

申請日期: 90.1.3	案號: 90100084
類別: H65K1/49	

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

503670

一、發明名稱	中文	表面處理銅箔及此表面處理銅箔之製造方法以及使用此表面處理銅箔之鍍銅層壓板
	英文	
二、發明人	姓名 (中文)	1. 三橋正和 2. 片岡卓 3. 高橋直臣
	姓名 (英文)	1. 2. 3.
	國籍	1. 日本 2. 日本 3. 日本
	住、居所	1. 日本國埼玉縣上尾市鎌倉橋656-2 2. 日本國埼玉縣上尾市鎌倉橋656-2 3. 日本國埼玉縣上尾市鎌倉橋656-2
三、申請人	姓名 (名稱) (中文)	1. 三井金屬鑛業股份有限公司
	姓名 (名稱) (英文)	1. 三井金屬鑛業株式会社
	國籍	1. 日本
	住、居所 (事務所)	1. 日本國東京都品川區大崎1丁目11番1號
	代表人姓名 (中文)	1. 宮村真平
	代表人姓名 (英文)	1.



本案已向

國(地區)申請專利

日本 JP

申請日期

2000/01/28 2000-020782

案號

主張優先權

有

有關微生物已寄存於

寄存日期

寄存號碼

無



五、發明說明 (1)

【技術領域】

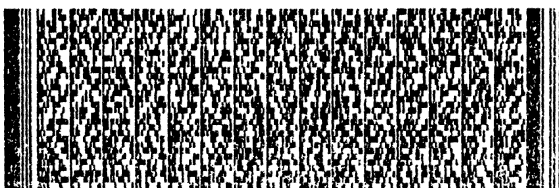
本發明係有關於一種已施行防銹處理之表面處理銅箔、此表面處理銅箔之製造方法以及使用此表面處理銅箔之鍍銅層壓板。

【習知技術】

習知以來，表面處理銅箔就被作為廣泛應用在電氣、電子產業領域中之印刷電路板製造之基礎材料來使用。一般來說，電解銅箔常使用在以與玻璃-環氧基材、苯酚基材、聚亞胺等之高分子絕緣基材藉由熱壓成型所層壓而成之鍍銅層壓板做成之印刷電路板的製造中。

其中，尤以在銅箔表面以鋅-銅之黃銅電鍍層作為防銹層所形成之銅箔（以下稱為「黃銅防銹箔」），更因其在製造印刷電路板之際的耐熱特性（通稱UL特性）優異而廣為眾知。但另一方面，黃銅防銹箔亦因有缺乏耐藥品性、特別是耐鹽酸性之缺點而被業界多所指責。耐鹽酸性的評鑑，係將已形成銅箔電路之印刷電路板於既定濃度之鹽酸溶液中浸漬一定時間，再針對有多少量之鹽酸溶液進入已層壓的銅箔與基材之界面來分別測定鹽酸浸漬前與鹽酸浸漬後銅箔電路之剝離強度，再換算其劣化率為評鑑值。

上述印刷電路板用銅箔之耐鹽酸性，一般而言在使用於印刷電路板之電路寬度愈微細時，愈被要求須具有良好品質。亦即，若耐鹽酸性劣化率其值愈大，則溶液愈容易進入印刷電路板之銅箔與基材之界面，造成銅箔與基材



五、發明說明 (2)

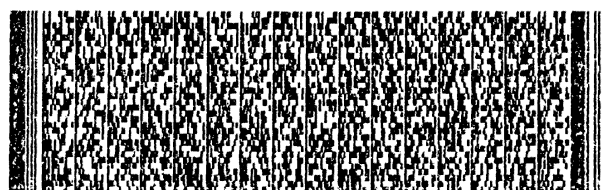
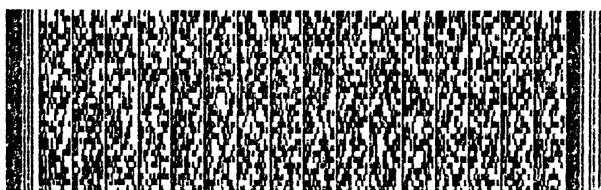
之接合界面變得容易被侵蝕，如此而再曝露於印刷電路板之製造步驟中的各種酸性溶液下之結果，銅箔電路發生剝離之危險性就會變高。

在近年來電子、電氣機器之輕薄短小化的潮流中，亦要求收納於其內部之印刷電路板也必須輕薄短小化，故所形成之銅箔電路的寬度變成必須更微細化。因此，印刷電路板材料之銅箔就因而被要求要有更良好的耐鹽酸性。

特別是關於黃銅防銹箔之耐鹽酸性的改良已被進行了各式各樣的研究。例如，在特開平4-41696中係揭示了關於組合黃銅防銹層與鉻酸鹽防銹層而成之印刷電路用銅箔之表面處理方法。此外，就以下所述之公開公報等觀之，其亦嚐試利用將與基材層壓之銅箔面以矽烷偶合劑來施行處理以提高耐鹽酸性之方法。

然而，在已成為鍍銅層壓板的狀態下，矽烷偶合劑之位置係變成位於金屬之銅箔表面所形成的黃銅防銹層與有機材之各種基材之間，而關於矽烷偶合劑的使用方法等之研究並未充份地進行。習知以來，也出現過幾個有關於使用矽烷偶合劑之銅箔的專利。

例如，在特公昭60-15654號、特公平2-19994號中即揭示出一先於銅箔表面形成鋅或鋅合金層，接著於該鋅或鋅合金層之表面上形成鉻酸鹽層，再於該鉻酸鹽層之上形成矽烷偶合劑層之銅箔。若綜觀說明書整體來判斷，該專利案中之特徵係在於形成了鉻酸鹽層後再進行乾燥處理，之後再進行矽烷偶合劑處理。然而，本案發明者等利用此



五、發明說明 (3)

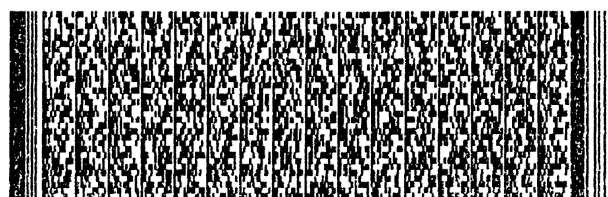
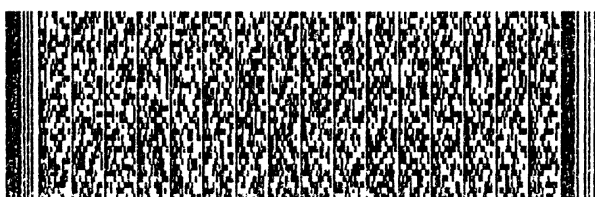
處所揭示之方法試驗性地做出一銅箔，此銅箔並未表現出如期望中穩定的性能，若不將其控制在某特定之要素下，作為銅箔之性能品質、特別是耐鹽酸性以及耐吸濕性之偏差就會變大。

此外，在特公平2-17950號中則揭露出使用以矽烷偶合劑處理過之銅箔可改良耐鹽酸性。但是，關於耐濕性並未特別提及。近年來，隨著印刷電路板其形成電路之微細化及印刷電路板之多層化，在半導體封裝之領域中，因已知使用耐濕性差的鍍銅層壓板之多層印刷電路板會產生層間剝離現象中之層壓剝離 (delamination) 情況，半導體封裝之壓力爐特性也會有問題，故上述問題將愈趨嚴重。

亦即，若欲在由銅箔之鋅或鋅合金層與其表面之鉻酸鹽層所構成之防銹層之上形成矽烷偶合劑層的話，就必須考慮矽烷偶合劑與防銹層之組合方式、矽烷偶合劑進行吸附處理之際防銹層之表面狀態以及乾燥條件等，以對如何誘出使用矽烷偶合劑之最大限度效果來進行研究。

【發明概要】

在此處，經本發明之發明者等銳意研究的結果，係以提供一種藉由將在具有黃銅防銹層之銅箔所使用的矽烷偶合劑之最大限度效果誘出，而令0.2毫米寬銅箔電路之耐鹽酸性劣化率能穩定在10%以下之值的表面處理銅箔為目的。又，亦考量可同時賦予該表面處理銅箔良好的耐濕性。本發明者等因此而判斷出，銅箔在進行偶合劑處理前之防銹層狀態是最重要的，而利用所加入之矽烷偶合劑來



五、發明說明 (4)

處理的時機以及其後之乾燥條件也很重要，因此而達致以下之發明。

在申請專利範圍第1項中，係揭示出一種印刷電路板用之表面處理銅箔，該表面處理銅箔係已對銅箔之表面施行過粗糙化處理與防銹處理，其中：該防銹處理係在銅箔表面形成一鋅-銅之黃銅電鍍層，再於該黃銅電鍍層之表面形成一電解鉻酸鹽層，並於該電解鉻酸鹽層之上形成一矽烷偶合劑吸附層，再藉由使電解銅箔本身的溫度在 105°C ~ 200°C 的範圍乾燥2~6秒鐘而成。

然後，在申請專利範圍第2項中係揭示出一種印刷電路板用之表面處理銅箔，該表面處理銅箔係已對銅箔之表面施行過粗糙化處理與防銹處理，其中：該粗糙化處理係在析出箔之表面析出微細銅粒，再進行用以防止微細銅粒脫落之被覆電鍍，並更進一步析出附著以極微細銅粒；以及該防銹處理係在銅箔表面形成一鋅-銅之黃銅電鍍層，再於該黃銅電鍍層之表面形成一電解鉻酸鹽層，並於該電解鉻酸鹽層之上形成一矽烷偶合劑吸附層，再藉由使電解銅箔本身的溫度在 105°C ~ 200°C 的範圍乾燥2~6秒鐘而成。

在申請專利範圍第1項所述之表面處理銅箔與在申請專利範圍第2項所述之表面處理銅箔其不同處，係在於當貼附於基材之際作為增粘劑之微細銅粒的形狀有差異，如第1圖中所示。第1圖(a)係表示如申請專利範圍第1項所述之表面處理銅箔的模式剖面結構。其係在主體銅的表面以焦電鍍條件形成微細銅粒，再進行用以防止其微細銅粒

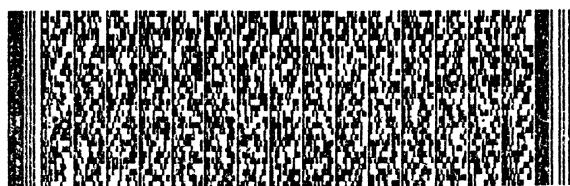


五、發明說明 (5)

脫落之被覆電鍍。此處所言之被覆電鍍，係指將銅利用均勻的電鍍條件所析出者。對此，第1圖(b)所示之如申請專利範圍第2項所述之表面處理銅箔的模式剖面結構，係在如申請專利範圍第1項所述之表面處理銅箔的被覆電鍍上更進一步附著形成細緻的極微細銅粒（即在該業者間被稱為「鬚電鍍」之情況下）。在上述極微細銅粒之形成中，一般係使用含砷銅電鍍。另外，在第1圖中係省略掉防銹層以及矽烷偶合劑吸附層之記述。

