(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 108391372 B
(45)授权公告日 2020.09.18

(21)申请号 201810100850.7

(22)申请日 2018.02.01

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 108391372 A

(43)申请公布日 2018.08.10

(30)优先权数据
15/422960 2017.02.02 US

(73)专利权人 长春石油化学股份有限公司
地址 中国台湾台北市中山区松江路301号7楼

(72)发明人 卓仓进 郑桂森 赖耀生 周瑞昌

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所 11247
代理人 肖威 刘金辉

(51)Int.Cl.
H05K 1/09(2006.01)
C25D 1/04(2006.01)
C25D 1/20(2006.01)
C25D 3/38(2006.01)
C25D 7/06(2006.01)

(56)对比文件
US 6322904 B1,2001.11.27
CN 1383706 A,2002.12.04
CN 105357868 A,2016.02.24
CN 104203567 A,2014.12.10
US 2001027922 A1,2001.10.11

审查员 郑茂梅

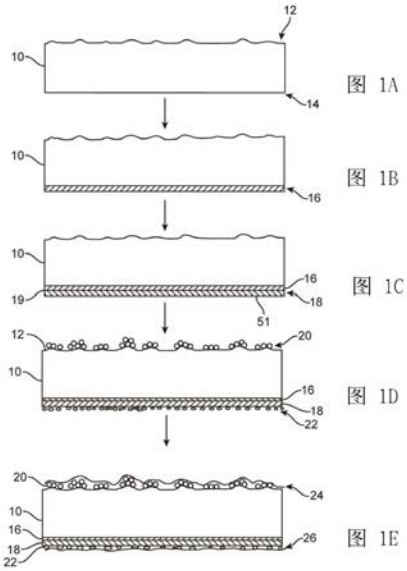
权利要求书2页 说明书12页 附图6页

(54)发明名称

复合薄电解铜箔及其载体层

(57)摘要

一种用于形成印刷电路板的复合铜箔，以及由该复合铜箔剥离而得的薄电解铜箔及其制备方法。该复合铜箔或仅该薄电解铜箔可以层压于聚合物层，再由复合铜箔分离出薄铜箔，以形成印刷电路板。



CN 108391372 B

1.一种复合铜箔,包括:

载体层,其包括具有相对第一侧及第二侧的金属箔,且该载体层具有一厚度;

剥离层,其具有相对的第一侧及第二侧,该剥离层厚度小于该载体层厚度,该复合铜箔仅具有一层剥离层;

薄电解铜箔,其具有第一侧及第二侧,该薄电解铜箔厚度小于该载体层的厚度;

该载体层的第一侧接触该剥离层的第一侧;

该剥离层的第二侧接触该薄电解铜箔的第一侧;

第一粗化粒子层,其具有相对的第一侧及第二侧,且该第一粗化粒子层存在或不存在;

防锈层,其存在或不存在;

第一有机涂层,其涂覆于该载体层的第二侧上,该第一有机涂层为该复合铜箔的最外层,且包含至少一种抗沾粘化合物,当该第一粗化粒子层不存在,该第一有机涂层接触该载体层的第二侧或该防锈层,当该第一粗化粒子层存在,该第一粗化粒子层第一侧接触该载体层的第二侧,且该第一粗化粒子层第二侧接触该第一有机涂层或该防锈层;以及

第二粗化粒子层,其存在或不存在,当该第二粗化粒子层存在,则该第二粗化粒子层接触该薄电解铜箔的第二侧。

2.如权利要求1所述的复合铜箔,其特征在于,该复合铜箔包括该第一粗化粒子层及第二粗化粒子层的至少一者。

3.如权利要求1所述的复合铜箔,其特征在于,该复合铜箔包括该第一粗化粒子层及第二粗化粒子层。

4.如权利要求1所述的复合铜箔,其特征在于,该载体层的金属箔是电解铜箔,其具有滚筒侧和沉积侧,该滚筒侧是该载体层的第一侧或第二侧的其中一侧,而该沉积侧是载体层的第一侧或第二侧的另一侧;

该载体层的滚筒侧至少接触该剥离层;

该剥离层直接接触该薄电解铜箔,该薄电解铜箔具有沉积侧和光滑侧,该光滑侧是该薄电解铜箔的第一侧且相邻于该剥离层;

该第一粗化粒子层及第二粗化粒子层的至少一层存在。

5.如权利要求1所述的复合铜箔,其特征在于,该第一有机涂层选自经取代的三唑化合物、苯并三唑、苯并三唑衍生物及其组合。

6.如权利要求5所述的复合铜箔,其特征在于,覆于该载体层第二侧上的该第一有机涂层的经取代的三唑化合物的含量为介于0.1至6.5微克/平方厘米。

7.如权利要求1所述的复合铜箔,其特征在于,该剥离层为铬剥离层。

8.如权利要求1所述的复合铜箔,还包括第二有机涂层,以促使该薄电解铜箔粘着于有机基板;第二粗化粒子层存在或不存在,该第二有机涂层的组成不同于该第一有机涂层,当第二粗化粒子层不存在,则该第二有机涂层直接接触该薄电解铜箔,当该第二粗化粒子层存在,且该第二粗化粒子层具有相对第一侧及第二侧,则该第二粗化粒子层的第一侧接触该薄电解铜箔的第二侧,且该第二粗化粒子层的第二侧直接接触该第二有机涂层。

9.如权利要求1所述的复合铜箔,其特征在于,该载体层的金属箔的厚度介于10至30微米。

10.如权利要求1所述的复合铜箔,其特征在于,该薄电解铜箔的厚度介于1至6微米。

11.如权利要求1所述的复合铜箔，其特征在于，该薄电解铜箔的厚度介于2至5微米。

12.如权利要求1所述的复合铜箔，其特征在于，该载体层长度并无限制。

13.一种用于形成包含厚度为1至6微米的薄电解铜箔的复合铜箔的方法，包括：

提供包括厚层金属箔的载体层，该厚层金属箔具有相对的第一侧及第二侧，及载体层厚度；

在该厚层金属箔的第一侧及第二侧的至少一侧沉积形成剥离层；

在该剥离层上电沉积形成薄电解铜箔，该薄电解铜箔的厚度为1至6微米，且该薄电解铜箔相邻于该剥离层第一侧，以及远离于该剥离层第二侧；

在选自于该薄电解铜箔的第二侧上、厚层金属箔的远于剥离层的一侧上以及视需要在该薄电解铜箔的第二侧上和厚层金属箔的远于剥离层的一侧上所组成组的至少一者上形成至少一层粗化粒子层；

于该粗化粒子层上形成防锈层；以及

于该载体层上的防锈层上形成有机保护层和抗沾粘层，以形成复合铜箔。

14.如权利要求13所述的方法，其特征在于，形成该有机保护层及抗粘层的步骤包括形成有机材料的层于该粗化粒子层上，该有机材料选自苯并三唑、苯并三唑衍生物及其组合。

15.如权利要求13所述的方法，其特征在于，提供该载体层的步骤包括提供无长度限制的载体层。

16.如权利要求13所述的方法，还包括结合该薄电解铜箔于印刷电路板。

17.一种印刷电路板，包括如权利要求1所述的复合铜箔。

18.一种印刷电路板，包括经由如权利要求13所述的方法制得的薄电解铜箔。

19.如权利要求8所述的复合铜箔，其特征在于，该第二有机涂层包括硅烷偶合剂。

20.如权利要求19所述的复合铜箔，其特征在于，该硅烷偶合剂是以下述化学式表示：$Y-R'-Si(OR)_3$，

式中，Y选自缩水甘油基(环氧基)、胺基、环氧环己基、脲基、胺基甲酸酯、丙二酸酯、羧基、氰基、乙酰氧基、丙烯酰氧基、甲基丙烯酰氧基、氯甲基苯基、吡啶基、乙烯基、二烷基胺基、苯基烷氨基及咪唑所组成的组；

R'是乙烯、丙烯、或经乙基或丙基取代的亚苯基，且该亚苯基的苯环与Y相连接或者是化学键；以及

R是甲基、乙基、或其它直链或支链C_3-C_6烷基。

复合薄电解铜箔及其载体层

技术领域

[0001] 本发明涉及一种复合铜箔结构，包括：具有第一侧及第二侧的载体层、形成于载体层的至少一侧的剥离层、具第一侧及第二侧的薄电解铜箔，该薄电解铜箔的至少其中一侧接触剥离层。选择性地形成一层粗化粒子层与防锈层，于该载体层的第一侧或第二侧的其中一侧，即该载体层的相对于剥离层的另一侧，并且选择性地形成于该薄电解铜箔的第二侧。所提供的复合铜箔还包括有机涂层，直接形成于该载体层的其中一侧，或者当防锈层或粗化粒子层存在时，于该二层上涂布。本发明揭露一种复合铜箔及由该复合铜箔剥离而得的薄电解铜箔，以及以该复合铜箔和薄电解铜箔制备印刷电路板的方法，及因此而得的印刷电路板。

