



(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 I732471 B

(45)公告日：中華民國 110 (2021) 年 07 月 01 日

(21)申請案號：109106175

(22)申請日：中華民國 109 (2020) 年 02 月 26 日

(51)Int. Cl. : **B32B15/01 (2006.01)** **B32B15/20 (2006.01)**
B32B7/06 (2019.01) **C25D3/38 (2006.01)**
C25D3/56 (2006.01) **C25D5/10 (2006.01)**
C25D5/48 (2006.01) **H05K1/09 (2006.01)**

(30)優先權：2019/02/28 世界智慧財產權組織 PCT/EP2019/055055

(71)申請人：盧森堡商盧森堡銅箔有限公司(盧森堡) CIRCUIT FOIL LUXEMBOURG (LU)
盧森堡

(72)發明人：凱迪 蘭儀雅 KAIDI, ZAINHIA (FR)；岱瓦儀夫 湯瑪士 DEVAHIF, THOMAS (BE)；克斯頓 阿德里安 KERSTEN, ADRIEN (BE)；斯翠爾 邁克爾 STREEL, MICHEL (BE)

(74)代理人：洪澄文；洪茂

(56)參考文獻：

TW I276708

TW I300380

CN 105209252B

審查人員：黃詩涵

申請專利範圍項數：17 項 圖式數：11 共 33 頁

(54)名稱

複合銅箔及其製造方法

(57)摘要

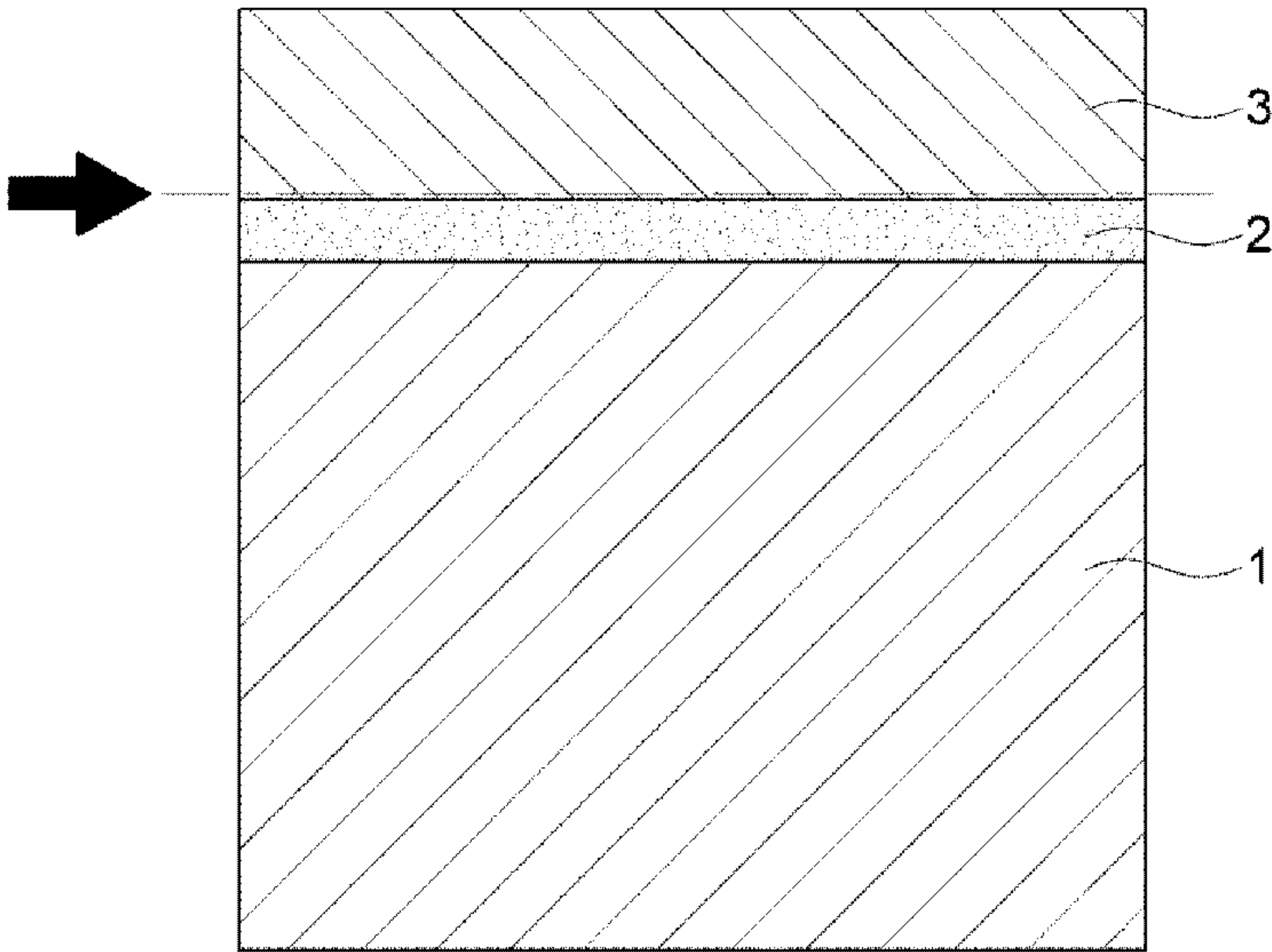
本發明實施例提供一種複合銅箔，依序包括承載層、離型層和超薄銅層，其中離型層包括二元合金或三元合金，包括鎳、鉬和鎢，且形成為非晶層，且超薄銅層能自承載層剝離；以及提供製造複合銅箔的方法。

Embodiments of the present invention provides a composite copper foil comprising a carrier layer, a release layer and an ultra-thin copper layer in this order, wherein the release layer comprises a binary alloy or a ternary alloy comprising nickel, molybdenum and tungsten, and is formed into an amorphous layer, and the ultra-thin copper layer is peelable from the carrier layer; and provides a method of fabricating the composite copper foil.

指定代表圖：

符號簡單說明：

- 1:承載層
- 2:離型層
- 3:超薄銅層



第1圖



I732471

【發明摘要】

【中文發明名稱】 複合銅箔及其製造方法

【英文發明名稱】 COMPOSITE COPPER FOIL AND METHOD
OF FABRICATING THE SAME

【中文】

本發明實施例提供一種複合銅箔，依序包括承載層、離型層和超薄銅層，其中離型層包括二元合金或三元合金，包括鎳、鉬和鎢，且形成為非晶層，且超薄銅層能自承載層剝離；以及提供製造複合銅箔的方法。

【英文】

Embodiments of the present invention provides a composite copper foil comprising a carrier layer, a release layer and an ultra-thin copper layer in this order, wherein the release layer comprises a binary alloy or a ternary alloy comprising nickel, molybdenum and tungsten, and is formed into an amorphous layer, and the ultra-thin copper layer is peelable from the carrier layer; and provides a method of fabricating the composite copper foil.

【指定代表圖】 第（1）圖

【代表圖之符號簡單說明】

1:承載層

2:離型層

3:超薄銅層

【特徵化學式】 無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 複合銅箔及其製造方法

【英文發明名稱】 COMPOSITE COPPER FOIL AND METHOD
OF FABRICATING THE SAME

【技術領域】

【0001】 本發明的實施例係有關於一種複合銅箔及一種複合銅箔的製造方法，特別是有關於包含非晶（amorphous）合金離型層的複合銅箔及一種複合銅箔的製造方法。

【先前技術】

【0002】 近來，隨著電子裝置的微縮化，厚度約5微米或更薄的超薄銅（超薄銅箔）已用作印刷電路板的電子材料。如此的超薄銅非常的薄，因此並不容易使用。為了處理這樣的問題，使用將超薄銅附著至載體（支撐物）的複合銅箔。

【0003】 可經由熱和壓力將樹脂基底層壓合至複合銅箔的超薄銅層上以形成超薄銅箔的疊層，然後剝除承載層。在這種情況下，承載層與超薄銅層之間存在離型層，且可使用離型層以剝除承載層。

【0004】 作為離型層，已使用有機材料（例如苯并三唑）的有機離型層。然而，由於包含在有機離型層中的有機材料本身的耐熱性低，離型層有機材料在隨後的處理製程（例如預浸壓製和精密鑄造）中達到約300℃的高溫時會分解。當有機離型層如上所述

進行分解時，承載層和超薄銅層可能緊密地接觸彼此，亦即，剝離特性可能變弱，或者在更糟的情況下，可能無法輕易地將超薄銅層自承載層剝離。

【0005】近來，在一些情況下離型層包含金屬氧化物。這樣的離型層具有金屬特有的晶界，且晶界在特定的方向上成長，使得在表面上形成細小的不規則處，從而導致缺陷，例如可能產生在超薄銅層中的針孔。

【0006】有鑑於此，在日本專利公開第4612978號中揭露了一種複合銅箔，包含由Cu-Ni-Mo合金組成的離型層。然而，就例如產生於超薄銅層中之針孔的缺陷而言，其仍未令人滿意。

【發明內容】

【0007】 [技術問題]

【0008】本發明實施例的樣態係關於包含承載層、離型層和超薄銅層的複合銅箔，此複合銅箔就連在剝離的製程中也難以產生像是針孔的缺陷。

【0009】本發明實施例的樣態係關於包含複合銅箔的印刷電路板，以及使用印刷電路板的電子裝置。

【0010】此外，本發明實施例的樣態係關於複合銅箔的製造方法，方法包含準備承載層，藉由電鍍使用包含鎳的電解質在承載層上形成離型層；以及藉由電鍍在離型層上形成超薄銅層。