如申請專利範圍第2項所述之表面處理銅箔般，一旦以形成極微細銅粒來作為粗化處理就能賦予當作表面形狀之微細的凹凸形狀，並能使與有機材之基材的密著性變得更高。因此，可確保與如申請專利範圍第1項所述之表面處理銅箔以上的基材之密著性。

以如申請專利範圍第1項所述之表面處理銅箔的製造方法而言，係以採用如申請專利範圍第5項以及第6項所述之製造方法較佳。在申請專利範圍第5項中所述之表面處理銅箔的製造方法，其係為在銅箔的表面形成一粗糙化處理面、施以防銹處理、於粗糙化處理面上使吸附以矽烷偶合劑以及施行乾燥之的印刷電路板用銅箔之表面處理方法，其中：防銹處理係先進行鋅-銅之黃銅電鍍，再接著進行電解鉻酸鹽電鍍；並於電解鉻酸鹽電鍍後使銅箔表面乾燥之，再使吸附以矽烷偶合劑，並在電解銅箔本身的溫度成為 $105^{\circ}\text{C}\sim 180^{\circ}\text{C}$ 的範圍之高溫氛圍內維持2~6秒鐘而乾燥之。

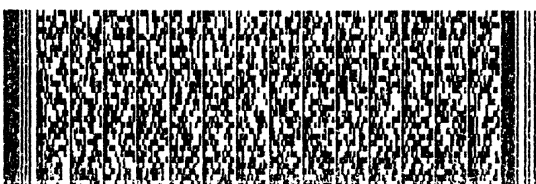


五、發明說明 (6)

在申請專利範圍第6項中所述之表面處理銅箔之製造方法，其係為在銅箔的表面形成一粗糙化處理面、施以防銹處理、於粗糙化處理面上使吸附以矽烷偶合劑以及施行乾燥之的印刷電路板用銅箔之表面處理方法，其中：防銹處理係先進行鋅-銅之黃銅電鍍，再接著進行電解鉻酸鹽電鍍；以及，令施行完該電解鉻酸鹽電鍍之表面不進行乾燥，再使吸附以矽烷偶合劑，其後在電解銅箔本身的溫度成為 $110^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$ 的範圍之高溫氛圍內維持2~6秒鐘來乾燥之。

上述申請專利範圍第5項與第6項所述之表面處理銅箔的製造方法之差異點，係在於作為防銹處理而進行之電解鉻酸鹽電鍍終了後，可使銅箔表面乾燥再進行矽烷偶合劑之吸附處理，或可未乾燥就進行該吸附處理。以下，一邊參照數據一邊進行說明，在後者之利用「未乾燥就使吸附以矽烷偶合劑並使乾燥之的製造方法」所得到的表面處理銅箔之一方，其耐鹽酸性之品質很穩定。

其次，以如申請專利範圍第2項所述之表面處理銅箔的製造方法而言，係以採用如申請專利範圍第7項以及第8項所述之製造方法較佳。如申請專利範圍第7項所述之製造方法，其係為在銅箔的表面形成一粗糙化處理面、施以防銹處理、於粗糙化處理面上使吸附以矽烷偶合劑以及施行乾燥之的電解銅箔之表面處理方法，其中：粗糙化處理面之形成係在析出箔之表面析出微細銅粒，再進行用以防止微細銅粒脫落之被覆電鍍，並析出附著以極微細銅粒；

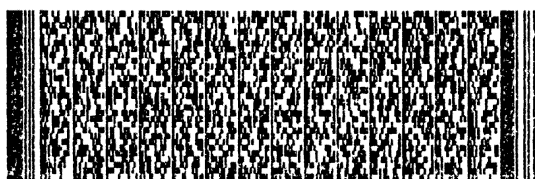


五、發明說明 (7)

防銹處理係先進行鋅-銅之黃銅電鍍，再接著進行電解鉻酸鹽電鍍；以及於電解鉻酸鹽電鍍後使銅箔表面乾燥之，再使吸附以矽烷偶合劑，其後在電解銅箔本身的溫度成為 $105^{\circ}\text{C}\sim 180^{\circ}\text{C}$ 的範圍之高溫氛圍內維持2~6秒鐘來乾燥之。

然後，如申請專利範圍第8項所述之製造方法，其係為在銅箔的表面形成一粗糙化處理面、施以防銹處理、於粗糙化處理面上使吸附以矽烷偶合劑以及施行乾燥之的電解銅箔之表面處理方法，其中：粗糙化處理面之形成係在析出箔之表面析出微細銅粒，再進行用以防止微細銅粒脫落之被覆電鍍，並析出附著以極微細銅粒；防銹處理係先進行鋅-銅之黃銅電鍍，再接著進行電解鉻酸鹽電鍍；以及令施行完該電解鉻酸鹽電鍍之表面不進行乾燥，再使吸附以矽烷偶合劑，其後在電解銅箔本身的溫度成為 $110^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$ 的範圍之高溫氛圍內維持2~6秒鐘來乾燥之。

在上述申請專利範圍第7項與第8項所述之表面處理銅箔的製造方法之差異點，係在於作為防銹處理而進行之電解鉻酸鹽電鍍終了後，可使銅箔表面乾燥再進行矽烷偶合劑之吸附處理，或可未乾燥就進行該吸附處理，其與申請專利範圍第5項及第6項之關係相同。但是，申請專利範圍第5項與申請專利範圍第6項之根本差異係在於申請專利範圍第5項與申請專利範圍第6項其形成粗糙化處理面之微細銅粒附著形成步驟及用以防止微細銅粒脫落所進行之被覆電鍍步驟之構成，相對於此而言，在申請專利範圍第7項及申請專利範圍第8項所述之表面處理銅箔之製造方法

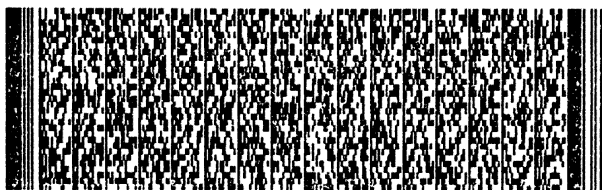


五、發明說明 (8)

中，係存在有於上述被覆電鍍步驟終了後更進一步析出附著以極微細銅粒之步驟之點。以下，一邊參照數據一邊進行說明，在後者之「未乾燥就使吸附以矽烷偶合劑並使乾燥之的製造方法」所得到的表面處理銅箔之一方，其耐鹽酸性之品質係更穩定。

以下，以申請專利範圍第5項~第8項所述之製造方法為主來進行說明，並同時就本發明之表面處理銅箔來進行說明。在此處並未特別限定，各步驟等之條件其內容皆為共通。本案發明中之表面處理銅箔，係在做成轉筒(drum)形狀之旋轉陰極與沿著該旋轉陰極之形狀而配置之鉛系陽極之間流以銅電解液，並利用電解法於旋轉陰極之上形成銅薄膜，再使用將上述者剝下所得到之主體銅層(箔)進行作為表面處理之粗糙化處理、防銹處理及矽烷偶合劑處理所得者。此外，主體銅層亦可由銅錠利用壓延法做成箔狀而得到所謂的壓延銅箔。在以上以及以下內容中，當將上述之主體銅層(箔)單獨稱為「銅箔」時，乃為了使說明更容易理解而進行之靈活應用。

在此處依表面處理步驟之順序進行說明。為了得到本案發明之表面處理銅箔，一般係使用被稱為表面處理機之裝置。將捲繞成滾筒狀之主體銅箔由一方向捲出，並藉著令該主體銅箔分別通過連續配置之酸洗處理槽、用以在主體銅層表面形成微細銅粒之粗糙面化處理槽、黃銅防銹處理槽、電解鉻酸鹽防銹處理槽以及乾燥處理部等配置有適當水洗處理槽之表面處理步驟來形成表面處理銅箔。

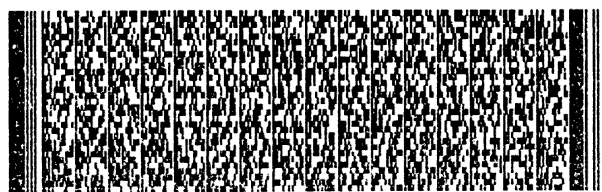


五、發明說明 (9)

具體而言，係如第2圖之表面處理機之模式剖面圖所示般，所捲出的主體銅箔可一邊在表面處理機內蛇行輸送、一邊使用連續通過各槽內以及步驟等之裝置，亦可利用各個步驟分離之批次方法來進行。

就酸洗處理槽來說，乃用來進行主體銅箔所謂的酸洗處理步驟，其係以進行將附著於載體箔之油脂成份完全地去除之脫脂處理以及去除使用金屬箔時之表面氧化被膜為目的。藉由使主體銅箔通過上述酸洗處理槽，即可謀求主體銅箔之清淨化並確保以下步驟中之均勻電沉積。在上述酸洗處理中，可使用鹽酸系溶液、硫酸系溶液、硫酸-過氧化氫系溶液等種種之溶液，並不需要特別限定。然後，關於其溶液濃度及液溫等，只需對應生產線之特質來調整即可。

酸洗處理一終了，就令已通過水洗槽之主體銅箔進入在主體銅箔之上析出附著微細銅粒之步驟。在此處所使用的銅電解溶液並未特別限定，但必須能析出銅之微細粒，故此處之電解條件係採用焦電鍍之條件。因此，一般在析出附著微細銅粒之步驟中所使用的溶液濃度，比起在形成主體銅箔時所使用的溶液濃度而言，係為容易達到焦電鍍條件之較低濃度。上述之焦電鍍條件並未特別限定，可考量生產線之特質來決定之。例如，若為使用硫酸銅系溶液的話，其條件係濃度為銅5~20克/升、硫酸50~200克/升、其他所必要對應之添加劑（ α -萘啉、糊精、骨膠、硫代尿素等）、液溫15~40℃及電流密度10~50A/dm²等。



五、發明說明 (10)

在用來防止微細銅粒脫落之被覆電鍍步驟中，為了防止已析出附著之微細銅粒脫落，故在平滑電鍍條件下使銅以微細銅粒被覆之方式均勻地析出。因此，此處可使用比析出微細銅粒時更濃之濃度的銅電解液。上述之平滑電鍍條件並未特別限定，可考量生產線之特質來決定之。例如，若為使用硫酸銅系溶液的話，其條件係濃度為銅50~80克/升、硫酸50~150克/升、液溫40~50℃及電流密度10~50A/dm²等。