背景技术

[0002] 据知，挠性印刷电路板(flexible printed circuit board,FPCB)包含挠性覆铜叠层(flexible copper-clad laminate,FCCL)，其是借由在铜箔上形成作为绝缘层的树脂层而制成。在具有薄铜箔的挠性覆铜叠层中，使用聚酰亚胺为树脂材料，加压压合于薄铜箔。薄铜箔和聚酰亚胺层的压合是以卷对卷连续式制得，将聚酰亚胺层热压于载体箔上的薄电解铜箔上。当薄铜箔层压于聚酰亚胺层，并于高温高压环境进行固化时，其高温(350℃)导致该挠性覆铜积层的载体层部分沾粘于热压导辊的问题。由于热压程序为一连续式制程，挠性覆铜积层会连续地馈入和卷绕，若其程序中有部分载体层粘附于热压导辊，将在热压导辊和载体层间产生一拉伸力。使载体层和薄电解铜箔的结合强度变差和不均匀，从而于载体层和薄电解铜箔间的介面出现起皱和起泡的情况。某些时候其导致在未将复合铜箔使用于制备挠性印刷电路板前，即出现载体层与薄电解铜箔部分分离的情况。本发明以下各种实施方式可避免上述或其它印刷电路板生产上所致缺陷、低效率、原料的高成本、难以产出在单位下可容纳更大量电路的产品问题。

发明内容

[0003] 在层压薄电解铜箔于绝缘树脂层上之前，于该载体层上使用抗沾粘剂(第一有机涂层)苯并三唑(benzotriazole,BTA)，以避免热压程序中该载体层粘着于热压导辊的问题。

[0004] 依本发明的一实施方式，该抗沾粘剂(第一有机涂层)总是相邻于该载体层。合适的抗沾粘剂包含有苯并三唑、经取代的三唑化合物、其衍生物和其组合。举例来说，经取代的三唑化合物包含1,2,3-苯并三唑、羧基苯并三唑、1,2,4-三唑、胺三唑、邻三唑(1,2,3-甲基苯并三唑)。

[0005] 于另一实施方式中，硅烷偶合剂(silane coupling agent,第二有机涂层)相邻于该薄电解铜箔。合适用于第二有机涂层的硅烷偶合剂具有化学通式：$Y-R'-Si(OR)_3$，其中Y选自于缩水甘油基(环氧基)、胺基、环氧环己基、脲基、胺基甲酸酯、丙二酸酯、羧基、氰基、乙酰氧基、丙烯酰氧基、甲基丙烯酰氧基、氯甲基苯基、吡啶基、乙烯基、二烷基胺基、苯基烷

氨基及咪唑所组成的组;R'是乙烯、丙烯、或经乙基或丙基取代的亚苯基,其中该苯环与Y相连接或者是化学键;R是甲基、乙基、或其它直链或支链C_3-C_6烷基。

[0006] 于另一实施方式中,可视需要提供粗化粒子层。

[0007] 在其它实施方式中,可存在剥离层,其通常使用金属(如:铬、镍、钴或者钼)、金属氧化物(如:氧化铬、氧化镍、磷酸铬或者磷酸镍)、或有机化合物(如:苯并三唑、苯并三唑的衍生物及其组合)形成剥离层于载体层上。该剥离层提供足够的粘合力,以避免造成薄电解铜箔与载体层发生过早的剥离情形,但在需要时能轻易移除载体层。

[0008] 当复合铜箔仅有一层剥离层时,薄电解铜箔具有第一侧和第二侧,且该薄电解铜箔的厚度小于载体层的厚度,其中载体层的第一侧接触该剥离层的第一侧,而剥离层的第二侧接触该薄电解铜箔的第一侧,而具有相对的第一侧和第二侧的第一粗化粒子层存在或不存在,而具有相对的第一侧和第二侧的防锈层存在或不存在,第一有机涂层覆于载体层的第二侧上,且该第一有机涂层则为复合铜箔的最外层,当第一粗化粒子层不存在时,该第一有机涂层接触载体层的第二侧或防锈层,当第一粗化粒子层存在时,该第一粗化粒子层的第一侧接触载体层的第二侧,且该第一粗化粒子层的第二侧接触第一有机涂层或防锈层,第二粗化粒子层可存在或不存在,当第二粗化粒子层存在时,该第二粗化粒子层接触薄电解铜箔的第二侧或防锈层。于本发明的更佳实施方式中,该复合铜箔具有载体层,该载体层可选自厚层金属箔,并以厚层铜箔为佳,该厚层铜箔有时可为具有滚筒侧与沉积侧的电解铜箔。用以制备电解铜箔的典型装置包括金属阴极滚筒以及不溶性的金属阳极,该金属阴极滚筒可旋转并具有镜面抛光表面。该不溶性金属阳极装置于该金属阴极滚筒约下半部分并围绕该金属阴极滚筒。电解铜箔的连续制造是借由该装置令铜电解液流动于该阴极滚筒和该阳极之间,并提供直流电于其中,以使铜电沉积于该阴极滚筒上,以及当得到预定厚度时自阴极滚筒上分离电解铜箔。所形成的电解铜箔因此具有滚筒侧(形成于阴极滚筒上的电解铜箔表面)与沉积侧(与铜电解液接触的电解铜箔表面)。

[0009] 厚层铜箔的滚筒侧及沉积侧的至少一侧与剥离层接触。另外,该剥离层亦与薄电解铜箔接触,该薄电解铜箔具有沉积侧(与铜电解液接触的薄电解铜箔表面)和与剥离层相邻的光滑侧。一粗化粒子层可视需要沉积于厚层铜箔的相对剥离层另一侧的沉积侧或薄电解铜箔的沉积侧;以及,最后将防锈层和有机涂层覆于位于厚层铜箔的沉积侧的粗化粒子层上。

[0010] 在尤佳实施方式中,该有机涂层选自于苯并三唑、苯并三唑的衍生物及其组合所形成的组。

[0011] 在部分实施方式中,该复合铜箔的制备方法可以下述制程的形式实施,包含提供载体层以形成具1至6微米厚度的薄电解铜箔,该载体层视需要包括厚层铜箔,所述的厚层铜箔具有滚筒侧和沉积侧。该制程接着将剥离层形成于厚层铜箔的滚筒侧及沉积侧的至少一侧,接着在剥离层上电沉积厚度介于1至6微米之间的薄电解铜箔,且该薄电解铜箔具有相邻于剥离层的光滑侧,以及远离于剥离层的沉积侧。一粗化粒子层可视需要沉积于厚层铜箔的相对剥离层另一侧的沉积侧或薄电解铜箔的沉积侧。接着形成防锈层,再形成有机抗沾粘层于厚层铜箔的沉积侧的粗化粒子层上,以形成复合铜箔。通常,薄电解铜箔随后以层压方式与聚合物薄膜(介电材料)结合。最后,将薄电解铜箔自剥离层分离。

[0012] 虽然上述内容有许多实施方式变化和附加的实施方式,借由附加的图式和下文的

详细描述,可以理解本发明的实质范围。

附图说明

[0013] 以下通过例示性的参考附图说明本发明的实施方式,其中:

[0014] 图1A至1E是第一实施方式的复合铜箔及其制备方法的示意图;

[0015] 图2A至2E是第二实施方式的复合铜箔及其制备方法的示意图;

[0016] 图3A至3D是第三实施方式的复合铜箔及其制备方法的示意图;

[0017] 图4显示制备复合铜箔的设备示意图;

[0018] 图5是图1的实施方式中将薄电解铜箔自复合铜箔分离的放大示意图;以及

[0019] 图6是利用图1的复合铜箔形成挠性覆铜叠层的示意图。

[0020] 据知,本发明的各种实施方式不应限于上述图式示意的设置与手段。

[0021] 符号说明

[0022]	10	载体层
[0023]	12	第一侧(沉积侧)
[0024]	14	第二侧(滚筒侧)
[0025]	16、36、46	铬剥离层
[0026]	18、38、48	薄电解铜箔
[0027]	19、39、57	光滑侧
[0028]	20	粗化粒子层、粗化粒子
[0029]	22、40	粗化粒子层、粗化粒子
[0030]	24、37、59	有机抗沾粘层(第一有机涂层)
[0031]	26、44、54	硅烷偶合剂涂层(第二有机涂层)
[0032]	47	铬层
[0033]	49	铜电解液、硫酸铜溶液
[0034]	51、61、71	沉积侧
[0035]	80	装置
[0036]	81	母卷
[0037]	82	洗清洗液、电解液
[0038]	83	铬电解液、溶液
[0039]	84	铜电解液、硫酸铜溶液
[0040]	85	硅烷偶合剂
[0041]	86	烘箱
[0042]	87	复合铜箔卷
[0043]	88	复合铜箔
[0044]	90	喷洒处理
[0045]	91、92	复合铜箔
[0046]	93	薄膜、聚合物材料、聚合物元件
[0047]	94	热压导辊
[0048]	95	结合体

