

x：未達 2 gf/cm 或超過 200 gf/cm。

【0142】 ・ 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剝離，「凝聚」表示剝離強度過強

而樹脂發生破壞，「混合存在」表示上述「界面」與「凝聚」混合存在。

【0143】 ・ 電路剝離、基板鼓出之評價

於上述剝離後之樹脂基材 1~3 之剝離面，使用鍍敷液[液體組成：Cu：50 g/L、H₂SO₄：50 g/L、Cl：60 ppm) 形成鍍銅圖案(線/間隙=50 μm/50 μm)(例 1)。又，於上述剝離後之樹脂基材之剝離面，使用含有導電膏之油墨藉由噴墨形成印刷圖案(線/間隙=50 μm/50 μm)(例 2)。又，於上述剝離後之樹脂基材之剝離面，層壓由液晶聚合物構成之樹脂層(假定構成增層之樹脂)(例 3)。

其次，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出。再者，評價樣品之大小係設為 250 mm×250 mm，每一樣品編號係對 3 個樣品進行測定。

將未產生電路剝離及基板鼓出者評價為「◎」。將雖然略微產生電路剝離或基板鼓出(於 1 個樣品中為 3 處以下)，但若篩選使用部位，則可作為製品使用者評價為「○」。又，將大量產生電路剝離或基板鼓出(於 1 個樣品中超過 3 處)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 1~4。

【0144】 ・ 將構成增層之樹脂及樹脂基材之未處理表面彼此貼合後，將該樹脂與樹脂基材拉伸而剝離時之強度

針對樹脂基材 1~3 之未處理表面，將假定為構成增層之樹脂之液晶聚合物(可樂麗股份有限公司製造之 Vecstar，型號：CT-F 厚度 50 μm)設為大小 1 cm 見方，於積層溫度 295±5°C、積層壓力：1 MPa、積層時間：30 分鐘下進行積層。然後，使用接著劑將附有金屬線之 1 cm 見方金屬板接合

於所積層之液晶聚合物。再者，金屬線係金屬製，且藉由熔接或焊接而接合於 1 cm 見方金屬板之中央部。然後，使用拉伸試驗機 Autograph 100，對藉由拉伸金屬線而自樹脂基材 1~3 拉伸構成增層之樹脂（液晶聚合物）而剝離時之最大荷重進行測定。對任意 3 處進行該測定，將 3 處之算術平均值設為最大荷重 $A(g)$ 。再者，金屬線之拉伸速度係設為 50 mm/min 。又，拉伸金屬線之方向係設為垂直於金屬板之表面之方向。並且，將 $A(g/cm^2)$ 設為將構成增層之樹脂及樹脂基材 1~3 之未處理表面彼此貼合並拉伸而剝離時之強度。測定之結果為，關於樹脂基材 1~3 之任一者，將構成增層之樹脂（液晶聚合物）及樹脂基材 1~3 之未處理表面彼此貼合並拉伸而剝離時之強度均成為 500 g/cm^2 以下。又，於將表 1 中所記載之各銅箔樣品積層於表 1 中所記載之樹脂基材 1~3 後，自樹脂基材剝離該銅箔樣品，而獲得轉印有銅箔表面之凹凸輪廓之樹脂基材。然後，對在轉印有該銅箔表面之凹凸輪廓之樹脂基材之表面，與上述相同地積層構成增層之樹脂（液晶聚合物），其後，測定拉伸樹脂基材與構成增層之樹脂而剝離時之強度。其結果為，於上述「・電路剝離、基板鼓出之評價」中，評價為「◎」之實驗例中，拉伸樹脂基材與構成增層之樹脂而剝離時之強度成為 1000 g/cm^2 以上，評價為「○」之實驗例中，拉伸樹脂基材與構成增層之樹脂而剝離時之強度成為 800 g/cm^2 以上，評價為「×」之實驗例中，拉伸樹脂基材與構成增層之樹脂而剝離時之強度成為 600 g/cm^2 以下。

【0145】 [表 1]