在此處，為了製造相當於申請專利範圍第2項之表面處理銅箔，故在如申請專利範圍第7項以及第8項所述之製造方法時進行極微細銅粒之形成。上述極微細銅粒之形成，一般係使用含有砷之銅電解液。列舉該情形之電解條件之一例來說，若為硫酸銅系溶液的話，其條件係濃度為銅10克/升、硫酸100克/升、砷1.5克/升、液溫38℃及電流密度30A/dm²等。

然而，近年來由於對於環保問題之關心提高，故極力排除影響人體可能性高之有害元素的行動高漲。因此，關於本案發明之微細銅粒的形成，係如申請專利範圍第9項所述般，使用添加了9-苯基吡啶之銅電解液來取代砷。9-苯基吡啶在進行銅電解時可發揮出與砷之效果相同之效果而使所析出之微細銅粒呈整粒之效果而能均勻地電沉積。以添加了9-苯基吡啶而用以形成極微細銅粒之銅電解液而言，濃度為銅5~10克/升、硫酸100~120克/升、9-苯基吡啶50~300毫克/升、液溫30~40℃及電流密度20~40A/dm²的



五、發明說明 (11)

條件下為可進行極穩定之電解作業的範圍。

在其次之防銹處理槽中，係用來進行使在鍍銅層壓板以及印刷電路板之製造過程中不會有障礙發生、並可用以防止電解銅箔層表面之氧化腐蝕的步驟。本發明之防銹處理，係將黃銅組成之銅-鋅合金電鍍以及電解鉻酸鹽電鍍併用來進行。

例如，在進行黃銅組成之銅-鋅合金電鍍時，可使用焦磷酸鋅-銅電鍍浴或硫酸鋅-銅電鍍浴等。此乃因為用以構成上述電鍍浴之溶液其長期穩定性以及電流穩定性優異。舉一例而言，若此時使用焦磷酸鋅-銅電鍍浴的話，則可採用濃度為鋅2~20克/升、銅1~15克/升、焦磷酸鉀70~350克/升、液溫30~60℃、pH9~10、電流密度3~8A/dm²、電解時間5~15秒的條件。

上述銅-鋅合金電鍍之組成，係以如申請專利範圍第3項所述般，以黃銅電鍍之合金組成為鋅70~20重量%、銅30~80重量%較佳。相對於上述組成範圍之黃銅電鍍而言，藉由使吸附矽烷偶合劑以及在以下所述之乾燥條件下進行乾燥，可判斷其具有最能提昇耐鹽酸性之效果。此外，該範圍之黃銅電鍍亦為可在銅箔表面進行最穩定電鍍之範圍，且考量製品產率後亦為理想之範圍。

在黃銅電鍍之後進行水洗，再形成電解鉻酸鹽層。此時之電解條件並未特別限定，但以採用鉻酸3~7克/升、液溫30~40℃、pH10~12、電流密度5~8A/dm²、電解時間5~15秒的條件較佳。此乃用以將電解銅箔之表面均勻地被覆之



五、發明說明 (12)

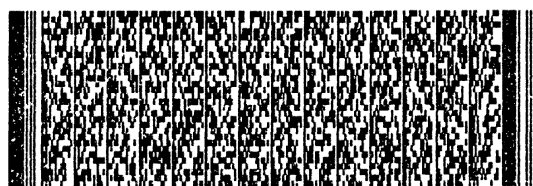
範圍條件。

然後，在申請專利範圍第5項所述之表面處理銅箔的製造方法中，一旦將已形成電解鉻酸鹽層之主體銅箔的表面乾燥之後，就進行矽烷偶合劑之吸附處理。此時，一旦在表面處理機內形成電解鉻酸鹽層並水洗之後，就設置乾燥步驟。對此，在如申請專利範圍第6項所述之表面處理銅箔的製造方法中，於形成電解鉻酸鹽層並水洗之後，在不使主體銅箔之表面乾燥下直接進行矽烷偶合劑之吸附處理。

此時之矽烷偶合劑之吸附方法有浸漬法、噴洗法及噴霧法等，其方法並未特別限定。可任意採用適合於步驟設計且最能夠使銅箔與含有矽烷偶合劑之溶液接觸吸附之方法。

以矽烷偶合劑而言，係如申請專利範圍第4項所述般，可使用擇自烯烴官能性矽烷、環氧基官能性矽烷、丙烯基官能性矽烷、氨基官能性矽烷以及氫硫基官能性矽烷中之一者。在此處所列舉之矽烷偶合劑，必須是即使使用於銅箔之與基材的接著面上也不會對之後的蝕刻步驟以及形成印刷電路板後之特性有不良影響者。

更具體而言，可使用與在印刷電路板用之預含浸板的玻璃織物所使用者相同的偶合劑作為中心之乙烯三甲氧基矽烷、乙烯苯基三甲氧基矽烷、 γ -甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、 γ -環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷、4-環氧丙基丁基三甲氧基矽烷、 γ -氨基丙基三乙氧基矽烷、



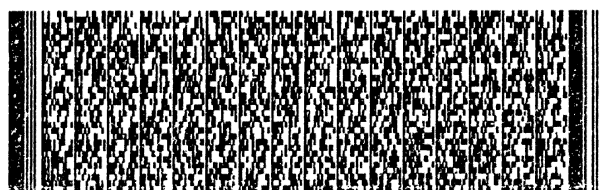
五、發明說明 (13)

N- β (氨基乙基) γ -氨基丙基三甲氧基矽烷、N-3- (4- (3-氨基丙氧基) 丁氧基) 丙基-3-氨基丙基三甲氧基矽烷、咪唑矽烷、三嗪矽烷、 γ -氫硫基丙基三甲氧基矽烷等。

上述之矽烷偶合劑，係在作為溶劑之水中溶解0.3~15克/升，並在室溫程度的溫度下來使用。矽烷偶合劑係藉由與位於銅箔之防銹處理層上之OH基縮合結合而形成被膜者，且即使徒勞使用濃度較濃之溶液其效果也不會顯著增大。因此，原來是應該對應步驟之處理速度等來決定。但是，在低於0.3克/升時，矽烷偶合劑之吸附速度會變慢，對於一般商業基準而言不合算，吸附亦不均勻。此外，即使濃度超過15克/升以上，吸附速度並不會特別增加，因此耐鹽酸性等之性能品質並不會特別往上提昇，故不經濟。

接著，於最後所進行之乾燥不只可去除水份，還可促進已吸附的矽烷偶合劑與位於防銹處理層表面的OH基之縮合反應，並能將縮合的結果所產生的水份完全地蒸發。另一方面，上述乾燥溫度不可採用會破壞或分解在與基材進行接合之際跟用以構成基材之樹脂結合的矽烷偶合劑之官能基之溫度。一旦矽烷偶合劑其與基材樹脂接著之官能基被破壞或分解，就會損及銅箔與基材之密著性，而無法發揮出利用矽烷偶合劑吸附之最大限度的效果。

特別是銅箔為金屬材，比起矽烷偶合劑一般所使用於的玻璃材、塑膠等有機材等而言，熱傳導速度快，且在表



五、發明說明 (14)

層所吸附之矽烷偶合劑也極易受到來自乾燥時之氛圍溫度、熱源的輻射熱之極強影響。因此，如吹風方式般，藉由在極短時間吹附於銅箔之風溫而使銅箔本身的溫度升高的情況下，必須特別注意要訂定乾燥條件。習知以來，僅考量乾燥爐內之氛圍溫度或吹風溫度來進行乾燥，而本案發明中則統一以控制箔本身的溫度為目的並以在加熱爐內通過2~6秒範圍之程度的乾燥較佳。因此，藉由使乾燥時間及乾燥溫度位於一定範圍，則在表面處理銅箔之製造速度不同的情形下，由於會因銅箔之厚度而使銅箔本身的溫度上昇速度等產生些微的差異，故即可在上述範圍內對應製品種類來決定實際的作業條件。

在乾燥條件之中，電解鉻酸鹽處理後之乾燥溫度，因為有將主體銅箔乾燥後再以矽烷偶合劑處理之情況以及不將主體銅箔進行乾燥處理即以矽烷偶合劑處理之狀況等的不同，且為了不破壞或分解跟已形成於銅箔的粗糙化面側之矽烷偶合劑層之基材接著之側的官能基，故對於銅箔表面之矽烷偶合劑可充份地進行固定之溫度範圍兩方面皆不同。

亦即，如申請專利範圍第5項以及第7項所述之製造方法，在主體銅箔已乾燥之狀態下利用矽烷偶合劑施行處理並再度進行乾燥的情形下，於乾燥步驟中之高溫氛圍內所供給的熱量之多餘部份，係使用於矽烷偶合劑之電解鉻酸鹽層上之縮合反應。對此，以申請專利範圍第6項以及第8項所述之製造方法來進行製造之際，乃於形成了電解鉻酸



五、發明說明 (15)

鹽層之後進行水洗，並在不施行乾燥下形成矽烷偶合劑層，之後再乾燥之。因此，本情形跟在形成電解鉻酸鹽層之後使乾燥之再接著塗佈矽烷偶合劑且再次乾燥之的方法比較起來，在乾燥時會在銅箔表面殘留有多餘的水份。因此，由氛圍溫度所傳達的熱量之內因為必須用於蒸發水份故熱量須變大，故即使乾燥時之銅箔溫度達到 200°C 的程度而高於氛圍溫度，也被認為不會產生多餘的熱量而造成矽烷偶合劑其官能基之破壞或分解。藉此，能更確實地防止與矽烷偶合劑之基材進行結合之側的官能基被破壞，而使作為表面處理銅箔之品質穩定性可向上提昇。

為了證明以上所述，將乾燥時間固定在4秒鐘，並在改變乾燥溫度時進行如本案發明之申請專利範圍第1項及第2項的35微米厚之銅箔的製造，再使用上述之銅箔來製造FR-4鍍銅層壓板，作成0.2毫米寬電路，並進行其剝離強度之評鑑，結果如表1~表4所示。



五、發明說明 (16)

表 1

項目 乾燥 箔溫度	剝離試驗結果 (0.2 毫米寬電路)			
	常態 公斤/公分	鉅錫後 公斤/公分	耐鹽酸性劣化 率 (%)	耐濕性劣化率 (%)
80	1.86	1.85	39.7	20.5
100	1.85	1.85	33.8	16.2
105	1.85	1.84	9.9	9.8
110	1.85	1.84	9.7	9.8
120	1.87	1.86	8.7	8.5
130	1.86	1.85	9.1	8.2
140	1.87	1.86	7.2	8.3
150	1.87	1.85	7.6	9.0
160	1.86	1.85	6.9	7.5
170	1.86	1.84	7.3	8.3
180	1.86	1.85	9.0	7.2
190	1.87	1.86	10.6	11.3
200	1.87	1.86	13.3	10.8
210	1.87	1.85	19.5	19.8
220	1.86	1.86	23.7	24.6

使 用 銅 箔：為如申請專利範圍第1項所述之銅箔，並以如申請專利範圍第5項所述之製造方法所製造之表面處理銅箔（不形成極微細銅粒，一旦乾燥後即以矽烷偶合劑來處理）。