[0049] 101 薄电解铜箔

[0050] 103 粗化粒子层

[0051] 105 层。

具体实施方式

[0052] 于下述及图式各处，即使不同图式，相同的元件使用相同编号方式表示。

[0053] 图1A至1E说明第一实施方式的复合铜箔的制备与借由该制备方法所制得的复合铜箔。如图1A至1E所示，载体层10与薄电解铜箔18层压或者在载体层10上直接借由电沉积形成薄电解铜箔，该载体层10可为具有10至75微米的厚层铜箔的载体层10，较佳为10至35微米，更佳为10至30微米。虽然铜为尤佳的材料，该厚层金属箔可以由任何适合的金属形成。该厚层金属箔可为有限的长度或者长度不拘，或者无限长，如环状或带状。

[0054] 依据本发明尤佳的实施方式，载体层10是有限长度或者长度不拘的金属箔，且其具有第一侧12和相对于第一侧的第二侧14。当载体层的金属为铜时，可以任何适合型态提供，如压延铜箔、或电解铜箔。通常，由铜电解液以电解方式形成铜箔时，利用转动滚筒与电解液接触。在电流的作用下，该滚筒作为阴极，铜电解液中的铜沉积于滚筒表面。当载体层10以电解铜箔提供时，载体层10经电解形成，而具有滚筒侧(第二侧14)及沉积侧(第一侧12)。但应用上，该滚筒侧可为该载体层的第一侧或第二侧的其中一侧，而该沉积侧是载体层的第一侧或第二侧的另一侧；于本发明的意旨中，并不限定第一侧即为滚筒侧或沉积侧，即沉积侧可为第一侧或第二侧。由于该沉积侧12其表面粗糙度(Rz)通常大于在滚筒形成的载体层10的第二侧14，故该沉积侧12呈现波浪状或非平面表面。其原因在于铜箔于阴极上自铜电解液沉积，使得当载体层10为电解沉积方式所形成的铜箔时，滚筒侧14的表面粗糙度近似阴极的表面粗糙度。载体层10的滚筒侧14可经抛光或以其它方式形成所需的表面粗糙度。另一方面，于电沉积形成载体层10的过程中，接触电解液的载体层10的第一侧12表面的表面粗糙度(Rz)不同于滚筒侧14的表面粗糙度(Rz)。另外，尽管不是较佳实施方式，载体层亦可替换为其它任何形式，如压延铜箔。并在载体层10的一侧提供铬剥离层，接着将薄电解铜箔贴附于载体层10的一侧所提供的铬剥离层上。

[0055] 如图1B中的实施方式，形成一铬剥离层16于载体层10的一侧14。较佳自铬电解液(如铬酸)以电沉积方式形成该铬剥离层于载体层10上，并令该铬剥离层16沉积于载体层10的滚筒侧14。如图4所示，较优选是连续形成铬剥离层16于载体层10上，亦可以批次方式形成铬剥离层16于载体层10的滚筒侧14。同样可视需要于形成铬剥离层16的同时或前后，形成铬层47于沉积侧12上。由于在此实施方式中，此为视需要的步骤，故沉积侧12上的铬层并未绘示于图1B至1E中。

[0056] 如图1C所示，在形成铬剥离层16后，层压薄电解铜箔18，或直接电解沉积薄电解铜箔18于铬剥离层16上方。无论提供薄电解铜箔的实施方式是层状或直接电解沉积铜箔，薄电解铜箔18的厚度明显小于载体层10的厚度。无受限本发明揭露的制备方法，该领域技术人员可得知薄电解铜箔18的厚度亦可小于1微米、以整数1、2、3、4、5、6微米为最小值和最大值、或在上述整数间的任何范围、或甚至超过6微米者，依本发明较佳实施方式，薄电解铜箔18的厚度为不超过6微米，较佳为1至6微米，更佳为2至5微米。

[0057] 若为电解沉积方式，则薄电解铜箔具有与铬剥离层16相邻的光滑侧19以及于图4

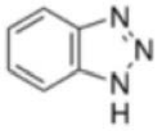
中的铜电解液49相邻的沉积侧51，该薄电解铜箔18的沉积侧51为相对于光滑侧19的表面。在此情况下，载体层10和其铬剥离层16于电解沉积薄电解铜箔时作为阴极，其上电解沉积薄电解铜箔。因此薄电解铜箔18的光滑侧19将沉积于铬剥离层上并具有相仿于该铬剥离层的表面形态，而接触电解液的薄电解铜箔18的沉积侧51将具有取决于电解液成分的表面粗糙度。如前述电解沉积载体层10，可操控电解液的成分以改变沉积侧51表面粗糙度(Rz)。虽光滑侧19的表面粗糙度(Rz)通常不同于沉积侧51的表面粗糙度(Rz)，但薄电解铜箔可设计为光滑侧和沉积侧有相同程度的表面粗糙度(Rz)，或者甚至经表面处理形成相同程度的表面粗糙度(Rz)，从而光滑侧和沉积侧的该表面粗糙度(Rz)不应为限制。当要将预成型的薄电解铜箔层压于复合铜箔上时，该薄电解铜箔不單只用电解方式，也可以各种方式取代，如以压延铜胚或铜板方式形成铜箔，或者是经放卷方式提供的卷状薄电解铜箔，并层压于载体层上。

[0058] 接着，粗化粒子层20可视需要形成于载体层10的沉积侧12。若此层存在，其形成过程是将图1C的复合结构通过铜电解液84(图4)的电沉积环境于载体层10的沉积侧12沉积粗化粒子20的层，如图1D所示。粗化粒子层22亦可沉积于薄电解铜箔18的沉积侧51，如图1D所示，此为视需要存在的实施方式，但此亦为该发明实施方式的涵盖范围。

[0059] 在形成粗化粒子层22(或视需要形成粗化粒子层20，或者其二层皆有形成)之后，可将有机涂层涂布该任一或两层粗化粒子层22,20，如图1E所示。

[0060] 如图6所示，该有机涂层24同时作为介面及抗沾粘层(保护层)，以避免粗化粒子层20及其相关联的载体层10变色，该有机涂层也同时避免其载体层10粘附于热压导辊(并未呈现于图1A至1E)，产生内部拉伸力导致薄电解铜箔18变形。用做有机涂层24的材料优选的是以经取代的三唑化合物为佳，如苯并三唑(BTA)、其衍生物及其组合。

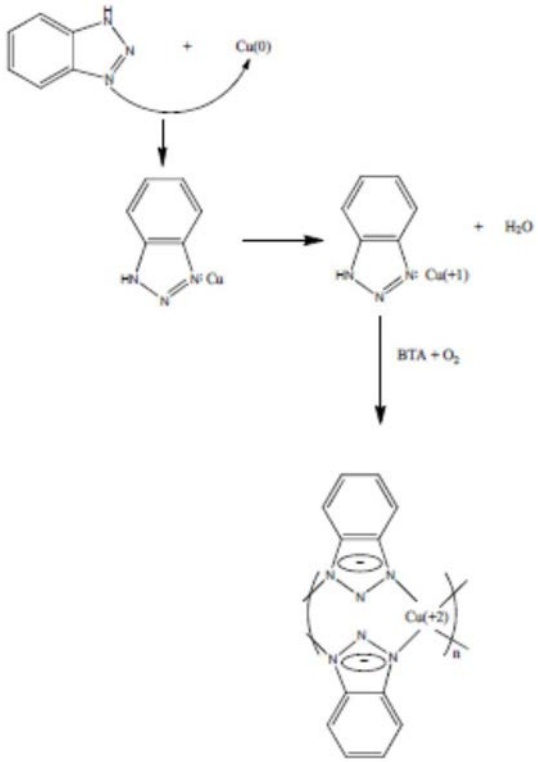
[0061] 苯并三唑的通式如下式(1)：

[0062] 

(1) (BTA)

[0063] 其与铜反应的机制如下所示：

[0064]