【0011】 [技術方案]

【0012】 本發明之一實施例提供一種複合銅箔，依序包括承載層、離型層和超薄銅層，其中離型層包括三元合金，包括鎳、鋁和鎢，且形成為非晶層，且超薄銅層能自承載層剝離。

【0013】 本發明之另一實施例提供一種印刷電路板，包括複合銅箔，且另一實施例提供使用印刷電路板的電子裝置。

【0014】 此外，另一實施例提供一種複合銅箔的製造方法，此方法包含：準備承載層；藉由電鍍使用包括鎳的電解質在承載層上形成非晶的離型層；以及藉由電鍍在離型層上形成超薄銅層。

【0015】 [有利功效]

【0016】 根據本發明之一或多個實施例，可提供一種複合銅箔，由於熱處理後剝離強度的增加小，且承載層可輕易地自超薄銅層剝離，不會引起加工性和品質的問題。

【圖式簡單說明】

【0017】 第1圖是根據本發明之一實施例，顯示複合銅箔的剖面圖。

【0018】 第2圖是根據本發明之另一實施例，顯示複合銅箔的剖面圖。

【0019】 第3圖是根據示範實施例1，複合銅箔的GIXRD圖表。

【0020】 第4圖是根據示範實施例1，複合銅箔剖面的TEM明場影像（bright field image）。

【0021】 第5圖顯示第4圖之複合銅箔的金屬層的電子束繞射圖案。

【0022】 第6和7圖分別顯示在第4圖之複合銅箔的離型層中靠近金屬層的部分的電子束繞射圖案，以及在第4圖之複合銅箔的離型層中靠近承載層的部分的電子束繞射圖案。

【0023】 第8圖是根據示範實施例1，顯示複合銅箔之離型層的XPS輪廓，而第9圖是根據示範實施例1，顯示離型層之XPS輪廓的一部分。

【0024】 第10和11圖是根據示範實施例1和比較範例1，分別顯示在剝除承載層之後，超薄銅層表面之外觀的照片。

【實施方式】

【0025】 本文中所使用的「複合銅箔」一詞，係指其中具有承載層附著至銅箔層的銅箔，亦即，包含承載層、離型層和銅箔層，且承載層附著至銅箔層的銅箔。

【0026】 本文中所使用的「非晶」一詞，係指當藉由掠角X光繞射（grazing incidence x-ray diffraction，GIXRD）測量時出現寬繞射峰的情況，或當使用穿透式電子顯微鏡（transmission electron microscope，TEM）測量電子束繞射時，在峰處出現暈（halo）圖案的情況。

【0027】 第1圖是根據本發明之一實施例，顯示複合銅箔的剖面圖。

【0028】 複合銅箔依序包含承載層1、離型層2和超薄銅層3。離型層2包含三元合金，包含鎳、鉬和鎢，且形成為非晶層。如第1圖的箭頭所標示，超薄銅層3可自承載層1剝離。

【0029】 根據本發明之一實施例，以下將描述組成複合銅箔的每一層。

【0030】 承載層

【0031】 根據本發明之一實施例，承載層1為支撐超薄銅層3的支撐物。承載層1作為支撐超薄銅層3直至其接合至基底的加強構件或支撐物。

【0032】 作為承載層1，可使用藉由蝕刻以及加入添加物進行平滑處理的電解銅箔的亮面(shiny side, S-side)和粗糙面(matte side, M-side)的任一種。

【0033】 承載層1的粗糙度取決於超薄銅層3與樹脂基底之間附著強度的程度(數值)。舉例而言，當需要高附著強度時，承載層1的粗糙度大一些較佳。反之，當需要形成精細的電路時，承載層1的粗糙度小一些較佳。在本發明之一實施例中，用於承載層1之亮面的粗糙度 R_z 為 $2.5\mu\text{m}$ 或小於 $2.5\mu\text{m}$ 較佳， $1.5\mu\text{m}$ 或小於 $1.5\mu\text{m}$ 更佳。

【0034】 雖然承載層1的厚度並未特別受限，但考慮到成本、製程和特性，承載層1的厚度在 $12\mu\text{m}$ 至 $35\mu\text{m}$ 範圍內較佳。

【0035】 雖然承載層1的材料並未特別受限，但考慮到成本、製程和特性，採用銅箔較佳。

【0036】 離型層

【0037】 當超薄銅層3和承載層1彼此分離時，離型層2為使分離良好地進行的層。可經由離型層2將承載層1輕易且整齊地自超薄銅層3分離。當承載層1自超薄銅層3剝離且移除時，離型層2與承載層1一起自超薄銅層3分離。

【0038】 離型層2包含三元合金，包含鎳、鉬和鎢。

【0039】 此外，較佳的三元合金層具有 $1000\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 至 $3000\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 之範圍的鎳含量、 $300\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 至 $1600\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 之範圍的鉬含量，以及 $5\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 或更多的鎢含量。

【0040】 離型層2形成為非晶層。

【0041】 非晶合金也稱為非晶化(non-crystallizing)合金，指具有像是液體的不規則原子結構的合金。由於離型層2根據本發明之一實施例為非晶態，所以較難達到具有定向在特殊方向上的晶體成長，且離型層2幾乎沒有晶界。此外，由於離型層2為非晶態，且即使從分子單位觀察也幾乎沒有晶體結構，因此與一般的金屬材料相比具有較高的剛性和均勻的表面。亦即，離型層2具有平滑的表面。

【0042】 非晶的離型層2可藉由常規的方法以形成，例如氣相沉積法、濺鍍法和鍍覆法，但使用鍍覆法較佳。特別是使用濕式鍍覆法較佳。

【0043】 在較佳的狀況下，在離型層2之一表面上，包含鎳、鉬和鎢之合金的比例高於此合金之氧化物的比例，且在離型層2之

另一表面上，合金之氧化物的比例高於此合金的比例。在較佳的狀況下，包含鎳、鉬和鎢之合金的比例相對高的表面接觸承載層1，且合金之氧化物的比例相對高的表面接觸超薄銅層3。

【0044】亦即，在較佳的狀況下，在離型層2的兩個表面中，其中一個接觸承載層1的表面上，合金的比例高於合金之氧化物的比例，且在離型層2的兩個表面中，另一個接觸超薄銅層3的表面上，合金之氧化物的比例高於合金的比例。特別是合金之氧化物的比例較佳地自接觸超薄銅層的表面在深度方向上約3nm至約30nm的範圍內大抵上恆定。本文中所使用的「比例大抵上恆定」的描述方式不僅意指比例彼此完全相等，而且包含即使比例略為增加或減少也不能視為顯著改變之範圍內的變化。在本發明之一實施例中，例如當比例相對於平均值增加或減少約15%以內時，包含不能視為顯著改變之範圍內的變化。

【0045】同時，由於離型層2形成為非晶合金層，所以在離型層2上形成的氧化膜也幾乎不會因為晶界而具有細小的凹凸不平處。因此，即使在氧化膜的狀況下，仍可形成平滑且緻密的表面。於是可顯著降低針孔缺陷，且可形成在高溫下具有優良剝離特性的超薄銅箔。

【0046】此外，離型層2的剝離強度在5gf/cm至30gf/cm的範圍內較佳，在10gf/cm至15gf/cm的範圍內更佳。可藉由控制氧化物的比例以控制離型層2接觸超薄銅層3之表面的剝離強度。

【0047】可藉由電解質的組成和電解條件來調整離型層2的厚度，且離型層2的厚度在5nm至50nm的範圍內較佳，在25nm至35nm的範圍內更佳。

【0048】可藉由使用電解質進行沉澱以形成離型層2，電解質例如包含鎳化合物、鉬化合物及/或鎢化合物，且載體作為陰極。特別在這樣的情況下，由於鉬和鎢可能引起誘發的共沉積，因此形成非晶層。

【0049】為了調整電解質中金屬離子的沉澱電壓，可加入錯合物（complex）。

【0050】將電解槽的pH值調整至能在電鍍期間形成非晶合金層的範圍較佳。電解槽的pH值可根據用作合金層之金屬類型而有所不同。舉例而言，在使用鎳、鉬和鎢的合金的情況下，將電解槽的pH值調整在2.5至4.5的範圍較佳。這是因為這樣的設定有利於非晶合金層的形成。當電解槽的pH值低於2.5時，可形成結晶合金層，而當電解槽的pH值高於4.5時，由於在這樣的pH值下難以實施電鍍和沉澱，因此只能得到薄膜。

【0051】可藉由實施一次電鍍以形成離型層2，但可藉由重複多次以形成。若重複多次的電鍍，剝離強度可更穩定。

【0052】超薄銅層

【0053】根據本發明之一實施例，超薄銅層3能自承載層1剝離（即，能從承載層1進行剝除）。

【0054】 超薄銅層3的厚度並未特別受限，但在0.5至10 μm 的範圍較佳，在1至9 μm 的範圍更佳。超薄銅層3的厚度可根據超薄銅層的形成方法而有所不同。然而，無論超薄銅層的形成方法為何，超薄銅層3的厚度在2 μm 至5 μm 的範圍內最佳。

【0055】 超薄銅層3的形成方法並未特別受限，但使用以焦磷酸銅或硫酸銅作為主要成分的電解質較佳。在使用焦磷酸銅作為主要成分的情況下，可形成緻密的鍍銅層，使得針孔減少。在使用硫酸銅作為主要成分的情況下，可進行高速鍍覆，且可有效地形成超薄銅層3。當焦磷酸銅和硫酸銅一起使用時，可有效地形成具有較少針孔且具有期望之厚度的超薄銅層3。