常 態：於做成FR-4之鍍銅層壓板後在0.2毫米寬電路所測定出之剝離強度。

鉅 錫 後：在246℃之鉅錫通道漂浮20秒鐘之後，於室溫下所測定出之剝離強度。

耐鹽酸性劣化率：將做成FR-4之鍍銅層壓板後的0.2



五、發明說明 (17)

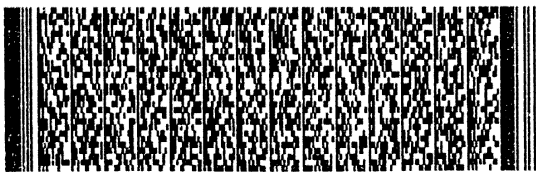
毫米寬電路在室溫下浸漬於鹽酸：
水=1：1之溶液中1小時，撈起後經
水洗乾燥後直接測定其剝離強度，
再由常態之剝離強度算出劣化多少
%。

耐濕性劣化率：將做成FR-4之鍍銅層壓板後的0.2
毫米寬電路浸漬於沸騰的離子交換
水（純水）中2小時，撈起後乾燥
之，直接測定其剝離強度，再由常
態之剝離強度算出劣化多少%。

表 2

項目 乾燥 箔溫度	剝離試驗結果（0.2毫米寬電路）			
	常態 公斤/公分	鋅錫後 公斤/公分	耐鹽酸性劣化 率（%）	耐濕性劣化率 （%）
80	1.85	1.84	36.6	26.2
100	1.86	1.85	32.7	26.4
105	1.87	1.85	14.5	23.9
110	1.85	1.84	7.5	9.8
120	1.87	1.86	7.9	7.7
130	1.87	1.85	7.2	8.1
140	1.87	1.86	6.3	6.5
150	1.86	1.84	7.8	6.7
160	1.85	1.85	7.5	6.0
170	1.85	1.84	5.7	8.0
180	1.86	1.85	5.1	8.2
190	1.85	1.84	6.8	9.4
200	1.86	1.84	7.9	9.6
210	1.87	1.85	14.7	21.8
220	1.85	1.86	23.6	30.3

使 用 銅 箔：為如申請專利範圍第1項所述之銅



五、發明說明 (18)

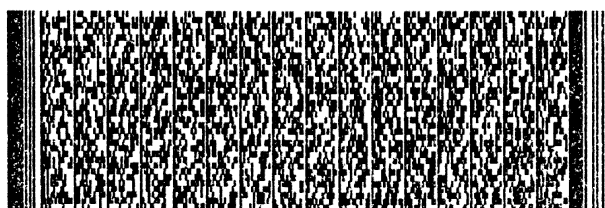
箔，並以如申請專利範圍第6項所述之製造方法所製造之表面處理銅箔（不形成極微細銅粒，未乾燥即以含有鉻離子之矽烷偶合劑來處理）。

常態：於做成FR-4之鍍銅層壓板後在0.2毫米寬電路所測定出之剝離強度。

鍍錫後：在246℃之鍍錫通道漂浮20秒鐘之後，於室溫下所測定出之剝離強度。

耐鹽酸性劣化率：將做成FR-4之鍍銅層壓板後的0.2毫米寬電路在室溫下浸漬於鹽酸：水=1：1之溶液中1小時，撈起後經水洗乾燥後直接測定其剝離強度，再由常態之剝離強度算出劣化多少%。

耐濕性劣化率：將做成FR-4之鍍銅層壓板後的0.2毫米寬電路浸漬於沸騰的離子交換水（純水）中2小時，撈起後乾燥之，直接測定其剝離強度，再由常態之剝離強度算出劣化多少%。



五、發明說明 (19)

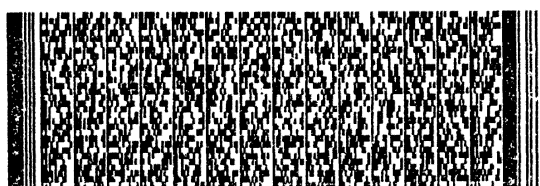
表 3

項目 乾燥 箔溫度	剝離試驗結果 (0.2 毫米寬電路)			
	常態 公斤/公分	鍍錫後 公斤/公分	耐鹽酸性劣化 率 (%)	耐濕性劣化率 (%)
80	1.86	1.85	38.3	29.3
100	1.86	1.85	26.1	17.3
105	1.86	1.84	7.8	6.5
110	1.87	1.86	6.8	7.8
120	1.87	1.85	5.2	6.0
130	1.85	1.84	6.6	7.3
140	1.87	1.86	5.0	6.7
150	1.86	1.85	5.8	7.2
160	1.88	1.86	6.1	7.6
170	1.87	1.85	5.8	5.6
180	1.85	1.84	6.9	4.7
190	1.87	1.86	11.8	19.6
200	1.86	1.86	17.5	20.3
210	1.87	1.85	18.6	25.8
220	1.87	1.86	24.2	26.9

使 用 銅 箔：為如申請專利範圍第2項所述之銅箔，並以如申請專利範圍第7項所述之製造方法所製造之表面處理銅箔（形成極微細銅粒，一旦乾燥後即以含有鉻離子之矽烷偶合劑來處理）。

常 態：於做成FR-4之鍍銅層壓板後在0.2毫米寬電路所測定出之剝離強度。

鍍 錫 後：在246℃之鍍錫通道漂浮20秒鐘之後，於室溫下所測定出之剝離強度。



五、發明說明 (20)

耐鹽酸性劣化率：將做成FR-4之鍍銅層壓板後的0.2毫米寬電路在室溫下浸漬於鹽酸：水=1：1之溶液中1小時，撈起後經水洗乾燥後直接測定其剝離強度，再由常態之剝離強度算出劣化多少%。

耐濕性劣化率：將做成FR-4之鍍銅層壓板後的0.2毫米寬電路浸漬於沸騰的離子交換水（純水）中2小時，撈起後乾燥之，直接測定其剝離強度，再由常態之剝離強度算出劣化多少%。

表 4

項目 乾燥 箔溫度	剝離試驗結果 (0.2 毫米寬電路)			
	常態 公斤/公分	鍍錫後 公斤/公分	耐鹽酸性劣化 率 (%)	耐濕性劣化率 (%)
80	1.87	1.85	33.1	28.5
100	1.86	1.85	28.7	27.3
105	1.86	1.84	16.2	22.5
110	1.85	1.84	2.4	9.8
120	1.88	1.86	1.8	7.5
130	1.87	1.85	1.5	8.3
140	1.87	1.86	0.6	6.7
150	1.86	1.85	1.3	7.2
160	1.85	1.85	0.0	6.5
170	1.86	1.84	1.0	8.3
180	1.86	1.87	0.0	6.0
190	1.87	1.87	1.5	7.1
200	1.88	1.87	8.9	7.9
210	1.87	1.85	18.6	19.8
220	1.86	1.86	26.8	24.6



五、發明說明 (21)

使 用 銅 箔：為如申請專利範圍第2項所述之銅箔，並以如申請專利範圍第8項所述之製造方法所製造之表面處理銅箔（形成極微細銅粒，未乾燥即以含有鉻離子之矽烷偶合劑來處理）。

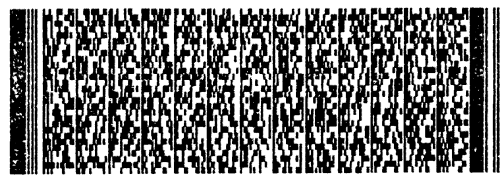
常 態：於做成FR-4之鍍銅層壓板後在0.2毫米寬電路所測定出之剝離強度。

鍍 錫 後：在246℃之鍍錫通道漂浮20秒鐘之後，於室溫下所測定出之剝離強度。

耐鹽酸性劣化率：將做成FR-4之鍍銅層壓板後的0.2毫米寬電路在室溫下浸漬於鹽酸：水=1：1之溶液中1小時，撈起後經水洗乾燥後直接測定其剝離強度，再由常態之剝離強度算出劣化多少%。

耐濕性劣化率：將做成FR-4之鍍銅層壓板後的0.2毫米寬電路浸漬於沸騰的離子交換水（純水）中2小時，撈起後乾燥之，直接測定其剝離強度，再由常態之剝離強度算出劣化多少%。

關於以上表1~表4所述之內容其共通處，可由常態之剝離強度及鍍錫後之剝離強度看出所有試料之差異皆不

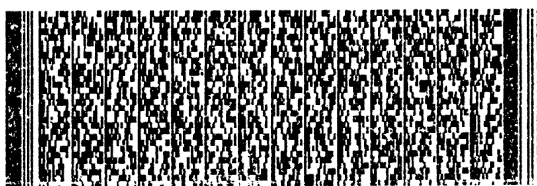


五、發明說明 (22)

大。但是，可確認存在有適當的乾燥溫度帶，在上述溫度領域中所製造出的表面處理銅箔，係表現出了極穩定的耐鹽酸性劣化率以及耐吸濕性劣化率。耐鹽酸性劣化率，係於做成試驗用電路並測定常態之剝離強度之後，顯示出在經各表中所示之鹽酸處理後會產生多少程度之剝離強度劣化者，並可利用 $[\text{耐鹽酸性劣化率}] = ([\text{常態剝離強度}] - [\text{鹽酸處理後之剝離強度}]) / [\text{常態剝離強度}]$ 之計算式來算出。耐濕性劣化率，係於做成試驗用電路並測定常態之剝離強度之後，顯示出在經各表中所示之吸濕處理後會產生多少程度之剝離強度劣化者，並可利用 $[\text{耐濕性劣化率}] = ([\text{常態剝離強度}] - [\text{吸濕處理後之剝離強度}]) / [\text{常態剝離強度}]$ 之計算式來算出。因此，上述之劣化率其值愈小，則作為表面處理銅箔而言就可說是愈具有優異的性能品質。

此外，將表1與表2、表3與表4個別進行比較之後，發現即使是經電解鉻酸鹽處理後不將主體銅箔表面乾燥就以矽烷偶合劑進行處理之表面處理銅箔，其耐鹽酸性以及耐濕性亦與經電解鉻酸鹽處理後將主體銅箔表面乾燥再以矽烷偶合劑進行處理之表面處理銅箔一樣非常優良。

將上述表1與表2、表3與表4再個別進行比較之後可更進一步發現，乾燥後再進行矽烷偶合劑處理時之適當的溫度區域，係以箔本體的乾燥溫度（在表中稱為箔溫度）在 $105^{\circ}\text{C} \sim 180^{\circ}\text{C}$ 的範圍下耐鹽酸性以及耐濕性會變得良好。對此，不乾燥就進行矽烷偶合劑處理時，係在 $110^{\circ}\text{C} \sim 200$



五、發明說明 (23)