[0065] 利用经取代的三唑化合物，如苯并三唑(BTA)、其衍生物及其组合，以保护该载体层表面避免腐蚀，以及避免于热压程序中载体层10与热压导辊直接接触，并作为抗沾粘剂用途以增进载体层10由热压导辊分离的能力。因此，经导辊热压后所形成该复合铜箔，接着自热压导辊分离，并于接纳卷盘或类似物上各自回收，无部份载体层10不完全剥离以及造成载体层10表面不平整的情况。举例来说，经取代的三唑化合物可为1,2,3-苯并三唑、羧基苯并三唑、1,2,4-三唑、胺三唑、邻三唑(1,2,3-甲基苯并三唑)。

[0066] 位于载体层的第二侧的第一有机涂层的经取代的三唑化合物的含量以0.1至6.5微克/平方厘米($\mu g/cm^2$)为佳。

[0067] 另一方面，有机涂层26可提升于粗化粒子层22及其薄电解铜箔18与聚合物材料间的粘合力，图6指出聚合物薄膜93，且该聚合物薄膜形成印刷电路板的主体。该有机涂层26通常期望使用硅烷偶合剂。该硅烷偶合剂是以下述化学式表示：Y-R'-Si(OR)$_3$，其中Y选自缩水甘油基(环氧基)、胺基、环氧环己基、脲基、胺基甲酸酯、丙二酸酯、羧基、氰基、乙酰氧基、丙烯酰氧基、甲基丙烯酰氧基、氯甲基苯基、吡啶基、乙烯基、二烷基胺基、苯基烷氨基及咪唑所组成的组；

[0068] R'是乙烯、丙烯、或经乙基或丙基取代的亚苯基，其中该苯环与Y相连接或者是化学键；以及

[0069] R是甲基、乙基、或其它直链或支链C_3-C_6烷基。

[0070] 使用该硅烷偶合剂的目的为增加与聚合物印刷电路板材料，如图6所示的薄膜93间的粘合强度。

[0071] 图2A至2E说明第二实施方式的复合铜箔的制备与借由该制备方法所制得的复合铜箔。如图2A至2E所示，载体层10与薄电解铜箔38层压或者在载体层10直接借由电解形成薄电解铜箔38，该载体层10可为具有10至75微米左右的厚层铜箔的载体层10，较佳为10至35微米，更佳为10至30微米。

[0072] 该载体层10具有沉积侧(第一侧12),以及滚筒侧(相对第二侧14),且其厚度范围约10至75微米,较佳为10至35微米,更佳为10至30微米,并且该载体层可由金属材料所形成,尤以铜为佳。依本发明尤佳的实施方式,载体层10经电解形成,而具有滚筒侧14及沉积侧12。如图所示,由于该沉积侧12其表面粗糙度(Rz)通常大于在滚筒形成的滚筒侧14,故该沉积侧12呈现波状或非平面表面。其原因在于铜箔是在阴极上自铜电解液沉积,使得当载体层10是电解沉积方式所形成的铜箔时,滚筒侧14的表面粗糙度近似阴极的表面粗糙度。另一方面,于形成载体层10过程中,接触电解液的载体层10的第一侧12表面具有的表面粗糙度(Rz)不同于滚筒侧14的表面粗糙度(Rz)。另外,该载体层10可替换为其它形式,如具第一侧及相对第二侧的压延铜箔,或其它金属箔。

[0073] 如图2B中的实施方式,仅在载体层的一侧形成一铬剥离层36,如于载体层10的滚筒侧14。较佳是自铬电解液(如:铬酸)以电沉积方式形成该铬剥离层36于载体层10上,并令该铬剥离层36沉积于载体层10的滚筒侧14。如图4所示,较佳是连续形成铬剥离层于载体层10上,亦可以批次方式形成铬剥离层36于载体层10的第二侧14。

[0074] 于沉积侧12上,视需要提供该铬层,且于此实施方式予以省略。在形成铬剥离层36后,层压薄电解铜箔38,或直接电解沉积薄电解铜箔38于该铬剥离层36上。薄电解铜箔38的厚度明显小于载体层10的厚度。尽管无悖离本发明揭露的制备方法,可了解薄电解铜箔38的厚度亦可小于1微米、以整数1、2、3、4、5、6微米为最小值和最大值、或在上述整数间的任何范围、或甚至超过6微米者,依本发明较佳实施方式,薄电解铜箔18的厚度不超过6微米,较佳为1至6微米,更佳为2至5微米。薄电解铜箔可具有相邻于铬剥离层的光滑侧39以及于图4中的相邻于铜电解液49的沉积侧61,该薄电解铜箔38的沉积侧61相对于光滑侧39的表面。即便薄电解铜箔38可设计为相同程度的表面粗糙度(Rz),或者甚至经表面处理形成相同程度的表面粗糙度(Rz),从而在光滑侧和沉积侧的该表面粗糙度(Rz)并无差异,可预期光滑侧39的表面粗糙度(Rz)通常不同于沉积侧61的表面粗糙度(Rz)。

[0075] 接着,粗化粒子层40可视需要形成于该薄电解铜箔38的沉积侧61。此粗化粒子层的形成过程是将图2C的复合结构,通过铜电解液(图4)的电解沉积条件于薄电解铜箔38的沉积侧61形成粗化粒子40的层。

[0076] 在此实施方式中,在载体层10的沉积侧12并不进行粗化粒子层沉积。

[0077] 如图2E所示,有机涂层37形成于载体层10的沉积侧12。该有机涂层37可为经取代的三唑化合物及其衍生物所组合,如同实施方式中的图1A至1E的相同目的,以保护表面12避免变色,并避免载体层10与热压导辊直接接触造成沾粘,即使在图1A至1E的实施方式的粗化粒子层以及视情况需要的铬层被省略,该抗沾粘特质仍能具备。

[0078] 在形成粗化粒子层40后,如图2E所示,以有机涂层44涂覆于粗化粒子层40。此有机涂层44可提升粗化粒子层40及薄电解铜箔38粘附于聚合物材料(聚合物材料未呈现于图2A至2E)的粘合力,且该聚合物材料形成印刷电路板的主体。该有机涂层44中以使用硅烷偶合剂为佳。

[0079] 有机涂层44直接涂覆于薄电解铜箔38的沉积侧61的粗化粒子层,可提升于薄电解铜箔38与聚合性材料(聚合性材料未呈现于图2A至2E)间的粘合力,且该聚合物材料形成印刷电路板的主体,但于图6中说明指出聚合物材料93形成印刷电路板的主体。该有机涂层44通常使用硅烷偶合剂,如图1A至1E的实施方式所示。该硅烷偶合剂,或其组合是以下述化学

通式表示：$Y-R'-Si(OR)_3$，

[0080] 其中该Y选自缩水甘油基(环氧基)、胺基、环氧环己基、脲基、胺基甲酸酯、丙二酸酯、羧基、氰基、乙酰氧基、丙烯酰氧基、甲基丙烯酰氧基、氯甲基苯基、吡啶基、乙烯基、二烷基胺基、苯基烷氨基及咪唑所组成的组；

[0081] 其中R'是乙烯、丙烯、或经乙基或丙基取代的亚苯基，其中该苯环与Y相连接或者是化学键；

[0082] 其中R是甲基、乙基、或其它直链或支链C_3-C_6烷基。

[0083] 使用该硅烷偶合剂的目的为增加于聚合物印刷电路板材料间的粘合强度，如图6所示的薄膜93。

[0084] 图3A至3D说明本发明的第三实施方式的复合铜箔的制备与借由该制备方法所制得的复合铜箔。如图3A至3D所示，作为载体层材料并提供薄电解铜箔48电解形成的载体层10可为具有10至75微米左右的厚层铜箔的载体层，更佳为10至30微米。

[0085] 依本发明的尤佳实施方式，该载体层10经电解形成并具有滚筒侧14及沉积侧12。该沉积侧12如图所示，由于该沉积侧12其表面粗糙度(Rz)通常大于载体层10的滚筒侧14，故该沉积侧12呈现波状或非平面表面。其原因在于铜箔是在阴极上自铜电解液沉积，使得当载体层10是电解沉积方式所形成的铜箔时，滚筒侧14的表面粗糙度近似阴极的表面粗糙度。另一方面，于电沉积形成载体层的过程中，接触电解液的载体层10的第一侧12表面的表面粗糙度(Rz)不同于滚筒侧14的表面粗糙度(Rz)。另外，尽管不是较佳实施方式，该载体层10可替换为其它任何形式，如压延铜箔。