樣品	生箔 厚度 (μm)	表面處理						使用樹脂 基材	表面處理銅箔之 剝離性評價
		粗化處理	阻隔 處理	防銹 處理	矽烷偶合 劑塗佈	脫模層	樹脂層		
No.1	12	微細粗化 1 型	無	無	無	脫模層 A	無	基材 1	○
No.2	12	微細粗化 1 型	無	無	無	脫模層 B	無	基材 1	○
No.3	12	微細粗化 1 型	無	無	無	脫模層 A	無	基材 2	○
No.4	12	微細粗化 1 型	無	無	無	脫模層 A	無	基材 3	○
No.5	12	無	無	無	無	脫模層 A	無	基材 1	○
No.6	12	微細粗化 1 型	無	無	無	脫模層 A	無	基材 1	○
No.7	12	微細粗化 1 型	無	無	無	脫模層 A	無	基材 1	○
No.8	12	球狀粗化	無	無	無	脫模層 A	無	基材 1	○
No.9	12	微細粗化 1 型	黃銅	無	無	脫模層 A	無	基材 1	○
No.10	12	球狀粗化	無	有	無	脫模層 A	無	基材 1	○
No.11	12	無	黃銅	有	有	脫模層 A	無	基材 1	○
No.12	12	無	黃銅	有	有	脫模層 A	有	基材 1	○
No.13	18	微細粗化 2 型	無	無	無	脫模層 A	無	基材 1	○
No.14	35	微細粗化 2 型	無	無	無	脫模層 C	無	基材 1	○
No.15	35	微細粗化 2 型	無	無	無	脫模層 A	無	基材 1	○
No.16	12	微細粗化 2 型	無	無	無	脫模層 E	無	基材 1	○
No.17	12	無	無	無	無	無	無	基材 1	x
No.18	12	微細粗化 2 型	無	無	無	無	無	基材 1	x
No.19	12	微細粗化 1 型	無	無	無	脫模層 A	無	基材 1	○
No.20	12	微細粗化 1 型	無	無	無	脫模層 B	無	基材 1	○
No.21	12	微細粗化 1 型	無	無	無	脫模層 A	無	基材 2	○
No.22	12	微細粗化 1 型	無	無	無	脫模層 A	無	基材 3	○
No.23	12	球狀粗化	無	無	無	脫模層 A	無	基材 1	○
No.24	12	微細粗化 1 型	無	無	無	脫模層 A	無	基材 1	○
No.25	12	微細粗化 1 型	無	無	無	脫模層 A	無	基材 1	○
No.26	12	球狀粗化	無	無	無	脫模層 A	無	基材 1	○
No.27	12	無	黃銅	無	無	脫模層 A	無	基材 1	○
No.28	12	微細粗化 1 型	無	有	無	脫模層 A	無	基材 1	○
No.29	12	無	黃銅	有	無	脫模層 A	無	基材 1	○
No.30	12	無	黃銅	有	無	脫模層 A	有	基材 1	○
No.31	18	微細粗化 2 型	無	無	無	脫模層 A	無	基材 1	○
No.32	35	無	無	無	無	脫模層 C	無	基材 1	○
No.33	35	微細粗化 2 型	無	無	無	脫模層 D	無	基材 1	○
No.34	12	微細粗化 2 型	無	無	無	脫模層 E	無	基材 1	○
No.35	12	微細粗化 1 型	無	無	無	無	無	基材 1	x
No.36	12	微細粗化 2 型	無	無	無	無	無	基材 1	x
No.37	12	微細粗化 1 型	無	無	無	脫模層 A	無	基材 1	○
No.38	12	微細粗化 1 型	無	無	無	脫模層 B	無	基材 1	○
No.39	12	微細粗化 1 型	無	無	無	脫模層 A	無	基材 2	○
No.40	12	球狀粗化	無	無	無	脫模層 A	無	基材 3	○
No.41	12	無	無	無	無	脫模層 A	無	基材 1	○
No.42	12	微細粗化 1 型	無	無	無	脫模層 A	無	基材 1	○
No.43	12	微細粗化 1 型	無	無	無	脫模層 A	無	基材 1	○
No.44	12	微細粗化 1 型	無	無	無	脫模層 A	無	基材 1	○
No.45	12	微細粗化 1 型	黃銅	無	無	脫模層 A	無	基材 1	○
No.46	12	微細粗化 1 型	無	有	無	脫模層 A	無	基材 1	○
No.47	12	無	黃銅	有	無	脫模層 A	無	基材 1	○
No.48	12	無	黃銅	有	無	脫模層 A	有	基材 1	○
No.49	18	微細粗化 2 型	無	無	無	脫模層 A	無	基材 1	○
No.50	35	微細粗化 2 型	無	無	無	脫模層 C	無	基材 1	○
No.51	35	微細粗化 2 型	無	無	無	脫模層 D	無	基材 1	○
No.52	12	微細粗化 2 型	無	無	無	脫模層 E	無	基材 1	○
No.53	12	微細粗化 1 型	無	無	無	無	無	基材 1	x
No.54	12	微細粗化 1 型	無	無	無	無	無	基材 1	x
No.55	12	球狀粗化	無	無	無	脫模層 A	無	基材 1	○
No.56	12	球狀粗化	無	無	無	脫模層 A	無	基材 1	○
No.57	12	球狀粗化	無	無	無	脫模層 A	無	基材 1	○
No.58	35	無	無	無	無	脫模層 A	無	基材 1	○
No.59	35	無	無	無	無	脫模層 A	無	基材 1	○
No.60	35	無	無	無	無	脫模層 A	無	基材 1	○