°C 的範圍下可表現出良好的耐鹽酸性以及耐濕性，故比起有進行乾燥之情況而言，可設定在略高之溫度範圍。若箔溫度分別低於上述之下限值的話，則矽烷偶合劑就會形成無法充份固定於銅箔表面的狀態而損及與基材之密著性，若箔溫度分別高過上述之上限值的話，則矽烷偶合劑其與基材接合之官能基就會被破壞或分解而損及與基材之密著性，結果就會造成耐鹽酸性以及耐濕性之劣化率的值變差。

更進一步，將上述表1與表3、表2與表4個別進行比較之後可知，在粗化處理之際、被覆電鍍之後使用附著形成有極微細銅粒之表面處理銅箔，則在耐鹽酸性以及耐濕性上會非常優良。其原因被認為是表面處理銅箔所具有的粗糙化形狀提高了增粘效果，因而提昇了與基材之密著性的結果。

如上所述，製造出本案發明之表面處理銅箔，且由於以上述之方法所製造出之銅箔在製成鍍銅層壓板時表現出了極穩定之耐鹽酸性以及耐濕性，故如申請專利範圍第10項所述般，使用了如申請專利範圍第1、2、3或4項所述之表面處理銅箔所得到的鍍銅層壓板，其品質穩定性可提升至極高，並能確保在蝕刻步驟中之高信賴度。

此處所言之鍍銅層壓板，包括了單面基板、雙面基板以及多層基板等全部之層結構在內，且基材材質並不限定於剛硬系之基板，而亦包括了涵蓋所謂的TAB、COB等特殊基板在內之可撓曲基板、混合基板等。



五、發明說明 (24)

【圖式簡單說明】

第1圖係用來理解表面處理銅箔之層結構之模式剖面圖。

第2圖及第3圖係表示用來理解製造表面處理銅箔所使用的表面處理機其配置槽之結構的裝置概略模式剖面圖。

【發明之實施例】

以下，一面參照第1圖、第2圖以及第3圖，一面就本發明之表面處理銅箔1之製造方法以及使用以該製造方法所製造出之表面處理銅箔1來製造出之鍍銅層壓板其評鑑結果，來對本發明之實施例進行說明。此處乃列舉在主體銅箔2使用電解銅箔之情形為例來進行說明。

實施例1

在本實施例中，係使用表面處理機3來進行主體銅箔2之表面處理。主體銅箔2係使用捲繞成圓筒狀態者。然後，在此處所使用的表面處理機3係為如第2圖所示者，而所捲出之主體銅箔2則為在表面處理機3內呈蛇行輸送型之物。此處，主體銅箔2係使用公稱厚度35微米厚之分類於等級(grade)3的在印刷電路板用電解銅箔之製造中所使用者。以下，按照各槽之直列連續配置順序來進行製造條件等之說明。另外，說明時會一面參照第2圖之表面處理箔的模式剖面圖一面進行說明。

所捲出之電解銅箔2最初係進入酸洗處理槽4之中。令酸洗處理槽4的內部充滿濃度150克/升、液溫30℃之稀硫酸溶液，並利用30秒的浸泡時間來去除附在主體銅箔2上



五、發明說明 (25)

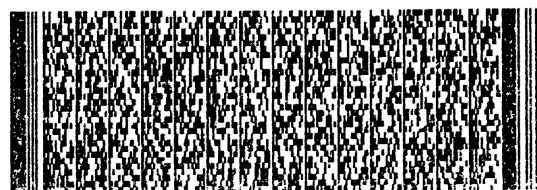
之油脂成份，並進行表面氧化覆膜之去除以完成潔淨化。

由酸洗處理槽4輸送出之主體銅箔2，為了在主體銅箔2之表面形成微細銅粒5，故進入粗糙化處理步驟6。在粗糙化處理步驟6內進行之處理，係由在主體銅箔2之一面上析出附著微細銅粒5之步驟6A以及用來防止該微細銅粒5脫落之被覆電鍍步驟6B所構成。此時，在使主體銅箔2本體極化為陰極之電解處理步驟中，適當地配置以陽極電極7。例如，在製造主體銅箔2之兩面皆已粗糙化之雙面處理銅箔時，就對主體銅箔2之兩面配置陽極電極7。

在主體銅箔2之上使微細銅粒5析出附著之步驟6A中，係使用硫酸銅溶液，並在濃度為100克/升之硫酸、18克/升之銅、液溫25℃、電流密度10A/dm²的焦電鍍條件下電解10秒鐘。此時，平板之陽極電極7係如第1圖中所示般為相對於已形成微細銅粒5之主體銅箔2之面而平行配置。

在用來防止微細銅粒5脫落之被覆電鍍步驟6B中，係使用硫酸銅溶液，並在濃度為150克/升之硫酸、65克/升之銅、液溫45℃、電流密度15A/dm²的平滑電鍍條件下電解20秒鐘，以形成被覆電鍍層8。此時，平板之陽極電極7係如第1圖中所示般為相對於已附著形成微細銅粒5之主體銅箔2之面而平行配置。基本上而言，陽極電極7係使用不銹鋼板。

在黃銅防銹處理槽9中，係利用鋅-銅之合金電鍍作為防銹元素來進行防銹處理。在此處，係如第1圖所示般藉由使用陽極電極7來維持黃銅防銹處理槽8內之鋅濃度的平



五、發明說明 (26)

衡。而此處之電解條件則為使用硫酸鋅浴，並維持70克/升硫酸、20克/升鋅之濃度，且液溫40℃、電流密度15A/dm²、電解時間8秒。

在電解鉻酸鹽防銹處理槽10中，係於已在黃銅防銹處理槽8中形成之鋅防銹層之上電解形成鉻酸鹽層。此時之電解條件係為鉻酸5.0克/升、pH 11.5、液溫35℃、電流密度8A/dm²、電解時間5秒。陽極電極7係如第2圖中所示般為相對於銅箔面而平行配置。

防銹處理完成並水洗後，不對銅箔表面施行乾燥，而直接就在矽烷偶合劑處理槽11中對已粗糙化之面的防銹槽之上進行矽烷偶合劑之吸附。此時之溶液組成，係以離子交換水作為溶劑，並以令 γ -環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷變成5克/升濃度之方式來進行添加。然後，將上述溶液利用噴洗法噴附於銅箔表面來進行吸附處理。

矽烷偶合劑處理一終了，就把最終的電解銅箔2置於乾燥處理部12中，並利用電熱器13將氛圍溫度調整至箔溫度可達150℃之溫度，使其通過加熱爐內4秒以去除水份且促進矽烷偶合劑之縮合反應，再將其捲繞成圓筒狀而完成表面處理銅箔1。在以上之步驟中，電解銅箔的輸送速度為2.0公尺/分，而在各槽之每個步驟間則必要時可適當對應設置能水洗約15秒鐘的水洗槽14來進行洗淨，以防止前處理步驟之溶液被夾帶混入。

使用上述之表面處理銅箔1以及作為基材之150微米厚的FR-4預含浸板2片來製造雙面鍍銅層壓板，並測定表面



五、發明說明 (27)

處理銅箔1與基材之接合界面間的剝離強度。上述之測定點數為3點，其結果係如表5所示。

實施例2

在本實施例中，係使用表面處理機3來進行主體銅箔2之表面處理。主體銅箔2係使用捲繞成圓筒狀態者。然後，在此處所使用的表面處理機3係為如第3圖所示者，而所捲出之主體銅箔2則為在表面處理機3內呈蛇行輸送型之物。此處，主體銅箔2係使用公稱厚度35微米厚之分類於等級3的在印刷電路板用電解銅箔之製造中所使用者。以下，按照各槽之連續配置順序來進行製造條件等之說明，同時為了避免重複說明，故僅就與實施例1相異的部份進行說明。另外，在第3圖中提到與實施例1相同之物件時則儘可能使用相同之符號。又，在此處係一面參照第1圖(b)之表面處理箔的模式剖面圖一面進行說明。

本實施例2之表面處理步驟的流程基本上與實施例1並無太大差異。不同之處在於粗糙化處理步驟6係分成3階段。亦即，由附著形成微細銅粒4之步驟6A、被覆電鍍步驟6B、附著形成極微細銅粒15之步驟6C所構成。因此，其係在實施例1之被覆電鍍步驟6B與黃銅防銹處理槽8之間加入用以附著形成極微細銅粒15之步驟6C。

在上述用以附著形成極微細銅粒15之步驟6C中所使用的條件，係使用硫酸銅系溶液，且濃度為銅10克/升、硫酸100克/升、9-苯基吡啶140毫克/升、液溫38℃及電流密度30A/dm²。其他各槽以及步驟內之條件等則皆與實施例1



五、發明說明 (28)

相同。

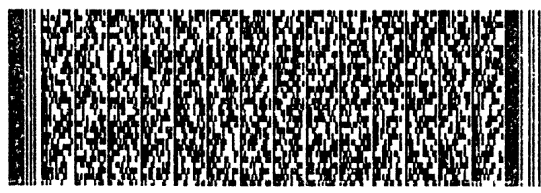
使用上述之表面處理銅箔1以及作為基材之150微米厚的FR-4預含浸板2片來製造雙面鍍銅層壓板，並測定表面處理銅箔1與基材之接合界面間的剝離強度。上述之測定點數為3點，其結果係與實施例1之結果一起列出於表5中。

表 5

試料	項目	剝離試驗結果 (0.2 毫米寬電路)			
		常態 公斤/公分	鍍錫後 公斤/公分	耐鹽酸性劣化率 (%)	耐濕性劣化率 (%)
實施例 1	1	1.83	1.81	3.8	9.5
	2	1.85	1.84	4.3	8.7
	3	1.83	1.83	2.1	7.7
	4	1.85	1.83	3.3	9.1
	5	1.84	1.82	3.7	8.9
	6	1.86	1.85	2.6	9.6
	7	1.83	1.84	2.7	8.4
實施例 2	1	1.87	1.85	0.8	7.8
	2	1.86	1.84	1.5	9.0
	3	1.86	1.85	0.0	6.5
	4	1.85	1.84	1.0	8.7
	5	1.88	1.86	0.0	9.6
	6	1.87	1.87	0.4	8.3
	7	1.86	1.84	1.2	6.8

常態：於做成FR-4之鍍銅層壓板後在0.2毫米寬電路所測定出之剝離強度。

鍍錫後：在246℃之鍍錫通道漂浮20秒鐘之後，於室溫下所測定出之剝離強度。



五、發明說明 (29)

耐鹽酸性劣化率：將做成FR-4之鍍銅層壓板後的0.2毫米寬電路在室溫下浸漬於鹽酸：水=1：1之溶液中1小時，撈起後經水洗乾燥後直接測定其剝離強度，再由常態之剝離強度算出劣化多少%。