【0056】 金屬層

【0057】 如第2圖所示，本發明之另一實施例提供一種複合銅箔，在超薄銅層3與離型層2之間更包括金屬層4。

【0058】 在本實施例中，可更包含在超薄銅層3與離型層2之間的金屬層4。由於金屬層4對於隨後的雷射鑽孔製程是必須的，因此也可稱為「雷射鑽孔層」。金屬層4也用於將複合銅箔熱壓至絕緣基底上，然後穩定地剝除複合銅箔。金屬層4為鎳合金層較佳。

【0059】 在此，鎳合金的含量在100 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 至1000 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 之範圍內較佳，且在300 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 至700 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 之範圍內更佳。在較佳的情況下，鎳合金層包含磷（P）、硫（S），或者包含磷和硫兩者。當施加熱壓時，金屬層4也用於避免超薄銅層3的銅（Cu）暴露於表面且擴散至離型層2。

【0060】 金屬層的厚度並未特別受限，但在5nm至10nm的範圍內較佳。

【0061】 在較佳的狀況下，離型層和金屬層的厚度比例為2.5：1至7：1，更佳的狀況下為3.5：1至5：1。

【0062】 金屬層4也可形成為非晶層。亦即，在金屬層為鎳-磷層或鎳-硫層的狀況下，可形成非晶層。當金屬層4形成為非晶層時，由於接觸金屬層4的離型層2也為非晶層，可因非晶態的緣故大抵上將平坦化的效果最大化。換言之，由於兩個面對面的層均形成為平坦的非晶層，當移除第2圖之箭頭指示的部分時，非晶的離型層2可輕易地自非晶的金屬層4剝離。

【0063】 粗糙化層

【0064】 可在超薄銅層3的表面上提供粗糙化層。粗糙化層可包含選自於包含銅、砷和其他有機添加物之群組中的至少一金屬。形成粗糙化層以改善超薄銅層3與樹脂層之間的附著性。

【0065】 在超薄銅層3或粗糙化層上，可提供選自於包含耐熱和抗腐蝕層、鉻酸鹽處理層和矽烷耦合處理層之群組中的一或多層。

【0066】 耐熱和抗腐蝕層可包含選自於包含鎳、錫、鈷、鉻、鋅和其他有機添加物或前述之合金的群組中的至少一金屬。

【0067】 在耐熱和抗腐蝕層上，可實施鉻酸鹽處理。此外，最後，可實施矽烷耦合處理。實施矽烷耦合處理以改善附著強度。

【0068】 樹脂層

【0069】 可在超薄銅層3或粗糙化層上提供樹脂層。

【0070】 本發明之一實施例提供一種複合銅箔，更包括層疊在超薄銅層上的樹脂基底。在此，樹脂基底包含聚亞醯胺（polyimide）為主的樹脂、環氧樹脂（epoxy）為主的樹脂、以順丁烯二醯亞胺（maleimide）為主的樹脂、三嗪（triazine）為主的樹脂、聚氧二甲苯（polyphenylene ether）為主的樹脂和聚丁二烯（polybutadiene）為主的樹脂中的至少一種。聚亞醯胺為主的樹脂可例如包含聚亞醯胺、聚醯胺醯亞胺（polyamideimide）和前述的前驅物，例如聚醯胺酸（polyamide acid）。

【0071】 本發明之另一實施例提供包含一種複合銅箔的印刷電路板，以及一種使用此印刷電路板的電子裝置。為了製造印刷電路板，舉例而言，（1）根據本發明之一實施例，藉由層疊複合銅箔的超薄銅層3和樹脂層以形成銅箔基板（copper clad laminate）的方法，以及（2）藉由在超薄銅層3上施加樹脂基底溶液，並將其加熱以形成覆銅樹脂膜的方法。將承載層（支撐物）1從以前述方式形成的銅箔基板或覆銅樹脂膜剝離之後，可蝕刻超薄銅層3以形成電路，藉此獲得印刷電路板。

【0072】 為了在形成印刷電路板時，提高超薄銅箔與預浸樹脂基底之間以及超薄銅箔與鑄模樹脂之間的附著強度，藉由在超薄銅箔的樹脂附著面上進行鍍銅，可析出芯狀或針狀的形狀；及/或如同一般的銅箔表面處理，可依序以鋅或鋅合金、鉻酸鹽和矽烷耦合劑進行表面處理，因此形成耐熱層或抗腐蝕層。

【0073】 製造方法

【0074】 根據本發明之一實施例，複合銅箔的製造方法可包含準備承載層1；使用包含鎳、鉬和鎢的電解質藉由電鍍在承載層1上形成離型層2；以及藉由電鍍在離型層2上形成超薄銅層3。在此，在形成離型層2之後，調整承載層1和離型層2在空氣中的保持時間使得剝離強度在5 gf/cm至30 gf/cm的範圍內較佳，在10 gf/cm至15 gf/cm的範圍內更佳。保持時間特別是在10秒至50秒的範圍內較佳，在30秒至45秒的範圍內更佳，在35秒至40秒的範圍內最佳。

【0075】 在準備承載層1的過程中，對承載層1的表面進行預處理較佳，但並非總是必需。預處理方法並未特別受限，且一般可使用酸清洗、鹼性去油（alkali degreasing）和電解清洗。藉由此預處理，可準備好具有清潔之表面的承載層1。

【0076】 以例如包含鎳、鉬和鎢的電解質對承載層1進行電鍍以形成離型層2。

【0077】 鎳化合物、鉬化合物和鎢化合物可分別用作鎳、鉬和鎢。舉例而言，硫酸鎳六水合物（nickel sulfate hexahydrate）可作為鎳化合物使用；鉬鹽或前述的水合物，例如鉬酸鈉二水合物（sodium molybdate dihydrate），可作為鉬化合物使用；以及鎢鹽或前述的水合物，例如鎢酸鈉二水合物（sodium tungstate dihydrate），可作為鎢化合物。

【0078】 電解質的溶劑只要是常用的溶劑即可，並未特別限定，一般使用水。

【0079】 根據金屬的類型可適當選擇電解槽中使用之金屬的濃度。舉例而言，在形成鎳、鉬和鎢的非晶合金層的情況下，鎳的濃度在9 g/L至13 g/L，鉬的濃度在5 g/L至9 g/L，且鎢的濃度在1至5 g/L較佳。

【0080】 電解質的溫度通常在5°C至70°C的範圍內，且在較佳的情況下，在10°C至50°C的範圍內。電流密度通常在0.2 A/dm²至10 A/dm²的範圍內，且在較佳的情況下，在0.5 A/dm²至5 A/dm²的範圍內。

【0081】 為了非晶的形成，pH值在2.5至4.5的範圍內較佳。

【0082】 在上述的條件下進行鍍覆之後，金屬暴露於空氣中，且藉由其表面的氧化以形成氧化物。

【0083】 此外，在形成離型層2之後，且在形成超薄銅層3之前，可更包含在離型層2上鍍覆金屬。藉由鍍覆以形成的金屬層4為鎳合金層較佳。金屬層4如上所述。根據金屬的類型，可適當選擇電解槽中用於形成金屬層4之金屬的濃度。舉例而言，在形成鎳-磷合金層的狀況下，電解槽中鎳的濃度在3 g/L至7 g/L較佳，且NaH₂PO₂的濃度在4 g/L至8 g/L較佳。pH值在2至5的範圍內較佳，在3至4的範圍內更佳。

【0084】 [示範實施例1]

【0085】 首先，使用銅箔作為承載層並將銅箔進行酸性清洗。然後，使用例如包含鎳（Ni）、鉬（Mo）和鎢（W）的電解質藉由電鍍的實施以在承載層上形成合金離型層。藉由將水加入

50g的硫酸鎳六水合物（nickel(II) sulfate hexahydrate）、20g的鉬酸鈉二水合物和5g的鎢酸鈉二水合物以製備總計1000ml的電解質。將電解質的溫度調至22℃，且將前述的電流密度調至1 A/dm²至2 A/dm²。在電解期間將pH值調至4。

【0086】 在電鍍完成之後，將離型層2暴露於空氣中40秒，其表面氧化以形成氧化物。

【0087】 然後，在離型層2上鍍覆鎳-磷，因此形成雷射鑽孔層。在這樣的例子中，藉由將水加入5g的鎳和6g的NaH₂PO₂以製備總計1000ml的電解質，且在電解期間將pH值調至3.5。

【0088】 藉由電鍍在雷射鑽孔層上形成超薄銅層，因此形成複合銅箔。

【0089】 [比較範例1]

【0090】 以與示範實施例1相同的方法製備複合銅箔，除了以鎳-鉬的結晶材料形成離型層，且在電解期間將pH值調至2以外。

【0091】 [實驗範例1]

【0092】 1. GIXRD測量

【0093】 根據示範實施例1，將複合銅箔薄薄地剝離，因此曝露出離型層（鎳-鉬-鎢（Ni-Mo-W）層）和金屬層（鎳-磷（Ni-P）層）。將兩個表面直接地放置在繞射儀上，測量和採集GIXRD數據，結果顯示在第3圖中。入射角固定在0.7度。