[0086] 于图3B的实施方式，形成铬剥离层46于载体层10的滚筒侧14，并形成铬层47于载体层10的沉积侧12。较佳是自铬电解液(如铬酸)以电沉积方式形成铬剥离层和铬层于载体层10上，并令铬剥离层46形成于载体层10的滚筒侧14上，铬层47形成于载体层10的沉积侧12上。如图4所示，较佳是连续形成铬剥离层46和铬层47于载体层10上，且尽管非较期望者，亦可以批次方式形成铬剥离层46于载体层10的滚筒侧14。另外，铬剥离层46及铬层47可循序地或同时地形成，其中又以同时形成的方式为佳。

[0087] 在形成铬剥离层46及铬层47后，薄电解铜箔48电解沉积于铬剥离层46。该薄电解铜箔48的厚度明显小于载体层10的厚度。无悖离本发明揭露的制备方法，该领域技术人员可得知薄电解铜箔48的厚度亦可小于1微米、以整数1、2、3、4、5、6微米为最小值和最大值、或在上述整数间的任何范围、或甚至超过6微米者，依本发明较佳实施方式，薄电解铜箔18的厚度不超过6微米，较佳为1至6微米，更佳为2至5微米。

[0088] 该薄电解铜箔48具有相邻于铬剥离层46的光滑侧57及接触铜电解液49的沉积侧71，如图4所示，该薄电解铜箔48的沉积侧71相对于光滑侧57的表面。即便薄电解铜箔可设计为相同程度的表面粗糙度(Rz)，或者甚至经表面处理形成相同程度的表面粗糙度(Rz)，从而光滑侧和沉积侧的该表面粗糙度(Rz)并无差异，可预期光滑侧57的表面粗糙度(Rz)通常不同于沉积侧71的表面粗糙度(Rz)。

[0089] 在此实施方式中，在载体层10的沉积侧12并不在铬层47上沉积粗化粒子层，如图2D的实施方式。此外，在薄电解铜箔48的沉积侧71亦不进行粗化粒子层沉积。

[0090] 在形成薄电解铜箔48后，以有机涂层54涂覆于薄电解铜箔48，如图3D所示。该有机涂层可提升于其薄电解铜箔48与聚合物材料(该聚合物材料未呈现于图3A至3D)间的粘合

力，且该聚合物材料形成印刷电路板的主体。该有机涂层54中通常使用以硅烷偶合剂及其组合为佳。

[0091] 此外，有机涂层材料可涂覆于铬层47上，形成涂层59。该有机涂层59可为经取代的三唑化合物及其衍生物所组合，如同图1A至1E及图2A至2E的实施方式的相同目的，以保护表面12避免变色，并避免载体层10与热压导辊直接接触造成沾粘。即使在图1A至1E的实施方式的粗化粒子层被省略，该抗沾粘特质仍能具备。

[0092] 如图4所示，图4为上述图1A至1E、2A至2E、或3A至3D及其组合的实施方式，以装置80执行制备。使用长度不拘的载体层10，该载体层具第一侧、相对于第一侧的第二侧及厚度，自来源(如母卷81)释出载体层，建议令载体层先通过电解液82去除载体层的任何污染物、锈蚀、保护层或其它。在经清洗后，使载体层10再通过铬电解液83，较佳是以铬酸做为沉积铬剥离层的电解液。借由选择适合的电极(并未呈现于图4)，该剥离层可沉积于载体层10的第二侧14，或沉积于载体层10的第一侧12，或沉积于载体层10的两侧12,14。在载体层上沉积剥离层至形成所需的厚度后，该包含铬剥离层的载体层10，将通过铜电解液49于铬剥离层上沉积薄电解铜箔。载体层10所附的薄电解铜箔可视需要通过铜电解液84形成至少一层的粗化粒子。承上所述，借由选择适合的电极(并未呈现于图4)，该粗化粒子层能选择地操作电解沉积于载体层10、薄电解铜箔、或二者至预期需求。经防锈处理89的后，接着以三唑化合物涂覆该粗化粒子层，较佳使用苯并三唑(BTA)、其衍生物及其组合，并令含有粗化粒子层的铜箔通过以含有苯并三唑及其衍生物的溶液进行喷洒处理90。接着，通过烘箱86进行干燥，该复合铜箔即可收成卷状的复合铜箔卷87，或可再进一步加工。

[0093] 该复合铜箔88可层压于印刷电路板的其它元件，如印刷电路板的聚合物元件，并经高温高压的操作条件加以固化。如图6所示，该箭头方向指其传送带运输方向。合适的操作温度范围介于340至375℃，又以350℃为佳。通常高压操作可借由热压导辊94、无端带压机、或其它连续式加压设备，并于施压同时施加高温进行。该两层复合铜箔91,92偕同聚合物元件93，于两热压导辊间夹缝进行入料。该热压导辊以蒸汽或电气方式进行加热至高温约350℃，当自热压导辊94的夹缝间出料后，该复合铜箔91,92与聚合物元件93形成一固化的结合体95。接着，再以往复式裁刀(未于图中呈现)将固化结合体95切割成独立单位。

[0094] 然而，在其它固化方式中，若复合铜箔在热压导辊夹缝间入料时，该复合铜箔的薄电解铜箔相互面对，且薄电解铜箔与印刷电路板的聚合物元件相接触，且载体层在热压后可被移除和重复使用，因其载体层未与印刷电路板的聚合物元件相接触。

[0095] 加压装置的压力将导致薄电解铜箔自载体层上分离，且该载体层所提供的积层板上的薄电解铜箔则可直接与印刷电路板的聚合物元件产生键结。合适的聚合物材料包括环氧树脂系聚合物，特别是经环氧树脂强化的纸或玻璃纤维。其它适合的聚合物材料包括聚酰亚胺、聚四氟乙烯，及其它适合的聚合物。于本发明提供的实施方式中，习知单层(其中单一铜层，更准确地称为单面印刷电路版)、双层及多层的薄电解铜箔，皆可视需要蚀刻成合适的型样，再以电子互连导入形成印刷电路板可有量产化的能力。此本发明揭露及所制备的印刷电路板元件，为本领域习知的工艺。

[0096] 不同于直接接触地、连续地层压复合铜箔的方式，是借由将复合铜箔经过一系列地导辊，进而自复合铜箔的铬剥离层介面分离而得薄电解铜箔。图5说明该薄电解铜箔101包含粗化粒子层103，且该粗化粒子层上沉积有硅烷偶合剂，及其结合(形成105层)。或再另

一种方式是，复合铜箔卷87不进行收卷，并冲压或切割成数个分离的板体，以作为进一步批次加工成印刷电路板。

[0097] 参考以下实施例进一步理解各种实施方式。然而应了解该实施例供举例说明，并非用以限制落于权利要求内的实施方式。

[0098] 实施例1：制备复合铜箔

[0099] 以厚度为18微米的未经处理的电解铜箔作为载体层10。首先，该载体层10先直接进行酸洗/清洗程序。于酸洗程序中，酸洗槽内填充电解液82，其具有130克/升(g/L)硫酸铜和50克/升(g/L)硫酸，并维持该电解液的温度于27℃。将载体层放入该电解液82浸没30秒，以清除表面上的油或油脂和氧化物，再以水清洗该载体层。

[0100] 经酸洗程序后，接着在载体层10的滚筒侧形成铬剥离层(表面粗糙度Rz<1.5微米)。于此实施例中，以电解法形成铬剥离层。使用的铬镀覆液含10克/升(g/L)三氧化铬，电解液83的温度为27℃，电流密度为2安培/平方分米(A/dm^2)，所形成铬剥离层的铬含量为40微克/平方分米($\mu g/dm^2$)。在铬剥离层成形后，以水清洗载体层10。