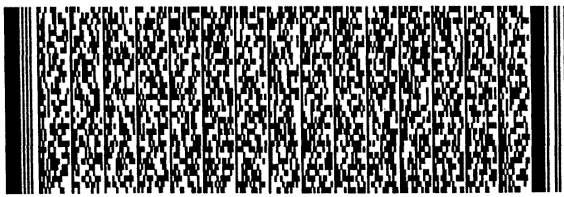
耐濕性劣化率：將做成FR-4之鍍銅層壓板後的0.2毫米寬電路浸漬於沸騰的離子交換水（純水）中2小時，撈起後乾燥之，直接測定其剝離強度，再由常態之剝離強度算出劣化多少%。

由上述表5中所示之評鑑結果可知，使用在實施例1以及實施例2中所得之表面處理銅箔14所形成的銅箔電路，即使是在0.2毫米寬電路下亦可達到耐鹽酸性劣化率以及耐濕性劣化率之值同時在10%以下的效果。特別是可得到耐鹽酸性劣化率之值在5%以下的極良好之結果。此外，將數十批次以上之製品利用與實施例1及實施例2相同的方法來製造之，並檢測其耐鹽酸性以及耐濕性之偏差，而得到偏差非常小之穩定數據。具有如上述般程度之品質穩定性的銅箔並未曾見於習知之印刷電路板用銅箔上，故可使印刷電路板之品質大幅地向上提昇。

【發明效果】

藉由使用本發明之表面處理銅箔，可使蝕刻步驟中之印刷電路板的銅箔電路部其對基材的接著穩定度大幅地向

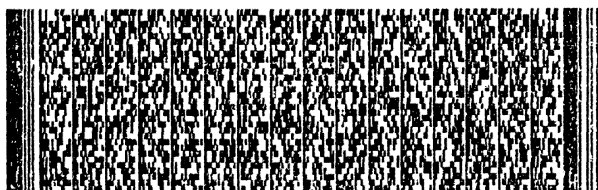


修正 91年4月4日		案號 90100084	91年 4月 4日	修正頁
五、發明說明(30)				
上提昇，因而能使選擇印刷電路板之加工方法的幅度更為寬廣，故可使步驟管理亦變得非常的容易。然後，藉著使用本案發明之表面處理銅箔的製造方法來誘出吸附固定於銅箔表面之矽烷偶合劑所具有的最大限度能力，而可供給出耐鹽酸性以及耐濕性優異的表面處理銅箔。				
符號說明：				
煩請委員指示 91年4月4日所提之修正本有無變更實質內容是否准予修正。	1~	表面處理銅箔		
	2~	主體銅箔		
	3~	表面處理機		
	4~	酸洗處理槽		
	5~	微細銅粒		
	7~	陽極電極		
	8~	被覆電鍍層		
	9、10~	防銹處理槽		
	11~	矽烷偶合劑處理槽		
	12~	乾燥處理部		
	13~	電熱器		
	14~	水洗槽		
	15~	極微細銅粒		
				

四、中文發明摘要 (發明之名稱：表面處理銅箔及此表面處理銅箔之製造方法以及使用此表面處理銅箔之鍍銅層壓板)

本案發明係藉由誘出使用於具有黃銅防銹層之銅箔的矽烷偶合劑之最大限度的效果，而可確保0.2毫米寬銅箔電路其耐鹽酸性劣化率在10%以下，且以提供一種耐濕特性優異的表面處理銅箔為目的。為了達成上述目的，故利用一種印刷電路板用之表面處理銅箔，該表面處理銅箔係已對銅箔之表面施行過粗糙化處理與防銹處理，其中：該防銹處理係在銅箔表面形成一鋅-銅之黃銅電鍍層，再於該黃銅電鍍層之表面形成一電解鉻酸鹽層，並於該電解鉻酸鹽層之上形成一矽烷偶合劑吸附層，再藉由使電解銅箔本身的溫度在105℃~200℃的範圍乾燥2~6秒鐘而成。

英文發明摘要 (發明之名稱：)



修正

案號 90100084

91年4月4日

修正本

六、申請專利範圍

1. 一種印刷電路板用之表面處理銅箔，該表面處理銅箔係已對銅箔之表面施行過粗糙化處理與防銹處理，其中：

該防銹處理係在銅箔表面形成一鋅-銅之黃銅電鍍層，再於該黃銅電鍍層之表面形成一電解鉻酸鹽層，並於該電解鉻酸鹽層之上形成一矽烷偶合劑吸附層，再藉由使電解銅箔本身的溫度在 105°C ~ 200°C 的範圍乾燥2~6秒鐘而成。

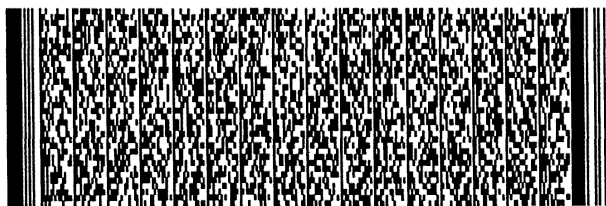
2. 一種印刷電路板用之表面處理銅箔，該表面處理銅箔係已對銅箔之表面施行過粗糙化處理與防銹處理，其中：

該粗糙化處理係在析出箔之表面析出微細銅粒，再進行用以防止微細銅粒脫落之被覆電鍍，並更進一步析出附著以極微細銅粒；以及

該防銹處理係在銅箔表面形成一鋅-銅之黃銅電鍍層，再於該黃銅電鍍層之表面形成一電解鉻酸鹽層，並於該電解鉻酸鹽層之上形成一矽烷偶合劑吸附層，再藉由使電解銅箔本身的溫度在 105°C ~ 200°C 的範圍乾燥2~6秒鐘而成。

3. 如申請專利範圍第1項或第2項所述之表面處理銅箔，其中黃銅電鍍之合金組成為鋅70~20重量%、銅30~80重量%。

4. 如申請專利範圍第1項或第2項所述之表面處理銅箔，其中在矽烷偶合劑中係使用有擇自烯烴官能性矽烷、



六、申請專利範圍

環氧基官能性矽烷、丙烯基官能性矽烷、氨基官能性矽烷以及氫硫基官能性矽烷中之一成份。

5. 如申請專利範圍第3項所述之表面處理銅箔，其中在矽烷偶合劑中係使用有擇自烯烴官能性矽烷、環氧基官能性矽烷、丙烯基官能性矽烷、氨基官能性矽烷以及氫硫基官能性矽烷中之一成份。

6. 一種表面處理銅箔之製造方法，用以製造如申請專利範圍第1項所述之表面處理銅箔，其係為在銅箔的表面形成一粗糙化處理面、施以防銹處理、於粗糙化處理面上使吸附以矽烷偶合劑以及施行乾燥之的印刷電路板用銅箔之表面處理方法，其中：

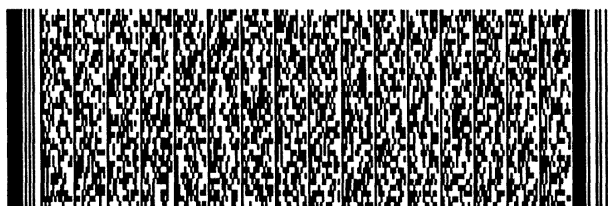
防銹處理係先進行鋅-銅之黃銅電鍍，再接著進行電解鉻酸鹽電鍍；以及

於電解鉻酸鹽電鍍後使銅箔表面乾燥之，再使吸附以矽烷偶合劑，並在電解銅箔本身的溫度成為 $105^{\circ}\text{C}\sim 180^{\circ}\text{C}$ 的範圍之高溫氛圍內維持2~6秒鐘而乾燥之。

7. 一種表面處理銅箔之製造方法，用以製造如申請專利範圍第3項所述之表面處理銅箔，其係為在銅箔的表面形成一粗糙化處理面、施以防銹處理、於粗糙化處理面上使吸附以矽烷偶合劑以及施行乾燥之的印刷電路板用銅箔之表面處理方法，其中：

防銹處理係先進行鋅-銅之黃銅電鍍，再接著進行電解鉻酸鹽電鍍；以及

於電解鉻酸鹽電鍍後使銅箔表面乾燥之，再使吸附以



六、申請專利範圍

矽烷偶合劑，並在電解銅箔本身的溫度成為 $105^{\circ}\text{C}\sim 180^{\circ}\text{C}$ 的範圍之高溫氛圍內維持2~6秒鐘而乾燥之。

8. 一種表面處理銅箔之製造方法，用以製造如申請專利範圍第4項所述之表面處理銅箔，其係為在銅箔的表面形成一粗糙化處理面、施以防銹處理、於粗糙化處理面上使吸附以矽烷偶合劑以及施行乾燥之的印刷電路板用銅箔之表面處理方法，其中：

防銹處理係先進行鋅-銅之黃銅電鍍，再接著進行電解鉻酸鹽電鍍；以及

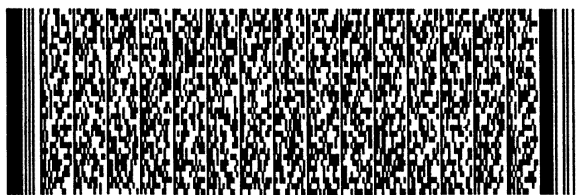
於電解鉻酸鹽電鍍後使銅箔表面乾燥之，再使吸附以矽烷偶合劑，並在電解銅箔本身的溫度成為 $105^{\circ}\text{C}\sim 180^{\circ}\text{C}$ 的範圍之高溫氛圍內維持2~6秒鐘而乾燥之。

9. 一種表面處理銅箔之製造方法，用以製造如申請專利範圍第5項所述之表面處理銅箔，其係為在銅箔的表面形成一粗糙化處理面、施以防銹處理、於粗糙化處理面上使吸附以矽烷偶合劑以及施行乾燥之的印刷電路板用銅箔之表面處理方法，其中：

防銹處理係先進行鋅-銅之黃銅電鍍，再接著進行電解鉻酸鹽電鍍；以及

於電解鉻酸鹽電鍍後使銅箔表面乾燥之，再使吸附以矽烷偶合劑，並在電解銅箔本身的溫度成為 $105^{\circ}\text{C}\sim 180^{\circ}\text{C}$ 的範圍之高溫氛圍內維持2~6秒鐘而乾燥之。

10. 一種表面處理銅箔之製造方法，用以製造如申請專利範圍第1項所述之表面處理銅箔，其係為在銅箔的表



六、申請專利範圍

面形成一粗糙化處理面、施以防銹處理、於粗糙化處理面上使吸附以矽烷偶合劑以及施行乾燥之的印刷電路板用銅箔之表面處理方法，其中：

防銹處理係先進行鋅-銅之黃銅電鍍，再接著進行電解鉻酸鹽電鍍；以及

令施行完該電解鉻酸鹽電鍍之表面不進行乾燥，再使吸附以矽烷偶合劑，其後在電解銅箔本身的溫度成為 110°C ~ 200°C 的範圍之高溫氛圍內維持2~6秒鐘來乾燥之。