【0146】 [表 2]

凸部形状	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6	No.7	No.8	No.9	No.10	No.11	No.12	No.13	No.14	No.15	No.16	No.17	No.18	No.55	No.58
	a/b																			
	(b-c)/b																			
b (nm)	50	60	40	70	100	100	80	200	100	300	100	150	5	7	10	12	150	5	200	4438
鼓出或剥离 (例 1 : 形成銅箔鍍敷圖案)	◎	◎	◎	○	◎	◎	○	◎	◎	○	◎	◎	○	○	◎	◎	x	x	○	◎
脱模層	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	無	無	有	有
形成粗化處理粒子	微細粗化 1 型	微細粗化 1 型	微細粗化 1 型	微細粗化 1 型	無	微細粗化 1 型	微細粗化 1 型	球狀粗化	微細粗化 1 型	球狀粗化	無	無	微細粗化 2 型	微細粗化 2 型	微細粗化 2 型	微細粗化 2 型	無	微細粗化 2 型	球狀粗化	無
破壞模式	界面	界面	界面	界面	界面	界面	界面	界面	界面	界面	界面	界面	界面	界面	界面	界面	凝聚	混合存在	界面	界面

【0147】 [表 3]

凸部形状	No.19	No.20	No.21	No.22	No.23	No.24	No.25	No.26	No.27	No.28	No.29	No.30	No.31	No.32	No.33	No.34	No.35	No.36	No.56	No.59
	a/b																			
	(b-c)/b																			
b (nm)	80	100	40	90	300	90	100	200	120	150	90	150	3	5	11	10	90	100	200	4438
鼓出或剥离 (例 2 : 形成印刷圖案)	◎	◎	◎	○	○	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	◎	◎	x	x	○	◎
脱模層	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	無	無	有	有
形成粗化處理粒子	微細粗化 1 型	微細粗化 1 型	微細粗化 1 型	微細粗化 1 型	球狀粗化	微細粗化 1 型	微細粗化 1 型	球狀粗化	無	微細粗化 1 型	無	無	微細粗化 2 型	無	微細粗化 2 型	微細粗化 2 型	微細粗化 1 型	微細粗化 1 型	球狀粗化	無
破壞模式	界面	界面	界面	界面	界面	界面	界面	界面	界面	界面	界面	界面	界面	界面	界面	界面	混合存在	凝聚	界面	界面

【0148】 [表 4]

凸部 形状	No.37	No.38	No.39	No.40	No.41	No.42	No.43	No.44	No.45	No.46	No.47	No.48	No.49	No.50	No.51	No.52	No.53	No.54	No.57	No.60
	a/b	1.5	2.0	4.0	1.0	1.7	0.7	0.8	0.3	0.6	0.3	3.0	0.4	1.3	4.0	0.3	0.7	0.8	1.04	0.55
	(b-c)/b b (nm)	0.05	0.02	0.03	0.06	0.01	0.18	0.30	0.10	0.10	0.00	0.00	0.20	0.02	0.03	0.10	0.18	0.30	0.34	0.00
鼓出或剝離 (例 3 : 對 液晶聚合物進行層壓)		100	150	100	300	100	50	90	100	80	150	60	6	5	10	10	50	90	200	4438
		○	◎	◎	○	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	○	○	◎	◎	×	×	○	◎
形成粗化處理粒子	脫模層	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	無	無	有	有
		微細粗化 1 型	微細粗化 1 型	微細粗化 1 型	球狀粗化	微細粗化 1 型	微細粗化 1 型	微細粗化 1 型	微細粗化 1 型	微細粗化 1 型	無	無	微細粗化 2 型	微細粗化 2 型	微細粗化 2 型	微細粗化 2 型	微細粗化 1 型	微細粗化 1 型	球狀粗化	無
破壞模式		界面	界向	界面	界面	界面	界面	界面	界面	界面	界面	界面	界面	界面	界面	界面	混合存在	凝聚	界面	界面