【0094】 第3圖顯示兩個樣品之GIXRD數據的比較，兩個樣品的背景提取原始數據與ICDD/ICSD繞射數據庫之間的最佳匹配

數據。將數據中的弱峰畫在平方根強度標尺(square root intensity scale) 上以作為強調，且同時顯示銅的參考圖案。除了那些對應於銅箔的繞射峰以外，並未觀察到其他的繞射峰。由於形成了屬於非晶鎳-鉬-鎢和鎳-磷層的寬峰，因此沒有出現繞射峰。

【0095】 2. TEM測量

【0096】 使用在200kV下具有1nm之射束直徑的TEM測量示範實施例1的複合銅箔，且前述的影像X2000000顯示於第4圖中。

【0097】 從第4圖可得知形成了超薄銅層3、金屬層4、離型層2和承載層1。

【0098】 第5圖顯示第4圖之複合銅箔的金屬層4的電子束繞射圖案。從第5圖可看出暈(halo)圖案的出現，藉此可確認金屬層為非晶態。

【0099】 第6圖顯示第4圖之複合銅箔的離型層2中靠近金屬層4的部分的電子束繞射圖案。非晶合金的分散圖案顯示在第6圖中。

【0100】 第7圖顯示第4圖之複合銅箔的離型層2中靠近承載層1的部分的電子束繞射圖案。

【0101】 如上所述，在初始沉澱步驟，在銅的影響下磊晶成長使得承載層1上的離型層2結晶化（即在與承載層1的界面上），但也確認離型層2隨著鍍覆的成長而變成非晶化。

【0102】 [實驗範例2]

【0103】 藉由X射線光電子能譜（ x-ray photoelectron spectroscopy，XPS ）使用光點（ spot size ）尺寸400μm在75W的超高真空K-α能譜儀(K-alpha spectrometer)(由Thermo (VG) Scientific製造)，測量示範實施例1之複合銅箔的離型層的表面處和約7nm的深度處在氧化態的鎳分別的比例，結果顯示於以下的表1中。

【0104】 [表1]

	Ni(O) (% 面積)	NiO (% 面積)
表面	81.4	18.6
約 7 nm 的深度	86.3	13.7

【0105】 此外，根據示範實施例1之複合銅箔的深度，測量形成離型層之每一個元素的輪廓，並顯示於以下的表2中，表2以圖表的形式顯示於第8圖中。

【0106】 [表2]

長度 (nm)	C	Cu	Mo	Ni	O
0.00	24.41	1.15	22.32	10.72	41.40
1.56	3.06	0.85	41.05	43.16	11.88
3.12	3.09	0.20	43.67	44.48	8.56
4.68	0.92	0.01	45.10	45.92	8.06
6.25	0.00	0.03	45.77	47.45	6.75
7.81	0.00	0.00	44.60	48.39	7.01
9.37	0.00	0.00	43.34	49.26	7.40
10.93	0.00	0.00	42.28	50.66	7.06
12.49	0.00	0.00	41.77	51.65	6.58
14.06	0.00	0.00	40.62	51.82	7.56
15.62	0.00	0.00	39.85	52.81	7.34
17.18	0.00	0.00	39.05	53.59	7.36
18.74	0.00	0.00	38.35	54.53	7.12
20.30	0.00	0.00	37.43	54.35	8.22

21.86	0.00	0.00	37.33	55.35	7.32
23.42	0.00	0.00	36.52	55.16	8.31
24.98	0.00	0.00	36.39	55.73	7.88
26.54	0.00	0.25	35.72	56.12	7.92
28.10	0.00	1.73	35.46	55.60	7.20
29.67	0.00	6.24	34.39	53.04	6.33
31.23	0.00	14.34	32.06	48.76	4.84
32.79	0.00	24.70	28.98	42.17	4.15
34.35	0.00	35.22	25.97	36.50	2.31
35.91	0.00	44.30	22.87	31.40	1.43
37.47	0.00	51.68	19.99	27.10	1.23
39.03	0.00	58.22	18.15	23.55	0.08
40.59	0.00	63.47	15.53	20.56	0.44
42.15	0.00	67.24	14.18	18.59	0.00
43.71	0.00	71.21	12.49	16.30	0.00
45.27	0.00	73.52	11.61	14.64	0.24
46.83	0.00	76.20	10.43	13.37	0.00
48.39	0.00	78.35	9.41	12.24	0.00
49.95	0.00	79.87	8.95	11.17	0.00
51.51	0.00	81.69	8.06	10.24	0.00
53.07	0.00	82.89	7.40	9.71	0.00

【0107】 *C、Cu、Mo、Ni和O的單位為原子%。

【0108】 *在W的例子中，因為與Mo的峰產生干擾所以無法進行測量。

【0109】 如第8圖所示，在從表面或界面約3nm的深度開始，氧的比例幾乎恆定。直到約30nm的深度處，氧的比例幾乎恆定，之後逐漸降低，以及在約42nm的深度處大抵上沒有氧。

【0110】 第9圖根據示範實施例1之離型層的深度放大XPS的輪廓，特別是到20nm的深度。從第9圖可得知，直至20nm的深度氧的比例都幾乎恆定。

【0111】 [實驗範例3]

【0112】 對示範實施例1的複合銅箔和比較範例1的複合銅箔進行例如剝離強度和主耐熱性（lead heat resistance）的測試，結果顯示於以下的表3中。

【0113】 [表3]

	剝離強度（kgf/cm ² ）	主耐熱性（秒）
示範實施例 1	0.008	300
比較範例 1	0.040	200

【0114】 可得知示範實施例1的複合銅箔與比較範例1的複合銅箔相比在剝離強度和主耐熱性均表現優異。

【0115】 [實驗範例4]

【0116】 在200℃下對示範實施例1的複合銅箔與比較範例1的複合銅箔進行2小時的彈坑試驗（crater test），比較將承載層剝除之後超薄銅層表面的外觀，結果顯示於表4以及第10和11圖中。

【0117】 [表4]

	剝除後超薄銅箔表面的外觀
示範實施例 1 的複合銅箔	良好
比較範例 1 的複合銅箔	條紋記號

【0118】 如表4所示，乾淨地形成示範實施例1之複合銅箔的剝離表面，因此在剝離後顯示超薄銅箔表面的良好表面特性（見第10圖），而比較範例1的複合銅箔顯示轉移至超薄銅箔表面的條紋記號（見第11圖）。因為第11圖中的剝離強度相對較高，而第10圖中的剝離強度相對較低，可假設離型層的殘留物在超薄銅層的表面留下痕跡。

【0119】 應可理解為了說明的目的，在此描述了本發明的各種實施例及搭配圖式。因此，在此揭露的各種實施例並非想要限制本教示之真實範圍和精神。以上描述的各種部件及其他實施例能以任何方式混合和搭配，以產生符合本發明之進一步的實施例。

【符號說明】

【0120】

1:承載層

2:離型層

3:超薄銅層

4:金屬層

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種複合銅箔，依序包括一承載層、一離型層和一超薄銅層，

其中該離型層包括一三元合金，包括鎳、鉬和鎢，且形成為一非晶層，以及

該超薄銅層能自該承載層剝離。

【請求項2】如請求項1之複合銅箔，更包括在該超薄銅層與該離型層之間的一金屬層。

【請求項3】如請求項2之複合銅箔，其中該金屬層係形成為一非晶層。

【請求項4】如請求項1之複合銅箔，其中該離型層的一表面上包括鎳、鉬和鎢的一合金的一原子%比例，高於該合金之一氧化物的原子%比例，且該離型層的另一表面上一合金之一氧化物的一原子%比例，高於該合金的一原子%比例。

【請求項5】如請求項4之複合銅箔，其中該合金之該氧化物的該比例自接觸該超薄銅層之表面在深度方向上於約3nm至約30nm的範圍內大抵上恆定，其中比例大抵上恆定指的是當比例相對於平均值增加或減少約15%以內時，包含不能視為顯著改變之範圍內的變化。

【請求項6】如請求項1之複合銅箔，其中當藉由掠角X光繞射（GIXRD）測量時，該離型層在一繞射峰顯示寬的圖案，或者當藉

第 109106175 號申請專利範圍修正本

由穿透式電子顯微鏡（TEM）測量時，在一電子束繞射圖案顯示暈的圖案。

【請求項7】如請求項2之複合銅箔，其中該離型層和該金屬層的厚度比例為2.5：1至7：1。

【請求項8】如請求項1之複合銅箔，其中該三元合金具有 $1000\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 至 $3000\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 之範圍的鎳含量、 $300\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 至 $1600\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 之範圍的鉬含量，以及 $5\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 或更多的鎢含量。

【請求項9】如請求項2之複合銅箔，其中該金屬層包括鎳和磷；鎳和硫；或鎳、磷和硫。

【請求項10】如請求項9之複合銅箔，其中該金屬層的鎳合金含量在約 $100\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 至約 $1000\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 之範圍內。

【請求項11】如請求項1之複合銅箔，更包括層疊在該超薄銅層上的一樹脂基底。

【請求項12】如請求項11之複合銅箔，其中該樹脂基底包括一或多個聚亞醯胺為主的樹脂、環氧樹脂為主的樹脂、順丁烯二醯亞胺為主的樹脂、三嗪為主的樹脂、聚氧二甲苯為主的樹脂和聚丁二烯為主的樹脂的一或多者。