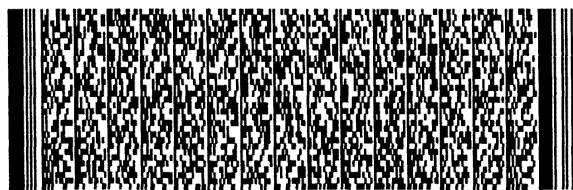
11. 一種表面處理銅箔之製造方法，用以製造如申請專利範圍第3項所述之表面處理銅箔，其係為在銅箔的表面形成一粗糙化處理面、施以防銹處理、於粗糙化處理面上使吸附以矽烷偶合劑以及施行乾燥之的印刷電路板用銅箔之表面處理方法，其中：

防銹處理係先進行鋅-銅之黃銅電鍍，再接著進行電解鉻酸鹽電鍍；以及

令施行完該電解鉻酸鹽電鍍之表面不進行乾燥，再使吸附以矽烷偶合劑，其後在電解銅箔本身的溫度成為 110°C ~ 200°C 的範圍之高溫氛圍內維持2~6秒鐘來乾燥之。

12. 一種表面處理銅箔之製造方法，用以製造如申請專利範圍第4項所述之表面處理銅箔，其係為在銅箔的表面形成一粗糙化處理面、施以防銹處理、於粗糙化處理面上使吸附以矽烷偶合劑以及施行乾燥之的印刷電路板用銅箔之表面處理方法，其中：

防銹處理係先進行鋅-銅之黃銅電鍍，再接著進行電



六、申請專利範圍

解鉻酸鹽電鍍；以及

令施行完該電解鉻酸鹽電鍍之表面不進行乾燥，再使吸附以矽烷偶合劑，其後在電解銅箔本身的溫度成為 110°C ~ 200°C 的範圍之高溫氛圍內維持2~6秒鐘來乾燥之。

13. 一種表面處理銅箔之製造方法，用以製造如申請專利範圍第5項所述之表面處理銅箔，其係為在銅箔的表面形成一粗糙化處理面、施以防銹處理、於粗糙化處理面上使吸附以矽烷偶合劑以及施行乾燥之的印刷電路板用銅箔之表面處理方法，其中：

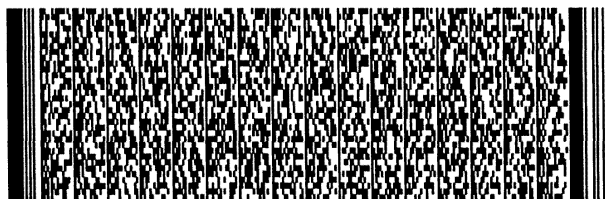
防銹處理係先進行鋅-銅之黃銅電鍍，再接著進行電解鉻酸鹽電鍍；以及

令施行完該電解鉻酸鹽電鍍之表面不進行乾燥，再使吸附以矽烷偶合劑，其後在電解銅箔本身的溫度成為 110°C ~ 200°C 的範圍之高溫氛圍內維持2~6秒鐘來乾燥之。

14. 一種表面處理銅箔之製造方法，用以製造如申請專利範圍第2項所述之表面處理銅箔，其係為在銅箔的表面形成一粗糙化處理面、施以防銹處理、於粗糙化處理面上使吸附以矽烷偶合劑以及施行乾燥之的電解銅箔之表面處理方法，其中：

粗糙化處理面之形成係在析出箔之表面析出微細銅粒，再進行用以防止微細銅粒脫落之被覆電鍍，並析出附著以極微細銅粒；

防銹處理係先進行鋅-銅之黃銅電鍍，再接著進行電解鉻酸鹽電鍍；以及



六、申請專利範圍

於電解鉻酸鹽電鍍後使銅箔表面乾燥之，再使吸附以矽烷偶合劑，其後在電解銅箔本身的溫度成為 $105^{\circ}\text{C}\sim 180^{\circ}\text{C}$ 的範圍之高溫氛圍內維持2~6秒鐘來乾燥之。

15. 一種表面處理銅箔之製造方法，用以製造如申請專利範圍第3項所述之表面處理銅箔，其係為在銅箔的表面形成一粗糙化處理面、施以防銹處理、於粗糙化處理面上使吸附以矽烷偶合劑以及施行乾燥之的電解銅箔之表面處理方法，其中：

粗糙化處理面之形成係在析出箔之表面析出微細銅粒，再進行用以防止微細銅粒脫落之被覆電鍍，並析出附著以極微細銅粒；

防銹處理係先進行鋅-銅之黃銅電鍍，再接著進行電解鉻酸鹽電鍍；以及

於電解鉻酸鹽電鍍後使銅箔表面乾燥之，再使吸附以矽烷偶合劑，其後在電解銅箔本身的溫度成為 $105^{\circ}\text{C}\sim 180^{\circ}\text{C}$ 的範圍之高溫氛圍內維持2~6秒鐘來乾燥之。

16. 一種表面處理銅箔之製造方法，用以製造如申請專利範圍第4項所述之表面處理銅箔，其係為在銅箔的表面形成一粗糙化處理面、施以防銹處理、於粗糙化處理面上使吸附以矽烷偶合劑以及施行乾燥之的電解銅箔之表面處理方法，其中：

粗糙化處理面之形成係在析出箔之表面析出微細銅粒，再進行用以防止微細銅粒脫落之被覆電鍍，並析出附著以極微細銅粒；



六、申請專利範圍

防銹處理係先進行鋅-銅之黃銅電鍍，再接著進行電解鉻酸鹽電鍍；以及

於電解鉻酸鹽電鍍後使銅箔表面乾燥之，再使吸附以矽烷偶合劑，其後在電解銅箔本身的溫度成為 $105^{\circ}\text{C}\sim 180^{\circ}\text{C}$ 的範圍之高溫氛圍內維持2~6秒鐘來乾燥之。

17. 一種表面處理銅箔之製造方法，用以製造如申請專利範圍第5項所述之表面處理銅箔，其係為在銅箔的表面形成一粗糙化處理面、施以防銹處理、於粗糙化處理面上使吸附以矽烷偶合劑以及施行乾燥之的電解銅箔之表面處理方法，其中：

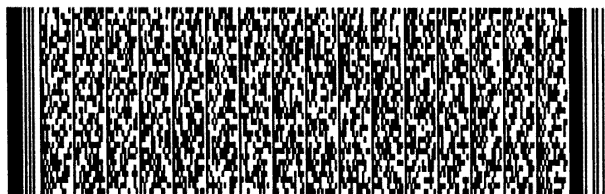
粗糙化處理面之形成係在析出箔之表面析出微細銅粒，再進行用以防止微細銅粒脫落之被覆電鍍，並析出附著以極微細銅粒；

防銹處理係先進行鋅-銅之黃銅電鍍，再接著進行電解鉻酸鹽電鍍；以及

於電解鉻酸鹽電鍍後使銅箔表面乾燥之，再使吸附以矽烷偶合劑，其後在電解銅箔本身的溫度成為 $105^{\circ}\text{C}\sim 180^{\circ}\text{C}$ 的範圍之高溫氛圍內維持2~6秒鐘來乾燥之。

18. 一種表面處理銅箔之製造方法，用以製造如申請專利範圍第2項所述之表面處理銅箔，其係為在銅箔的表面形成一粗糙化處理面、施以防銹處理、於粗糙化處理面上使吸附以矽烷偶合劑以及施行乾燥之的電解銅箔之表面處理方法，其中：

粗糙化處理面之形成係在析出箔之表面析出微細銅



六、申請專利範圍

粒，再進行用以防止微細銅粒脫落之被覆電鍍，並析出附著以極微細銅粒；

防銹處理係先進行鋅-銅之黃銅電鍍，再接著進行電解鉻酸鹽電鍍；以及

令施行完該電解鉻酸鹽電鍍之表面不進行乾燥，再使吸附以矽烷偶合劑，其後在電解銅箔本身的溫度成為 110°C ~ 200°C 的範圍之高溫氛圍內維持2~6秒鐘來乾燥之。

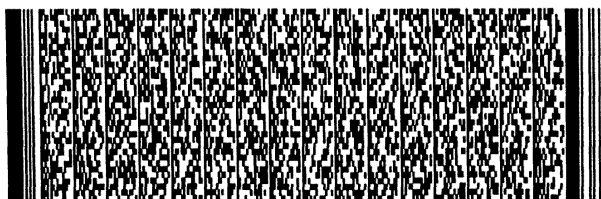
19. 一種表面處理銅箔之製造方法，用以製造如申請專利範圍第3項所述之表面處理銅箔，其係為在銅箔的表面形成一粗糙化處理面、施以防銹處理、於粗糙化處理面上使吸附以矽烷偶合劑以及施行乾燥之的電解銅箔之表面處理方法，其中：

粗糙化處理面之形成係在析出箔之表面析出微細銅粒，再進行用以防止微細銅粒脫落之被覆電鍍，並析出附著以極微細銅粒；

防銹處理係先進行鋅-銅之黃銅電鍍，再接著進行電解鉻酸鹽電鍍；以及

令施行完該電解鉻酸鹽電鍍之表面不進行乾燥，再使吸附以矽烷偶合劑，其後在電解銅箔本身的溫度成為 110°C ~ 200°C 的範圍之高溫氛圍內維持2~6秒鐘來乾燥之。

20. 一種表面處理銅箔之製造方法，用以製造如申請專利範圍第4項所述之表面處理銅箔，其係為在銅箔的表面形成一粗糙化處理面、施以防銹處理、於粗糙化處理面上使吸附以矽烷偶合劑以及施行乾燥之的電解銅箔之表面



六、申請專利範圍

處理方法，其中：

粗糙化處理面之形成係在析出箔之表面析出微細銅粒，再進行用以防止微細銅粒脫落之被覆電鍍，並析出附著以極微細銅粒；

防銹處理係先進行鋅-銅之黃銅電鍍，再接著進行電解鉻酸鹽電鍍；以及

令施行完該電解鉻酸鹽電鍍之表面不進行乾燥，再使吸附以矽烷偶合劑，其後在電解銅箔本身的溫度成為 110°C ~ 200°C 的範圍之高溫氛圍內維持2~6秒鐘來乾燥之。

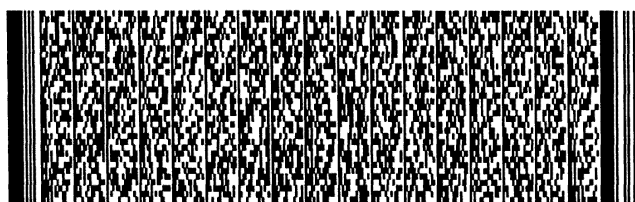
21. 一種表面處理銅箔之製造方法，用以製造如申請專利範圍第5項所述之表面處理銅箔，其係為在銅箔的表面形成一粗糙化處理面、施以防銹處理、於粗糙化處理面上使吸附以矽烷偶合劑以及施行乾燥之的電解銅箔之表面處理方法，其中：