【0149】 如表 1~4 所示，設置有特定之脫模層之例 No.1~16、No.19~34、No.37~52、55~60 之剝離強度受到抑制，樹脂之破壞模式僅為界面。如此，於與樹脂基材貼合後去除銅箔時，可無損轉印於樹脂基材之表面之銅箔表面之輪廓而良好地去除銅箔。

另一方面，未設置脫模層，或欲形成脫模層而使用之化合物不適當之例 No.17~18、No.35~36、No.53~54 無法形成脫模層，剝離強度較大，樹脂之破壞模式為凝聚、及混合存在凝聚與界面之任一種。如此，於與樹脂基材貼合後去除銅箔時，轉印於樹脂基材之表面之銅箔表面之輪廓受損，而無法良好地去除銅箔。

圖 7 中表示樣品之 No.58 之表面處理銅箔之脫模層側表面之顯微鏡觀察照片。

圖 8 中表示樣品之 No.55 之表面處理銅箔之脫模層側表面之顯微鏡觀察照片。

【符號說明】

無。

發明摘要

※ 申請案號：105124600

※ 申請日：105/08/03

※IPC 分類：H05K 3/02 (2006.01)
H05K 1/03 (2006.01)
B32B 7/06 (2006.01)
B32B 15/08 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

印刷配線板之製造方法、表面處理銅箔、積層體、印刷配線板、半導體
封裝及電子機器

【中文】

提供一種藉由在銅箔設置脫模層而於將該銅箔貼合於樹脂基材時可物理性地剝離樹脂基材，從而於自樹脂基材去除銅箔之步驟中，可無損轉印於樹脂基材之表面之銅箔表面之輪廓而以良好之成本去除銅箔的印刷配線板之製造方法及表面處理銅箔。一種印刷配線板之製造方法，具備如下步驟：於表面設置有脫模層之表面處理銅箔自脫模層側貼合樹脂基材之步驟；藉由自樹脂基材去除表面處理銅箔，而獲得於剝離面轉印有銅箔之表面輪廓之樹脂基材之步驟；及於轉印有表面輪廓之樹脂基材之剝離面側形成鍍敷圖案之步驟。

【英文】

無

申請專利範圍

1. 一種印刷配線板之製造方法，其具備如下步驟：

於表面設置有脫模層之表面處理銅箔自該脫模層側貼合樹脂基材之步驟；

藉由自該樹脂基材去除該表面處理銅箔，而獲得於剝離面轉印有該銅箔之表面輪廓之樹脂基材之步驟；及

於轉印有該表面輪廓之樹脂基材之該剝離面側形成鍍敷圖案之步驟。

2. 一種印刷配線板之製造方法，其具備如下步驟：

於表面設置有脫模層之表面處理銅箔自該脫模層側貼合樹脂基材之步驟；

藉由自該樹脂基材去除該表面處理銅箔，而獲得於剝離面轉印有該銅箔之表面輪廓之樹脂基材之步驟；及

於轉印有該表面輪廓之樹脂基材之該剝離面側形成印刷圖案之步驟。

3. 一種印刷配線板之製造方法，其具備如下步驟：

於表面設置有脫模層之表面處理銅箔自該脫模層側貼合樹脂基材之步驟；

藉由自該樹脂基材去除該表面處理銅箔，而獲得於剝離面轉印有該銅箔之表面輪廓之樹脂基材之步驟；及

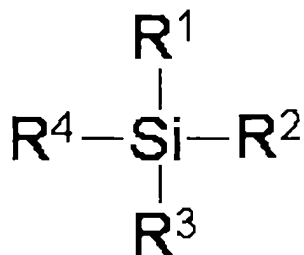
於轉印有該表面輪廓之樹脂基材之該剝離面側設置增層（buildup layer）之步驟」。