【請求項13】一種印刷電路板，包括如請求項1之複合銅箔。

【請求項14】一種電子裝置，使用如請求項13之印刷電路板。

【請求項15】一種如請求項1之複合銅箔的製造方法，該方法包括：

準備一承載層；

第 109106175 號申請專利範圍修正本

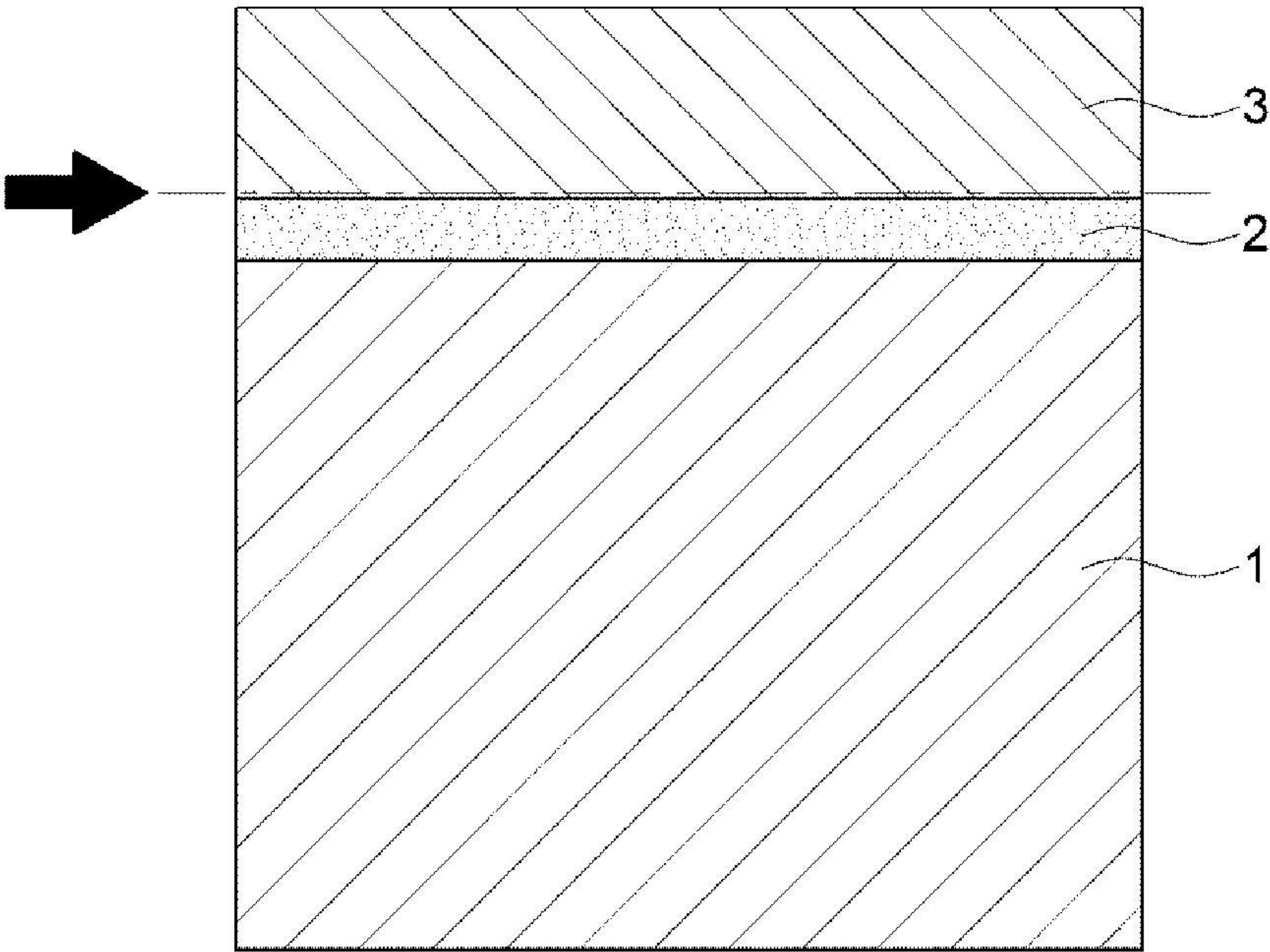
藉由電鍍使用包括鎳、鉬和鎢的電解質在該承載層上形成一離型層；以及

藉由電鍍在該離型層上形成一超薄銅層，其中在電解槽之pH值在約2.5至約4.5的範圍內的情況下形成該超薄銅層。

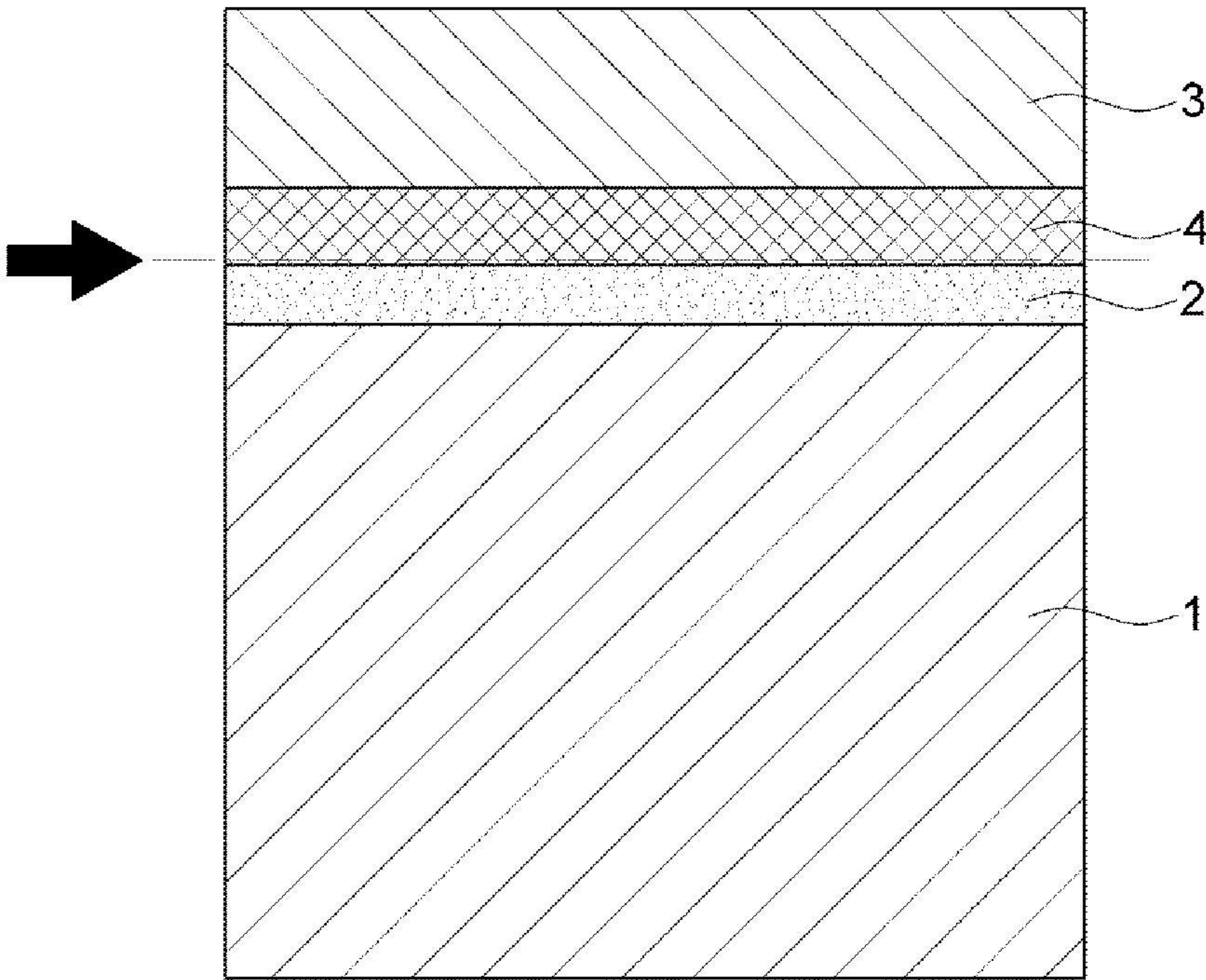
【請求項16】如請求項15之方法，其中在形成該離型層之後，該承載層和該離型層留在空氣（大氣）中10秒至50秒。