[0101] 接着，使用含硫酸铜浓度320克/升(g/L)和硫酸浓度100克/升(g/L)的硫酸铜溶液49，以电流密度为15安培/平方分米(A/dm^2)于铬剥离层16上形成3微米的薄电解铜箔18。在形成3微米的薄电解铜箔18后，在粗化粒子层形成程序中，以电镀方式在3微米的薄电解铜箔18表面及载体层10的沉积侧12表面(相对于铬剥离层的表面)，形成粗化粒子层22,20。该用以形成粗化粒子层的硫酸铜溶液84的硫酸铜浓度为70克/升(g/L)，硫酸浓度为100克/升(g/L)，且溶液温度为25℃，于电流密度10安培/平方分米(A/dm^2)的情况下进行电解10秒。接者，再进行表面覆盖镀覆程序，以避免该粗化粒子层22,20脱落。在表面覆盖镀覆程序中，所用硫酸铜溶液与3微米薄电解铜箔电解液相同，在平滑的电解条件下进行。在完成表面覆盖镀覆程序后，进行表面处理程序，利用防锈处理89形成钝化层(防锈层)，随后在3微米薄电解铜箔上的粗化粒子层22的表面上进行如图4所示的硅烷偶合剂85处理。在本实施例中的钝化处理，以锌作为钝化元素，不仅钝化处理3微米薄电解铜箔上的粗化粒子层22，同时也钝化处理载体层10的侧上方(远离铬剥离层16该侧)的粗化粒子层20。该电解液利用硫酸锌溶液，其中硫酸锌浓度维持在100克/升(g/L)，溶液的pH值为3.4，且溶液温度设定于50℃，电流密度设定于4安培/平方分米(A/dm^2)。当钝化处理完成后，再以水清洗。此外，为达防锈的效果，于锌钝化处理后再以电解铬钝化处理。透過电解于锌钝化层形成铬层。该电解操作环境如下所述：铬酸5克/升(g/L)，pH为11.5，溶液温度为35℃且电流密度10安培/平方分米(A/dm^2)。此电解铬钝化处理不仅施加于3微米薄电解铜箔18上方的粗化粒子层22的锌钝化表面，同时也施加于载体层上方(远离铬剥离层16该侧)的粗化粒子层20的锌钝化表面。

[0102] 当完成钝化处理后，立即进行水洗处理，且不干燥铜箔表面，于硅烷偶合剂处理槽内，使硅烷偶合剂涂层26仅吸附于锌/铬钝化层上方(位于3微米薄电解铜箔18的粗化粒子层22上方)。此处理中，溶液中的3-氨丙基三乙氧基硅烷的浓度为0.25％。于铜箔表面可以喷洒方式进行吸附处理。

[0103] 在完成硅烷偶合剂处理后，接着于锌/铬钝化层(载体层10远离铬剥离层16该侧的粗化粒子层20的上方)上形成有机抗沾粘层24。此实施例中，溶液中的1,2,3-苯并三唑(BTA)的浓度为0.002％。

[0104] 借由喷洒处理90，于铜箔表面施以抗沾粘层处理。于最后阶段，令铜箔经过设定105℃的加热烘箱，对铜箔进行除水并促使硅烷偶合剂进行缩合反应；从而获得附有载体层10的3微米薄电解铜箔的成品。

[0105] 实施例2至5及比较例1至3

[0106] 实施例1至4及比较例1至3的差异点是抗沾粘处理溶液的苯并三唑(BTA)浓度。而实施例5则使用浓度为0.02％的羧基苯并三唑(CBT)，其为苯并三唑(BTA)的衍生物。

[0107] 实施例1至5和比较例1至3所得的附有载体层的薄电解铜箔(复合铜箔)分切成具520毫米宽度的卷状。令两层附有载体层的复合铜箔91,92偕同聚酰亚胺薄膜93于热压导辊间的夹缝进行入料。该热压程序的操作温度设定于350℃，通过压辊的夹缝后，该附有载体层的薄电解铜箔和聚酰亚胺薄膜形成一经固化的覆铜叠层。在热压程序中，令薄电解铜箔该侧面向于聚酰亚胺薄膜，使载体层侧与热压导辊相接触。由于热压导辊温度极高，将近350℃，若在载体层表面的抗沾粘处理(苯并三唑处理)不足，则在使复合铜箔层压于聚酰亚胺膜的过程，该载体层的部分区块会粘附于热压导辊上。接着，在复合铜箔经过热压导辊后，薄电解铜箔和载体层间的部分介面因此发生剥离和起泡的缺陷情况。在热压程序中，也观察该复合铜箔的载体层和热压导辊的分离情况。在形成固化的覆铜积层后，取样观察520毫米x 520毫米的样品是否在载体层10侧上有任何气泡(指薄电解铜箔18与载体层间的部分介面剥离)。

[0108]

	抗沾粘处理溶液的苯并三唑(BTA)或衍生物的含量(%)	热压程序后热压导辊与复合铜箔的载体层间的分离情况	热压程序后在载体层侧是否有气泡(薄电解铜箔与载体层间发生部分介面剥离)	在载体层侧的表面上的苯并三唑(BTA)或衍生物的含量(μg/cm²)
实施例 1	0.002	均匀分离	无	0.120
实施例 2	0.01	均匀分离	无	0.657
实施例 3	0.05	均匀分离	无	3.265
实施例 4	0.1	均匀分离	无	6.491
实施例 5	0.02	均匀分离	无	1.764
比较例 1	0	不均匀分离	有	0
比较例 2	0.001	不均匀分离	有	0.065
比较例 3	0.5	均匀分离但过高的苯并三唑含量，容易污染热压导辊	无	32.843

[0109] 测量：量测载体层侧的表面的苯并三唑或其衍生物的含量

[0110] 1.在复合铜箔的薄电解铜箔上先以保护树脂层涂覆。

[0111] 2.将复合铜箔样品裁切成10厘米x 10厘米的尺寸。

[0112] 3.将复合铜箔样品浸没于50毫升的0.2N的硫酸溶液中30分钟，以溶解载体层表面上的苯并三唑或其衍生物，接着将含有苯并三唑或其衍生物的溶液以去离子水稀释至250毫升。

[0113] 4.以HPLC设备测量溶液中的苯并三唑或其衍生物的含量，并将单位换算成微克/平方厘米(μg/cm^2)。HPLC的量测条件如下：

[0114] a.泵:waters 515

[0115] b.检测器:waters 2996(PDA),254nm

[0116] c.色谱柱:Luna,C18,100A,4.6x250mm

[0117] d.流动相:70％(A)0.2％甲酸溶于水,30％(B)ACN;

[0118] e.流速:1mL/min

[0119] f.注射量:50μL

[0120] 在不违背本发明的精神及范畴的下，对阅读本发明的各种实施方式，包括较佳实施方式和实施例的本领域技术人员，该等实施方式和实施例非用于限制本发明，且在不违背本发明的精神及范畴下，其中所做的许多修饰、异动或相当改变对本技术领域而言都是直接且显而易见的。