4. 如申請專利範圍第 3 項之印刷配線板之製造方法，其中，貼合構成該增層之樹脂及該樹脂基材之未處理表面彼此並拉伸而剝離時之強度為 500 g/cm^2 以下。
5. 如申請專利範圍第 3 項之印刷配線板之製造方法，其中，構成該增層之樹脂包含液晶聚合物或聚四氟乙烯。
6. 如申請專利範圍第 4 項之印刷配線板之製造方法，其中，構成該增層之樹脂包含液晶聚合物或聚四氟乙烯。
7. 如申請專利範圍第 1 至 6 項中任一項之印刷配線板之製造方法，其中，該脫模層係將下式：



(式中， R^1 為烷氧基或鹵素原子， R^2 係選自由烷基、環烷基及芳基組成之群中之烴基，或一個以上之氫原子被鹵素原子取代之該等任一種烴基， M 為 Al、Ti、Zr 中之任一者， n 為 0 或 1 或 2， m 為 1 以上且 M 之價數以下之整數， R^1 之至少一個為烷氧基；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) 表示之鋁酸酯化合物、鈦酸酯化合物、鋇酸酯化合物、該等之水解產物、該水解產物之縮合體單獨使用或組合多種使用而成。

8. 如申請專利範圍第 1 至 6 項中任一項之印刷配線板之製造方法，其中，該脫模層係將下式：



(式中， R^1 為烷氧基或鹵素原子， R^2 係選自由烷基、環烷基及芳基組成之群中之烴基，或一個以上之氫原子被鹵素原子取代之該等任一種烴基， R^3 及 R^4 分別獨立地為鹵素原子，或烷氧基，或選自由烷基、環烷基及芳基組成之群中之烴基，或一個以上之氫原子被鹵素原子取代之該等任一種烴基) 表示之矽烷化合物、其水解產物、該水解產物之縮合體單獨使用或組合多種使用而成。

9. 如申請專利範圍第 1 至 6 項中任一項之印刷配線板之製造方法，其中，該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 1 至 6 項中任一項之印刷配線板之製造方法，其中，該銅箔於該脫模層側表面具有凸部，關於該凸部，使用電子顯微鏡，於使載置該銅箔之平台自水平面傾斜 45° 之狀態下拍攝該銅箔之脫模層側表面之照片，將基於所獲得之照片測得之凸部之收縮部分至凸部之前端的高度設為 a ，將凸部之最寬部之最大寬度設為 b ，將凸部之收縮部之最小寬度設為 c 時，滿足下述式兩者：

於 $a/b \leq 1$ 之情形時， $(b-c)/b \leq 0.2$ 且 $b \geq 10 \text{ nm}$

於 $a/b > 1$ 之情形時， $(b-c)/b \leq 0.03$ 且 $b \geq 10 \text{ nm}$ 。

11. 如申請專利範圍第 7 項之印刷配線板之製造方法，其中，該銅箔於該脫模層側表面具有凸部，關於該凸部，使用電子顯微鏡，於使載置該

銅箔之平台自水平面傾斜 45° 之狀態下拍攝該銅箔之脫模層側表面之照片，將基於所獲得之照片測得之凸部之收縮部分至凸部之前端的高度設為 a ，將凸部之最寬部之最大寬度設為 b ，將凸部之收縮部之最小寬度設為 c 時，滿足下述式兩者：

於 $a/b \leq 1$ 之情形時， $(b-c)/b \leq 0.2$ 且 $b \geq 10 \text{ nm}$

於 $a/b > 1$ 之情形時， $(b-c)/b \leq 0.03$ 且 $b \geq 10 \text{ nm}$ 。

12. 如申請專利範圍第 8 項之印刷配線板之製造方法，其中，該銅箔於該脫模層側表面具有凸部，關於該凸部，使用電子顯微鏡，於使載置該銅箔之平台自水平面傾斜 45° 之狀態下拍攝該銅箔之脫模層側表面之照片，將基於所獲得之照片測得之凸部之收縮部分至凸部之前端的高度設為 a ，將凸部之最寬部之最大寬度設為 b ，將凸部之收縮部之最小寬度設為 c 時，滿足下述式兩者：