【請求項17】如請求項15之方法，更包括在形成該離型層之後，且在形成該超薄銅層之前，在該離型層上鍍覆一金屬。

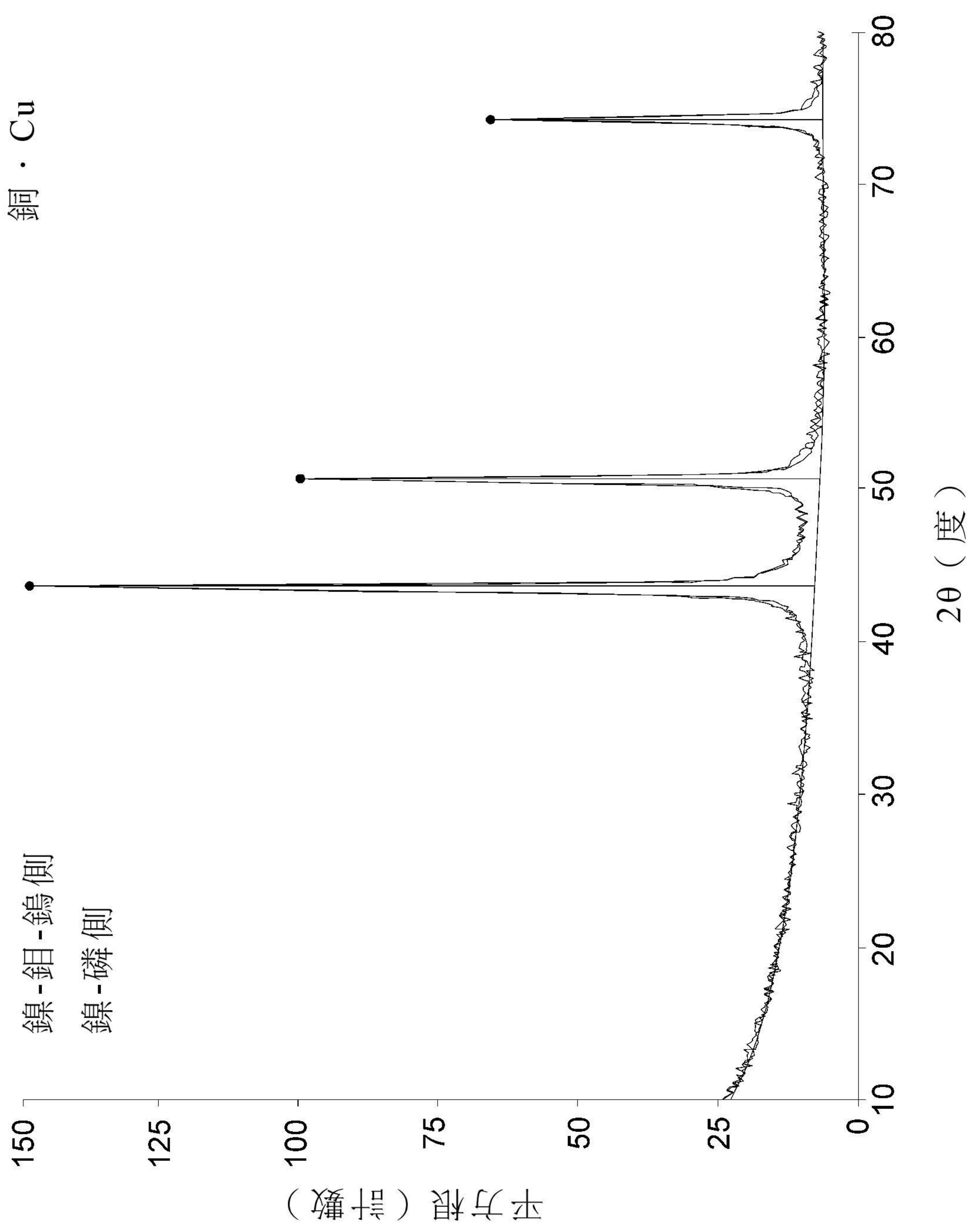
【發明圖式】



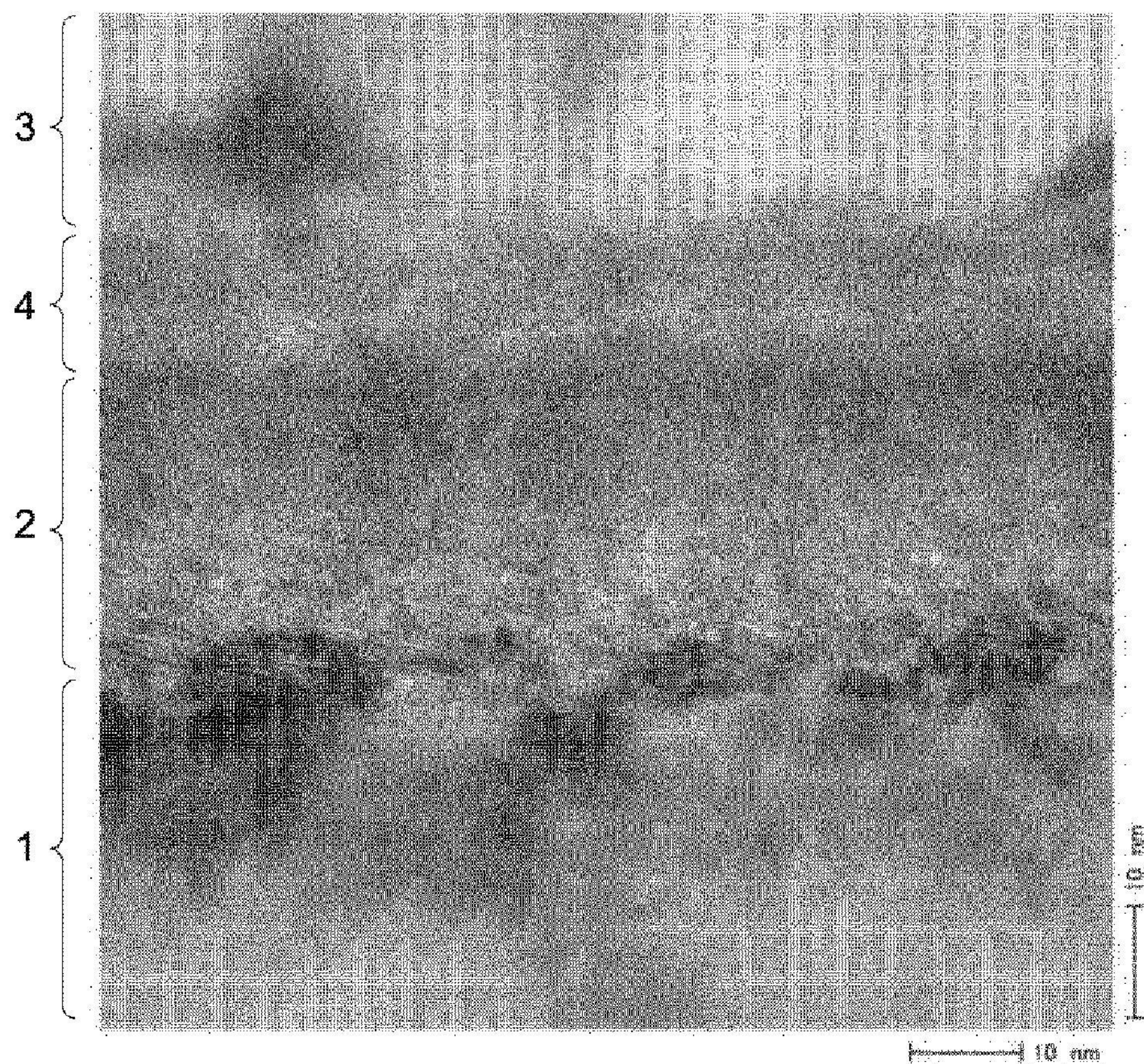