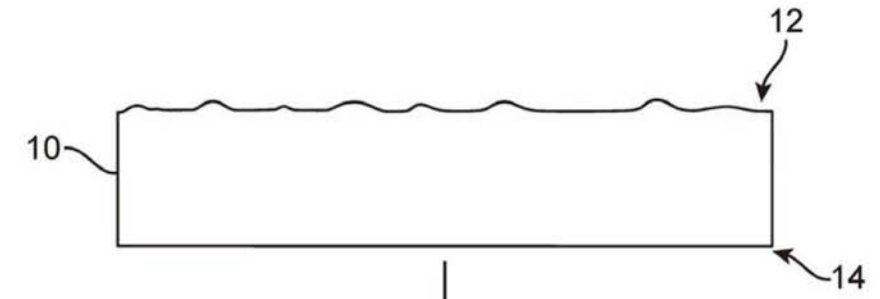


图 1A

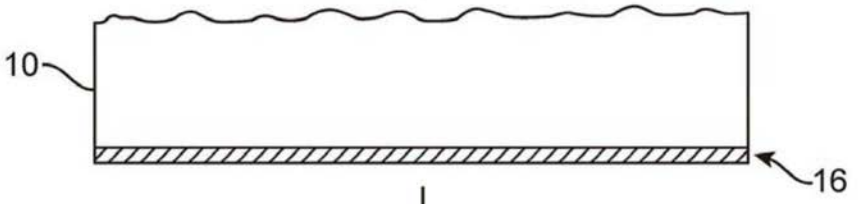


图 1B

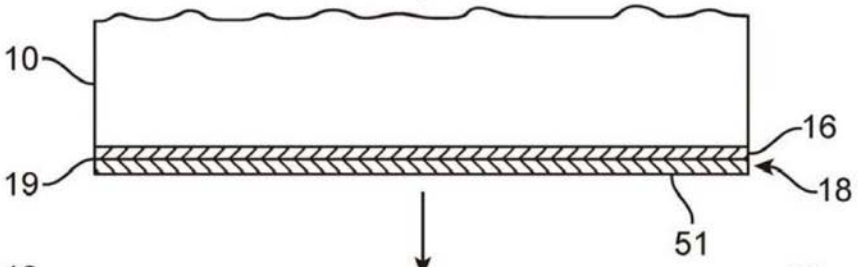


图 1C

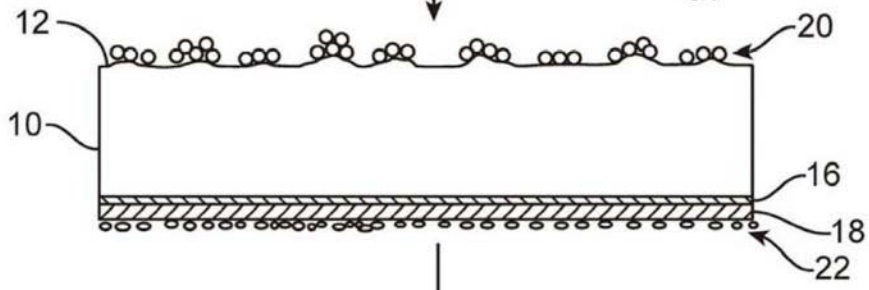


图 1D

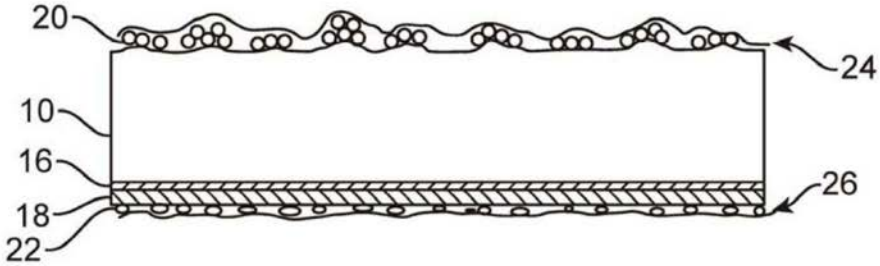


图 1E

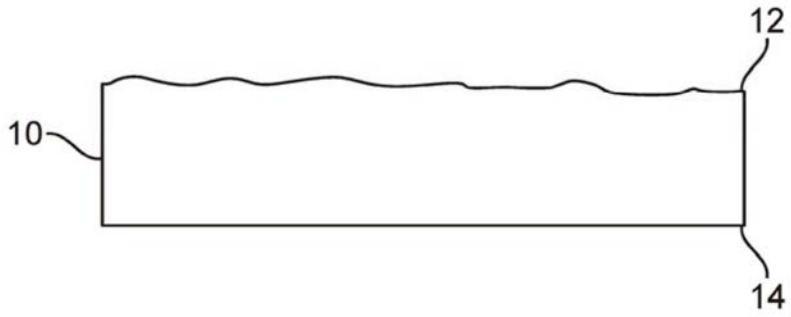


图2A

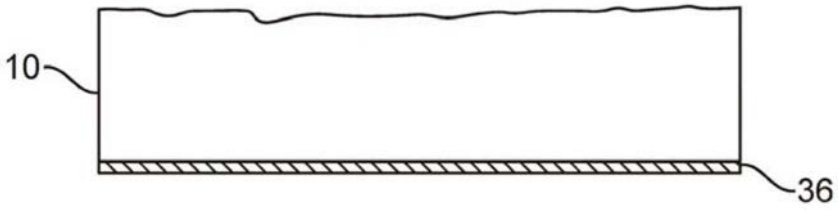


图2B