於 $a/b \leq 1$ 之情形時， $(b-c)/b \leq 0.2$ 且 $b \geq 10 \text{ nm}$

於 $a/b > 1$ 之情形時， $(b-c)/b \leq 0.03$ 且 $b \geq 10 \text{ nm}$ 。

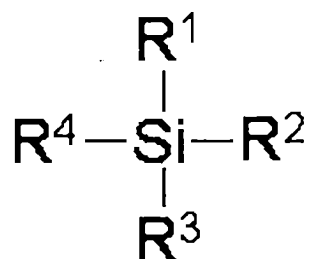
13. 如申請專利範圍第 9 項之印刷配線板之製造方法，其中，該銅箔於該脫模層側表面具有凸部，關於該凸部，使用電子顯微鏡，於使載置該銅箔之平台自水平面傾斜 45° 之狀態下拍攝該銅箔之脫模層側表面之照片，將基於所獲得之照片測得之凸部之收縮部分至凸部之前端的高度設為 a ，將凸部之最寬部之最大寬度設為 b ，將凸部之收縮部之最小寬度設為 c 時，滿足下述式兩者：

於 $a/b \leq 1$ 之情形時， $(b-c)/b \leq 0.2$ 且 $b \geq 10 \text{ nm}$

於 $a/b > 1$ 之情形時， $(b-c)/b \leq 0.03$ 且 $b \geq 10 \text{ nm}$ 。

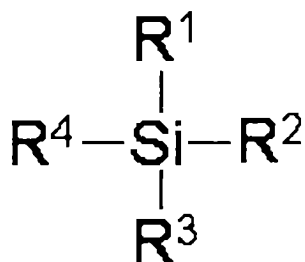
單獨使用或組合多種使用而成。

24. 如申請專利範圍第 20 項之表面處理銅箔，其中，該脫模層係將下式：



（式中， R^1 為烷氧基或鹵素原子， R^2 係選自由烷基、環烷基及芳基組成之群中之烴基，或一個以上之氫原子被鹵素原子取代之該等任一種烴基， R^3 及 R^4 分別獨立地為鹵素原子，或烷氧基，或選自由烷基、環烷基及芳基組成之群中之烴基，或一個以上之氫原子被鹵素原子取代之該等任一種烴基）表示之矽烷化合物、其水解產物、該水解產物之縮合體單獨使用或組合多種使用而成。

25. 如申請專利範圍第 21 項之表面處理銅箔，其中，該脫模層係將下式：



（式中， R^1 為烷氧基或鹵素原子， R^2 係選自由烷基、環烷基及芳基組成之群中之烴基，或一個以上之氫原子被鹵素原子取代之該等任一種烴基， R^3 及 R^4 分別獨立地為鹵素原子，或烷氧基，或選自由烷基、環烷基及芳基組成之群中之烴基，或一個以上之氫原子被鹵素原子取代之該

等任一種烴基)表示之矽烷化合物、其水解產物、該水解產物之縮合體單獨使用或組合多種使用而成。

26. 如申請專利範圍第 20 項之表面處理銅箔，其中，該脫模層係使用分子內具有 2 個以下之巰基之化合物而成。
27. 如申請專利範圍第 21 項之表面處理銅箔，其中，該脫模層係使用分子內具有 2 個以下之巰基之化合物而成。
28. 如申請專利範圍第 20 至 27 項中任一項之表面處理銅箔，其中，於該銅箔與該脫模層之間設置有選自由耐熱層、防銹層、鉻酸處理層及矽烷偶合處理層組成之群中之一種以上之層。
29. 如申請專利範圍第 28 項之表面處理銅箔，其中，於該選自由耐熱層、防銹層、鉻酸處理層及矽烷偶合處理層組成之群中之一種以上之層之表面設置有樹脂層。
30. 如申請專利範圍第 20 至 27 項中任一項之表面處理銅箔，其中，於該脫模層側表面設置有樹脂層。
31. 如申請專利範圍第 29 項之表面處理銅箔，其中，該樹脂層為接著用樹脂、底漆或半硬化狀態之樹脂。
32. 如申請專利範圍第 30 項之表面處理銅箔，其中，該樹脂層為接著用樹脂、底漆或半硬化狀態之樹脂。
33. 如申請專利範圍第 20 至 27 項中任一項之表面處理銅箔，其厚度為 9～70 μm 。
34. 一種積層體，其具備申請專利範圍第 20 至 33 項中任一項之表面處理銅箔與設置於該表面處理銅箔之脫模層側之樹脂基材。