第1圖



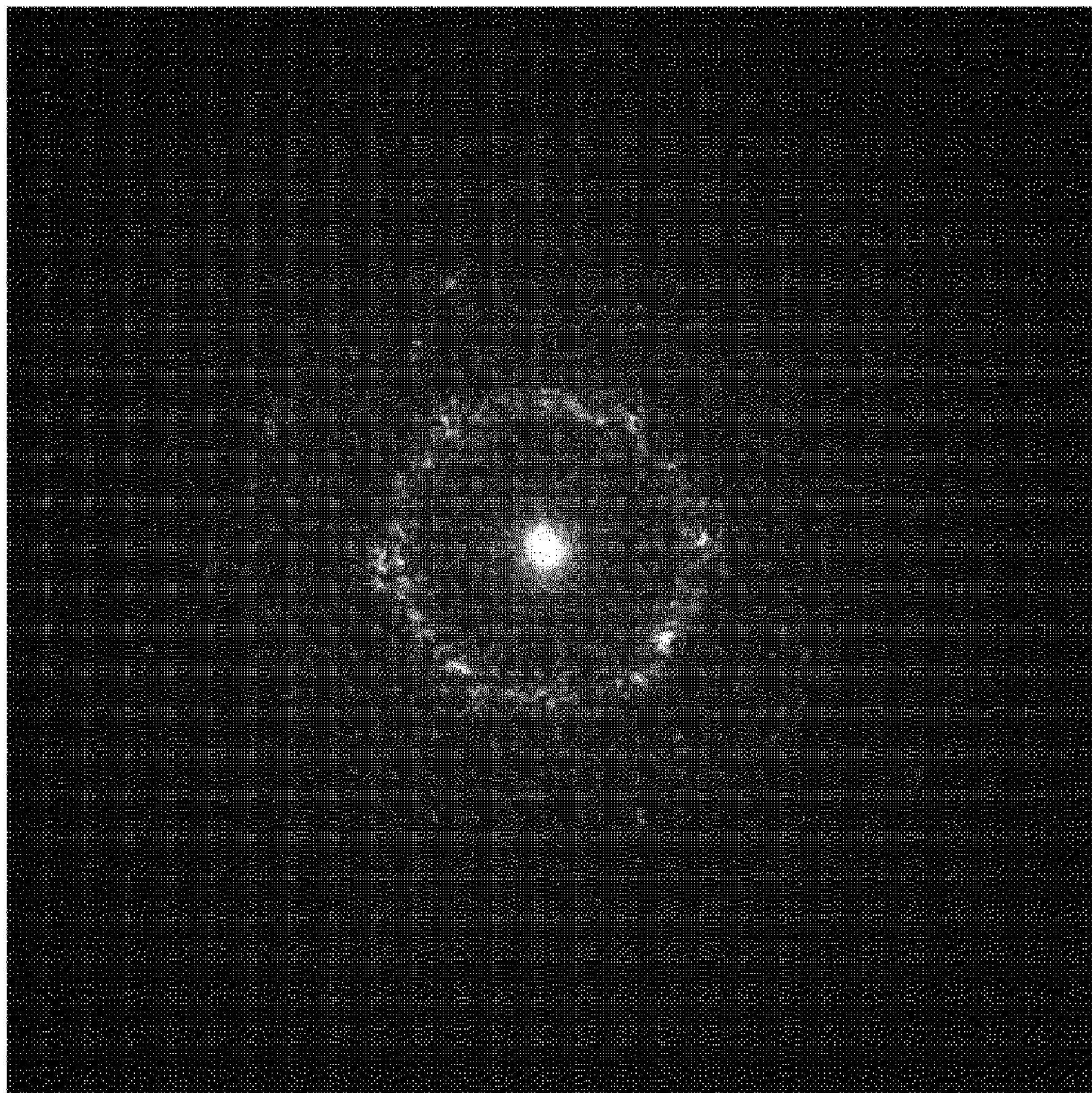
第2圖



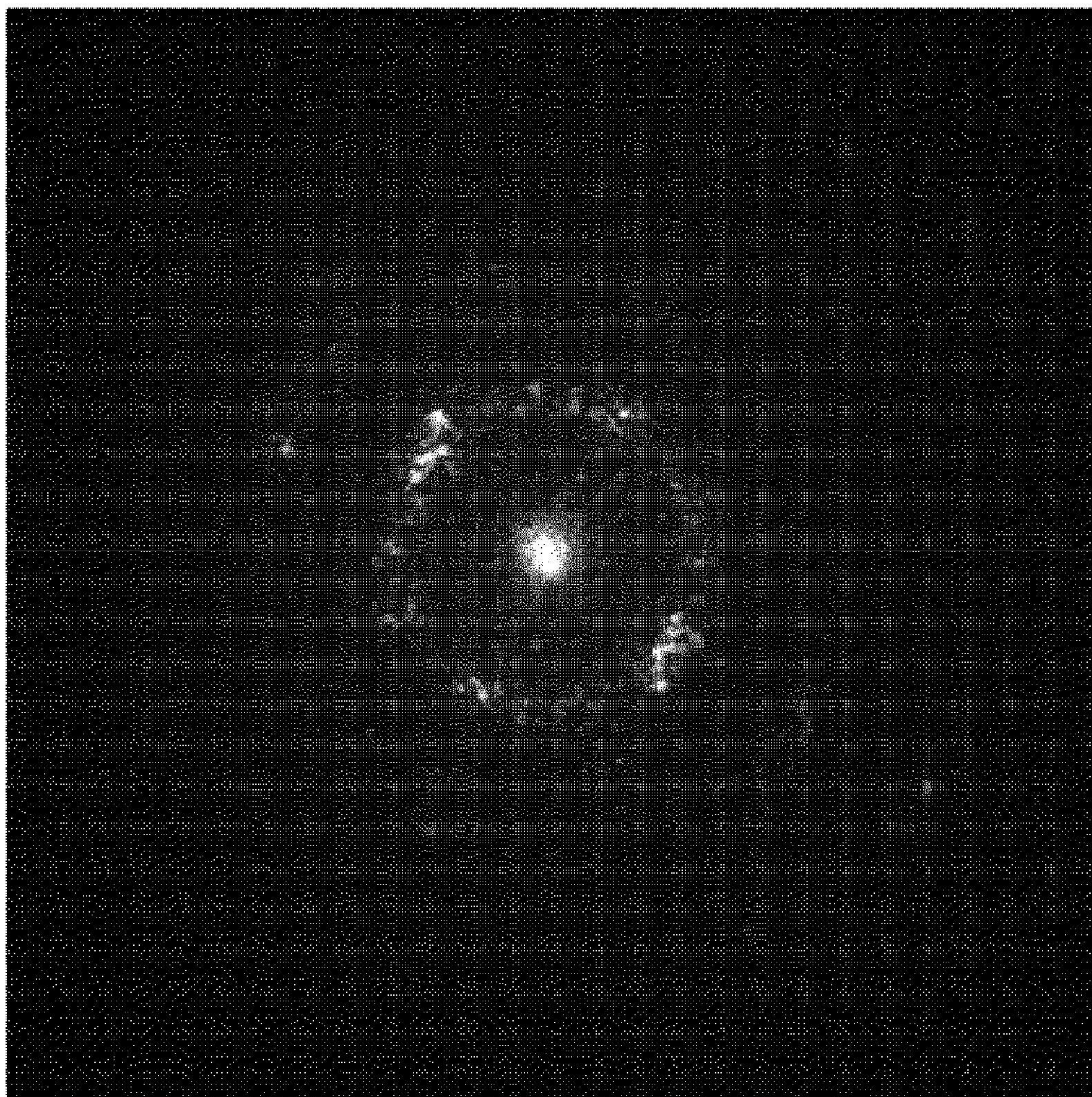
第3圖



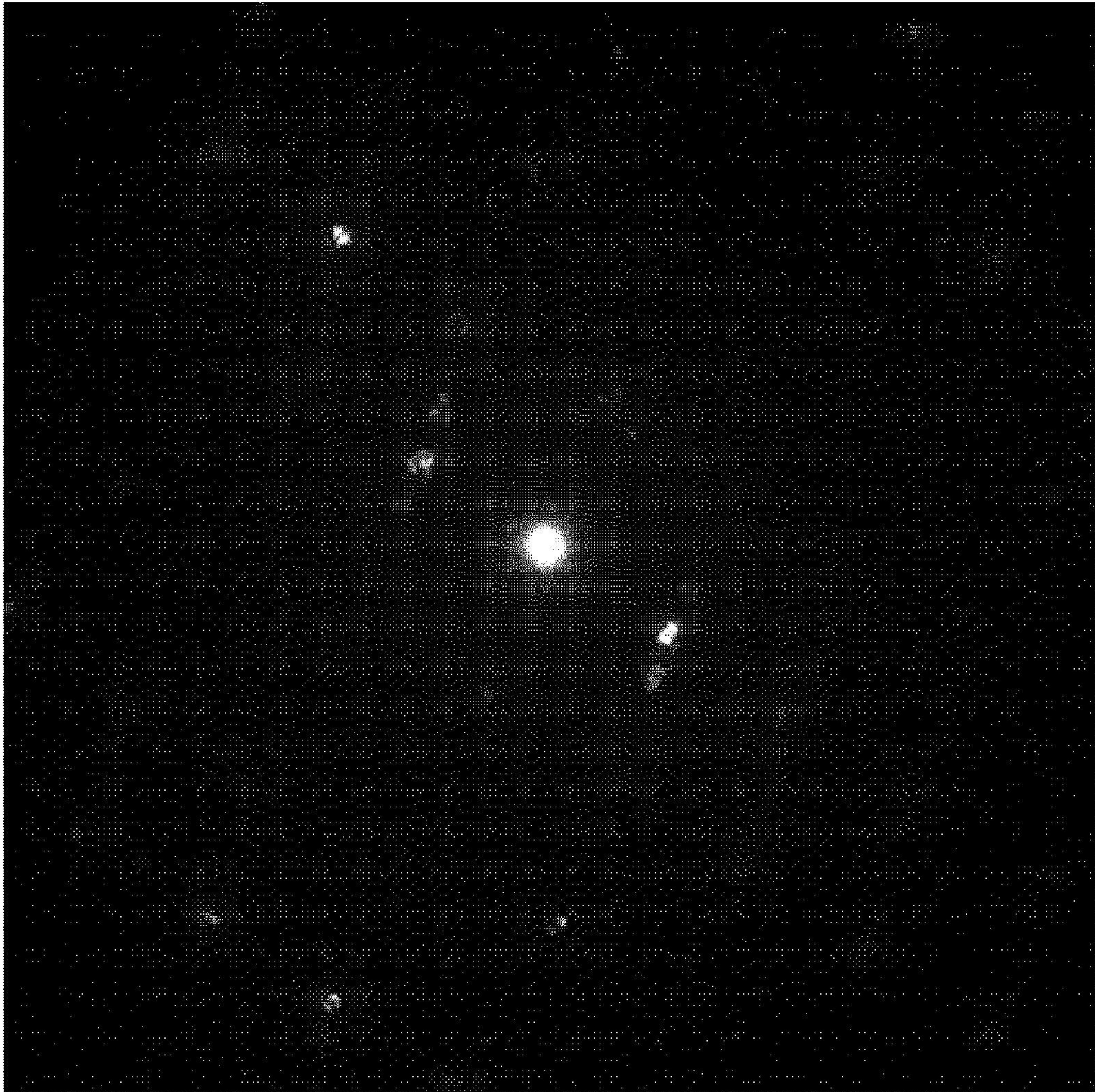