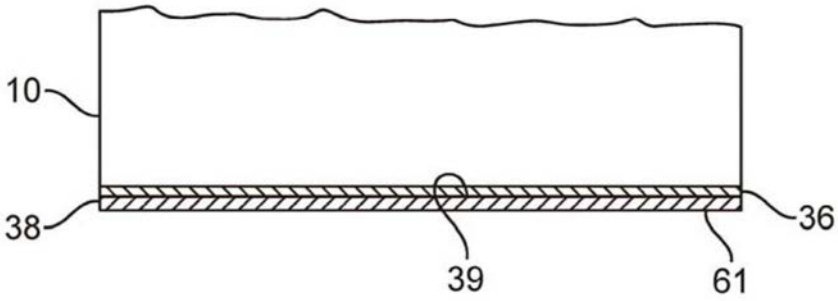


图2C

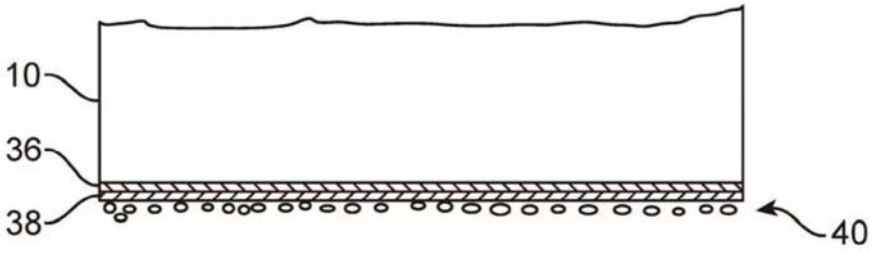


图2D

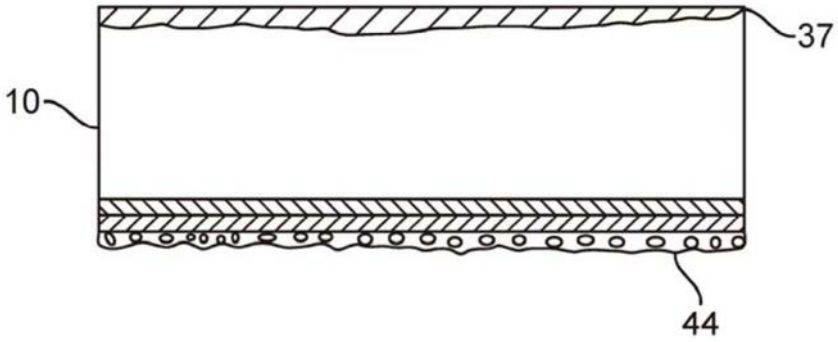


图2E

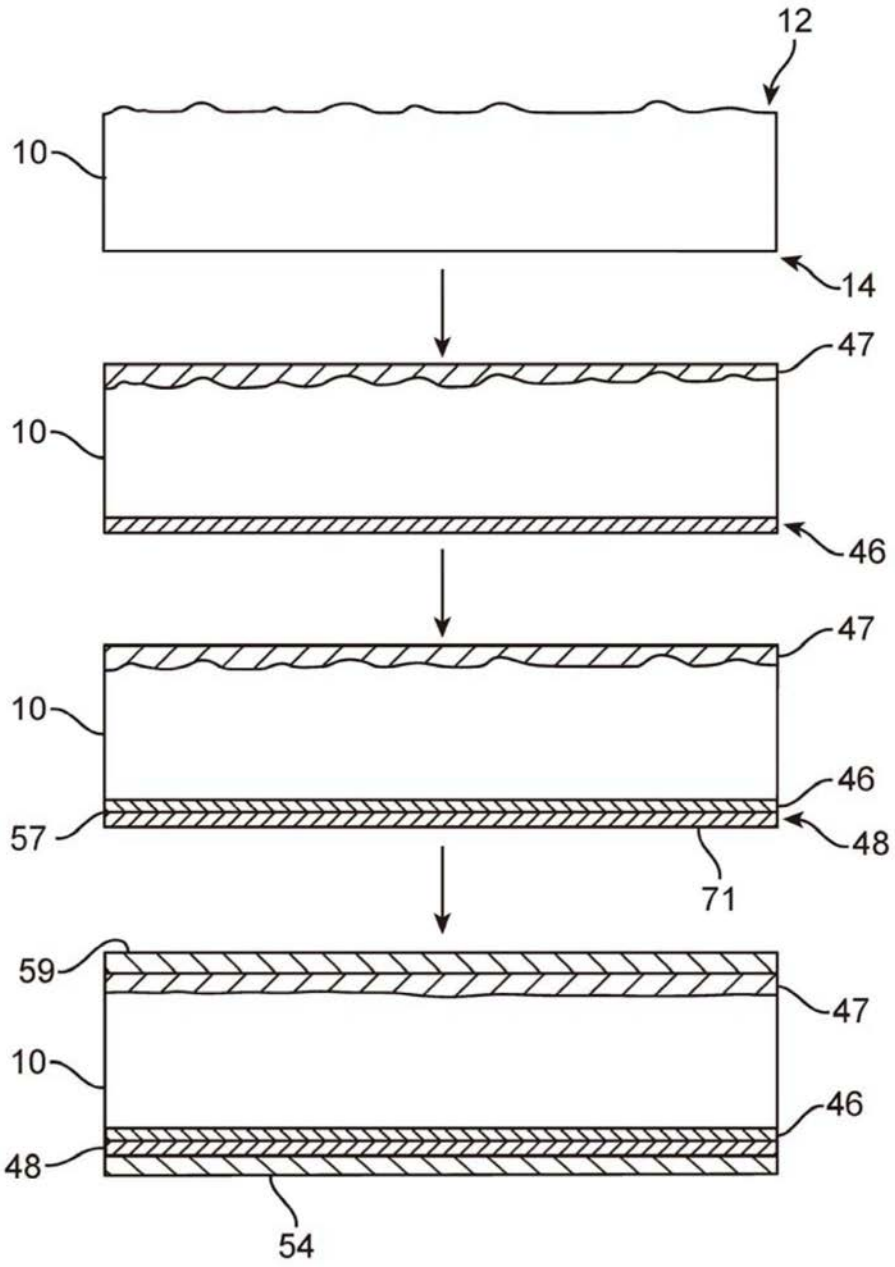


图 3A

图 3B

图 3C

图 3D

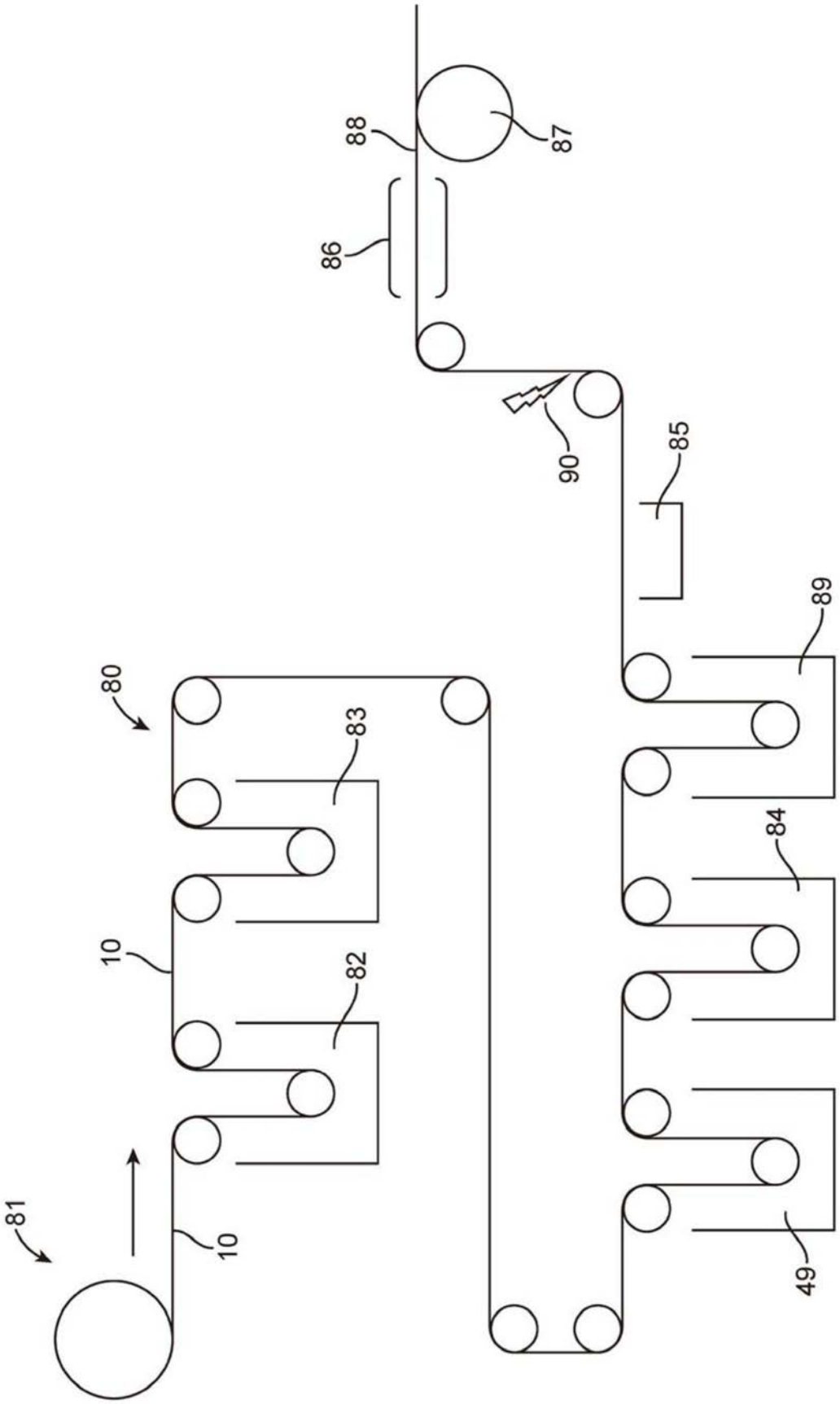


图4

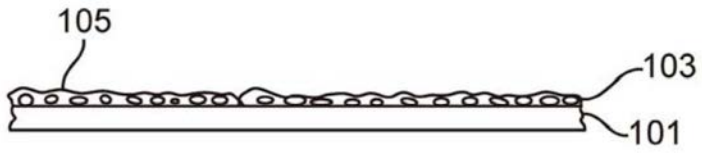


图5

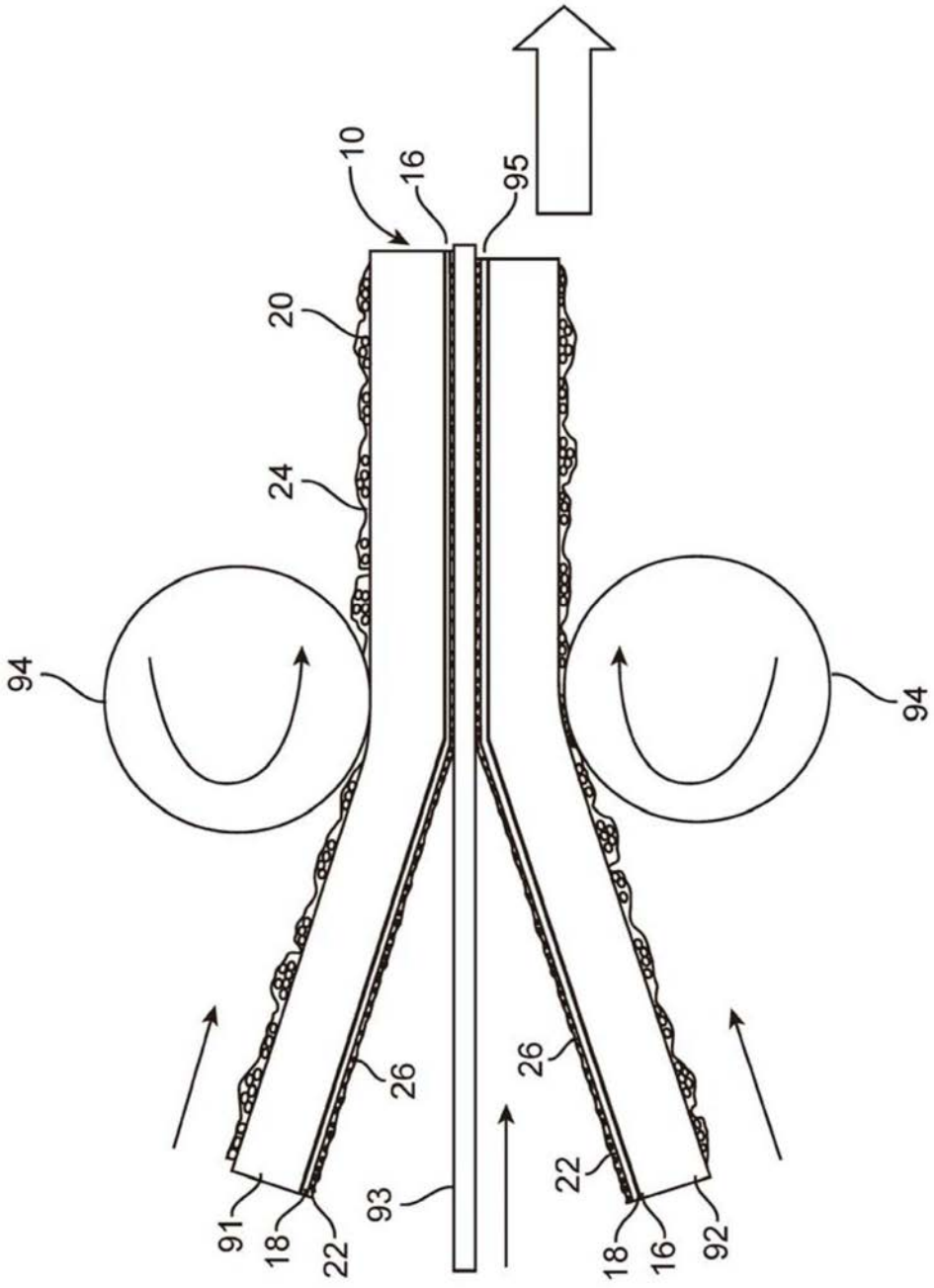


图6