35. 如申請專利範圍第 34 項之積層體，其中，該樹脂基材為預浸體，或含有熱硬化性樹脂。
36. 一種印刷配線板，其使用有申請專利範圍第 20 至 33 項中任一項之表面處理銅箔。
37. 一種印刷配線板，其係使用申請專利範圍第 20 至 33 項中任一項之表面處理銅箔而製造。
38. 一種半導體封裝，其具備申請專利範圍第 36 或 37 項之印刷配線板。
39. 一種電子機器，其使用有申請專利範圍第 36 或 37 項之印刷配線板，或申請專利範圍第 38 項之半導體封裝。

【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

14. 如申請專利範圍第 1 至 6 項中任一項之印刷配線板之製造方法，其中，於該銅箔與該脫模層之間設置有選自由耐熱層、防銹層、鉻酸處理 (chromate treatment) 層及矽烷偶合處理層組成之群中之一種以上之層。
15. 如申請專利範圍第 14 項之印刷配線板之製造方法，其中，於該選自由耐熱層、防銹層、鉻酸處理層及矽烷偶合處理層組成之群中之一種以上之層之表面設置有樹脂層。
16. 如申請專利範圍第 1 至 6 項中任一項之印刷配線板之製造方法，其中，於該表面處理銅箔之脫模層側表面設置有樹脂層。
17. 如申請專利範圍第 15 項之印刷配線板之製造方法，其中，該樹脂層為接著用樹脂、底漆 (primer) 或半硬化狀態之樹脂。
18. 如申請專利範圍第 16 項之印刷配線板之製造方法，其中，該樹脂層為接著用樹脂、底漆或半硬化狀態之樹脂。
19. 如申請專利範圍第 1 至 6 項中任一項之印刷配線板之製造方法，其中，該表面處理銅箔之厚度為 $9\sim70\ \mu\text{m}$ 。
20. 一種表面處理銅箔，具有銅箔與設置於該銅箔表面之脫模層，

該銅箔於該脫模層側表面具有凸部，關於該凸部，使用電子顯微鏡，於使載置該銅箔之平台自水平面傾斜 45° 之狀態下拍攝該銅箔之脫模層側表面之照片，將基於所獲得之照片測得之凸部之收縮部分至凸部之前端的高度設為 a ，將凸部之最寬部之最大寬度設為 b ，將凸部之收縮部之最小寬度設為 c 時，滿足下述式兩者：

於 $a/b \leq 1$ 之情形時， $(b-c)/b \leq 0.2$ 且 $b \geq 10\ \text{nm}$

於 $a/b > 1$ 之情形時， $(b-c)/b \leq 0.03$ 且 $b \geq 10\ \text{nm}$ 。

21. 如申請專利範圍第 20 項之表面處理銅箔，其中，該銅箔於該脫模層側表面不具有粗化粒子。
22. 如申請專利範圍第 20 項之表面處理銅箔，其中，該脫模層係將下式：



(式中， R^1 為烷氧基或鹵素原子， R^2 係選自由烷基、環烷基及芳基組成之群中之烴基，或一個以上之氫原子被鹵素原子取代之該等任一種烴基， M 為 Al、Ti、Zr 中之任一者， n 為 0 或 1 或 2， m 為 1 以上且 M 之價數以下之整數， R^1 之至少一個為烷氧基；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) 表示之鋁酸酯化合物、鈦酸酯化合物、鋯酸酯化合物、該等之水解產物、該水解產物之縮合體單獨使用或組合多種使用而成。

23. 如申請專利範圍第 21 項之表面處理銅箔，其中，該脫模層係將下式：



(式中， R^1 為烷氧基或鹵素原子， R^2 係選自由烷基、環烷基及芳基組成之群中之烴基，或一個以上之氫原子被鹵素原子取代之該等任一種烴基， M 為 Al、Ti、Zr 中之任一者， n 為 0 或 1 或 2， m 為 1 以上且 M 之價數以下之整數， R^1 之至少一個為烷氧基；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) 表示之鋁酸酯化合物、鈦酸酯化合物、鋯酸酯化合物、該等之水解產物、該水解產物之縮合體