粗糙化處理面之形成係在析出箔之表面析出微細銅粒，再進行用以防止微細銅粒脫落之被覆電鍍，並析出附著以極微細銅粒；

防銹處理係先進行鋅-銅之黃銅電鍍，再接著進行電解鉻酸鹽電鍍；以及

令施行完該電解鉻酸鹽電鍍之表面不進行乾燥，再使吸附以矽烷偶合劑，其後在電解銅箔本身的溫度成為 110°C ~ 200°C 的範圍之高溫氛圍內維持2~6秒鐘來乾燥之。

22. 如申請專利範圍第14項所述之表面處理銅箔之製造方法，其中極微細銅粒係為使用添加有9-苯基吡啶之銅



六、申請專利範圍

電解液者。

23. 如申請專利範圍第15項所述之表面處理銅箔之製造方法，其中極微細銅粒係為使用添加有9-苯基吡啶之銅電解液者。

24. 如申請專利範圍第16項所述之表面處理銅箔之製造方法，其中極微細銅粒係為使用添加有9-苯基吡啶之銅電解液者。

25. 如申請專利範圍第17項所述之表面處理銅箔之製造方法，其中極微細銅粒係為使用添加有9-苯基吡啶之銅電解液者。

26. 如申請專利範圍第18項所述之表面處理銅箔之製造方法，其中極微細銅粒係為使用添加有9-苯基吡啶之銅電解液者。

27. 如申請專利範圍第19項所述之表面處理銅箔之製造方法，其中極微細銅粒係為使用添加有9-苯基吡啶之銅電解液者。

28. 如申請專利範圍第20項所述之表面處理銅箔之製造方法，其中極微細銅粒係為使用添加有9-苯基吡啶之銅電解液者。

29. 如申請專利範圍第21項所述之表面處理銅箔之製造方法，其中極微細銅粒係為使用添加有9-苯基吡啶之銅電解液者。

30. 一種鍍銅層壓板，係使用如申請專利範圍第1項所述之表面處理銅箔而得。



六、申請專利範圍

31. 一種鍍銅層壓板，係使用如申請專利範圍第2項所述之表面處理銅箔而得。

32. 一種鍍銅層壓板，係使用如申請專利範圍第3項所述之表面處理銅箔而得。

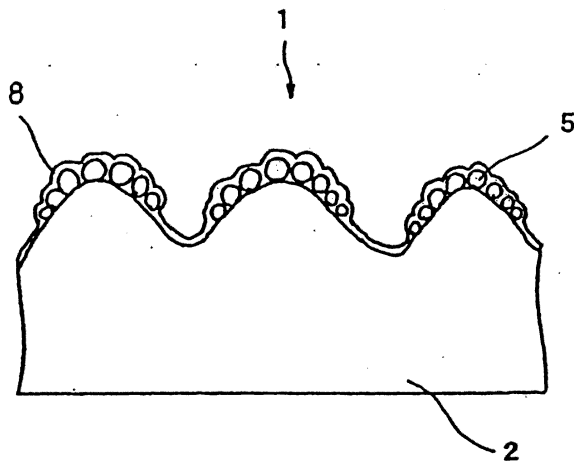
33. 一種鍍銅層壓板，係使用如申請專利範圍第4項所述之表面處理銅箔而得。

34. 一種鍍銅層壓板，係使用如申請專利範圍第5項所述之表面處理銅箔而得。

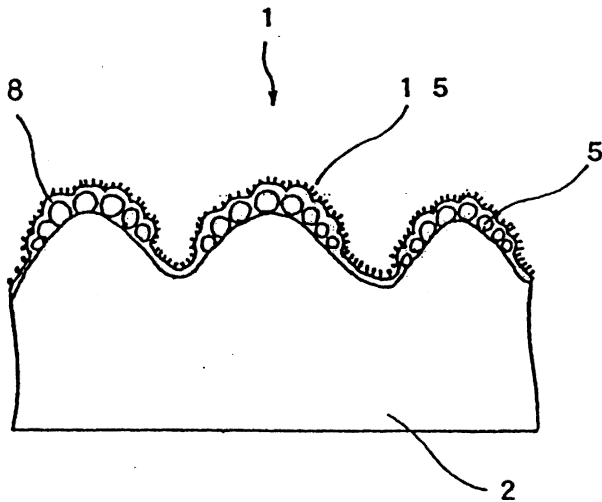


91.4.4 修正

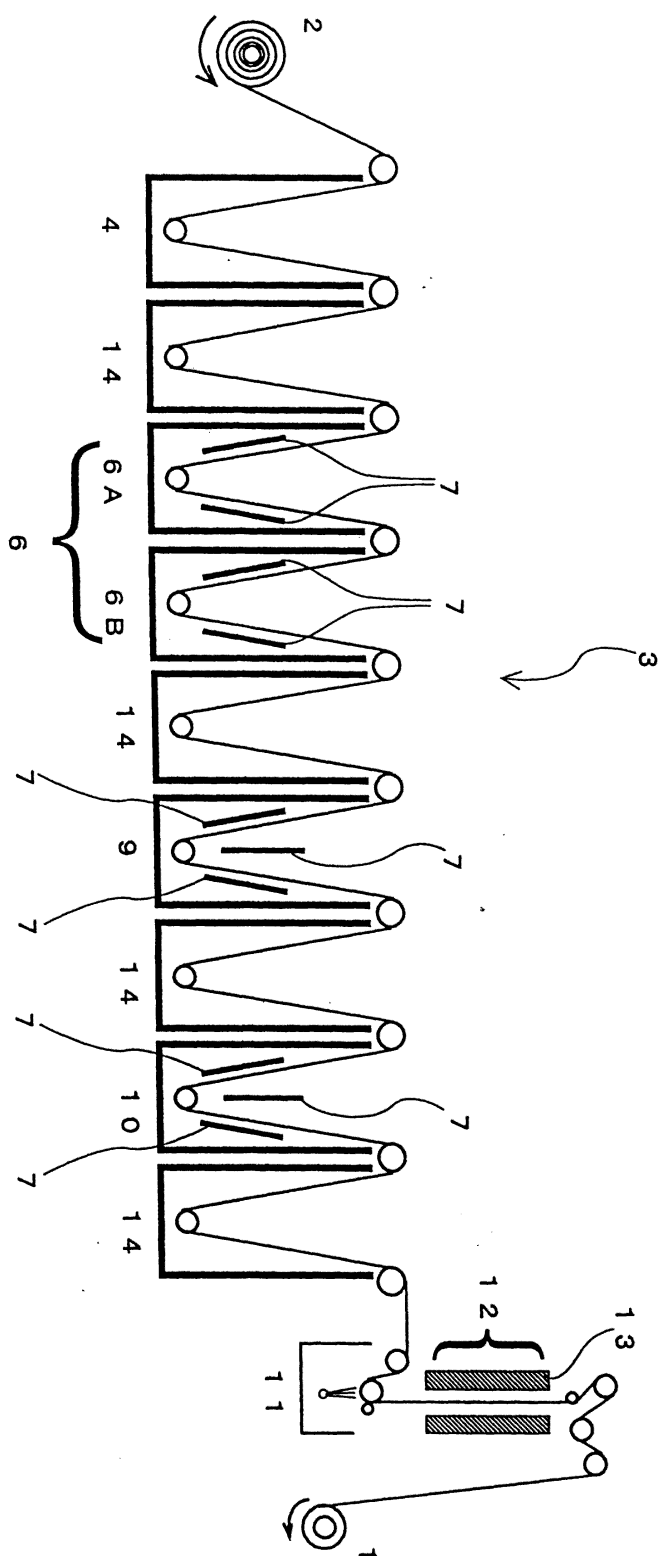
(a)



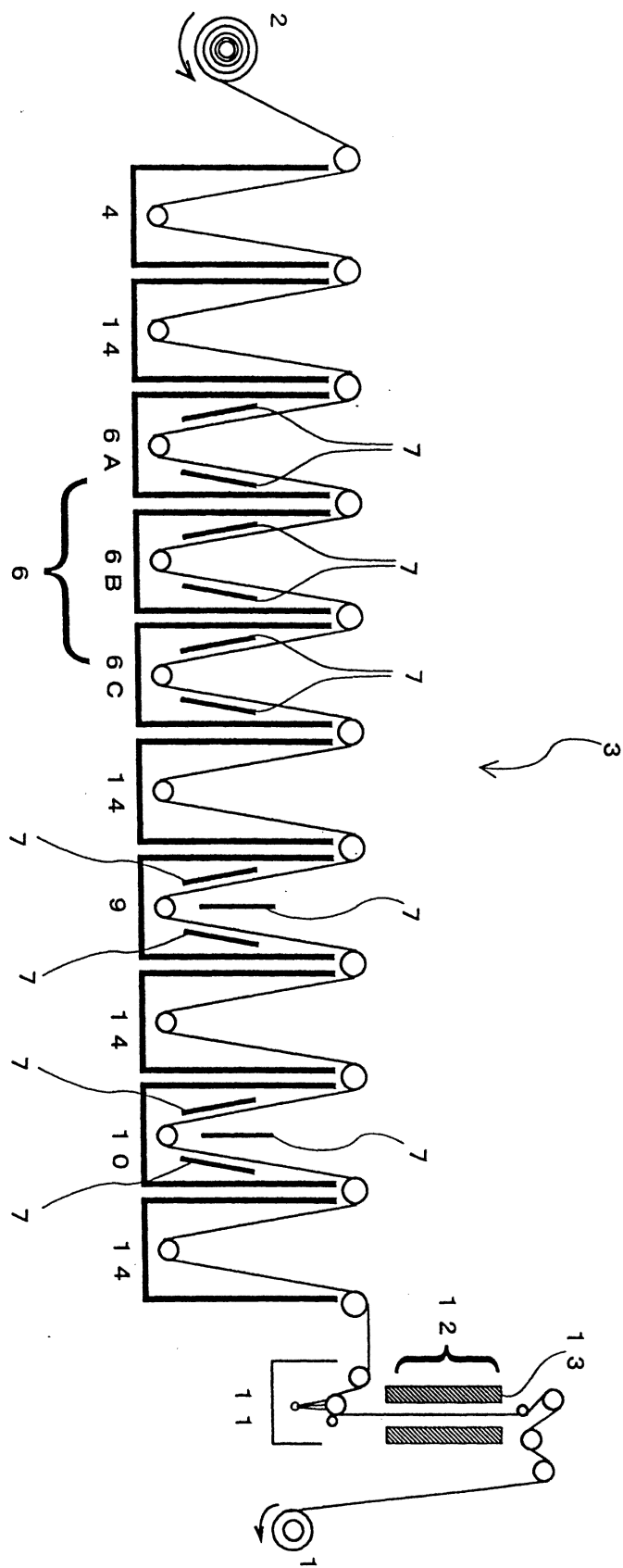
(b)



第 1 圖



第 2 圖



第 3 圖