第4圖



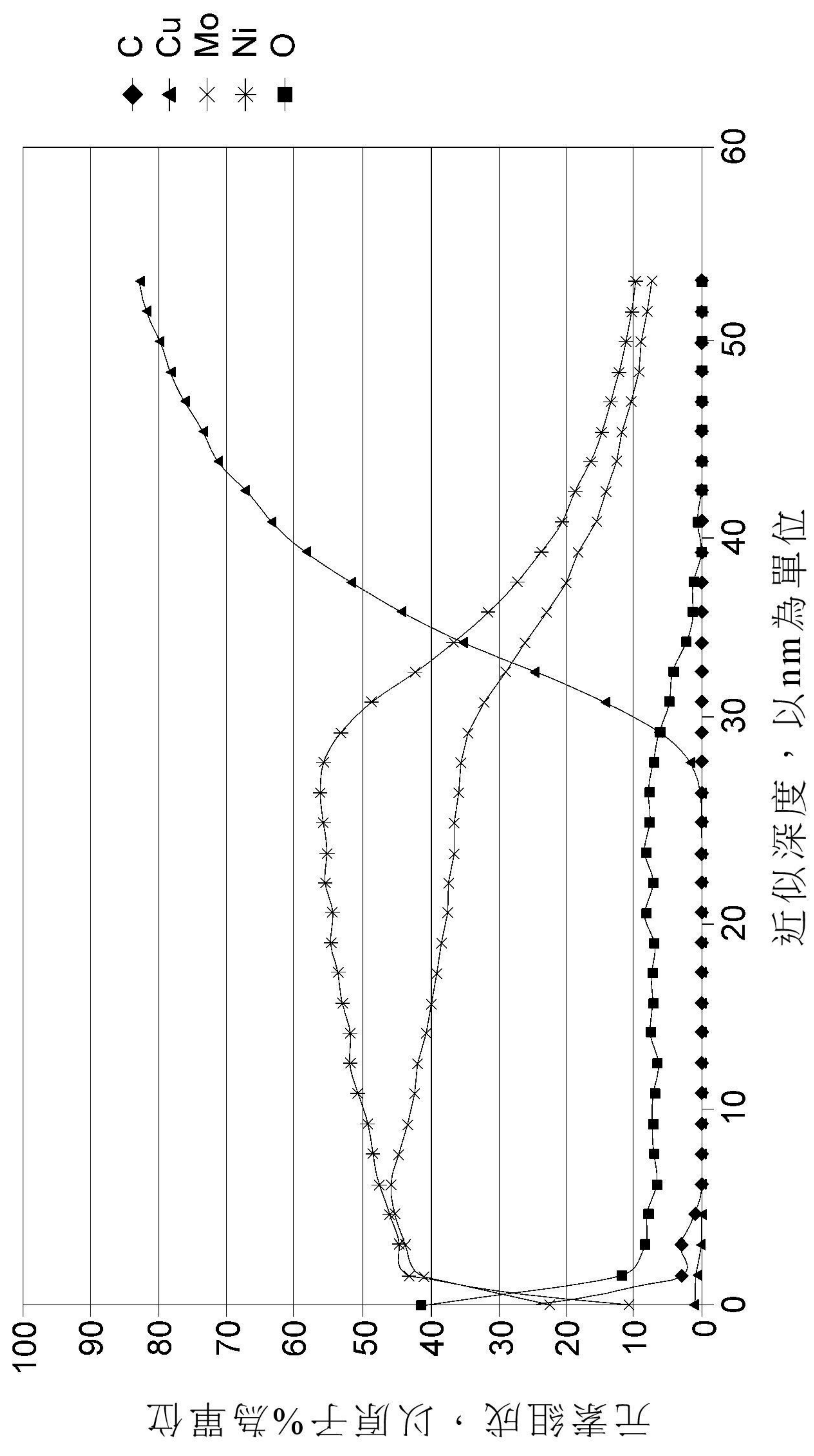
第5圖



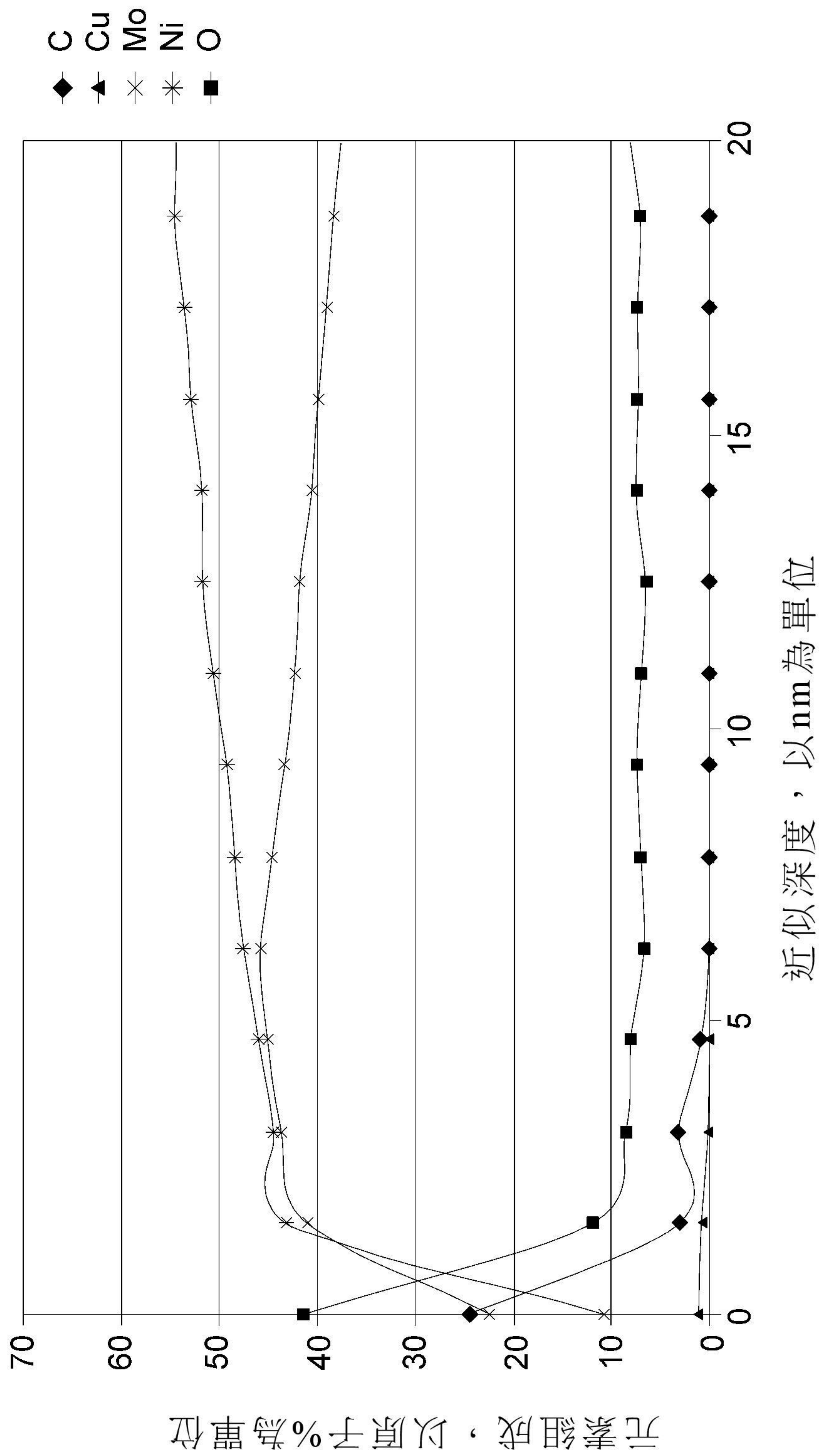
第6圖



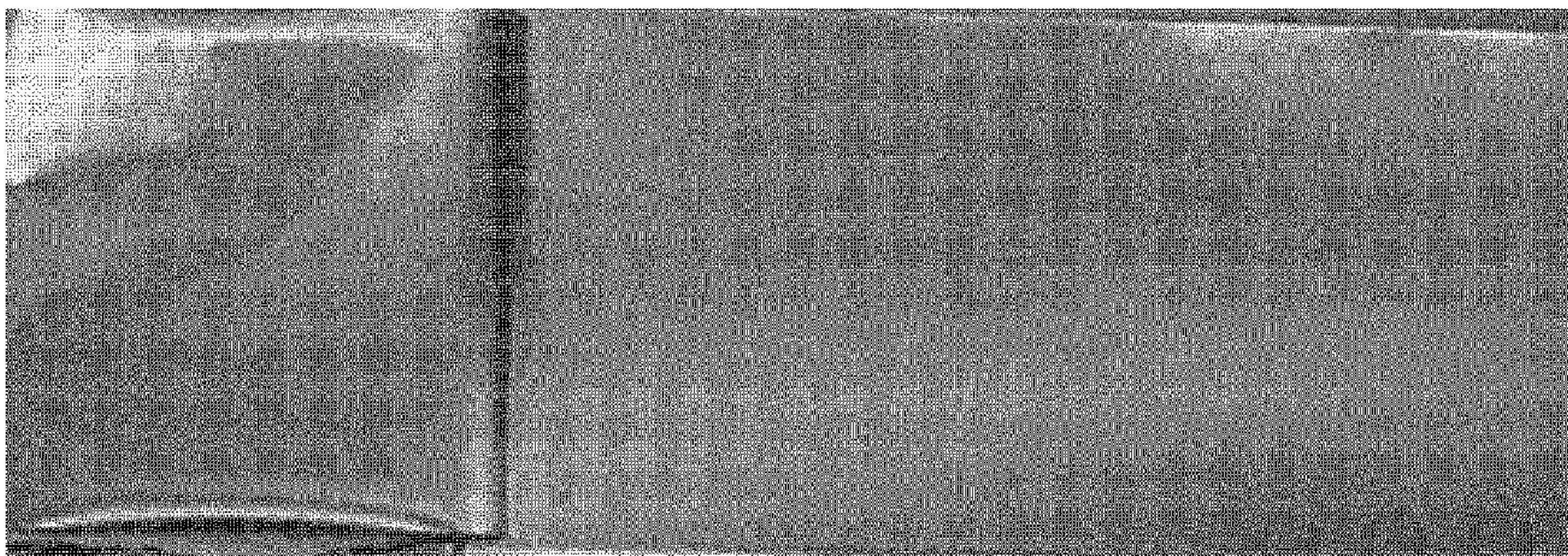
第7圖



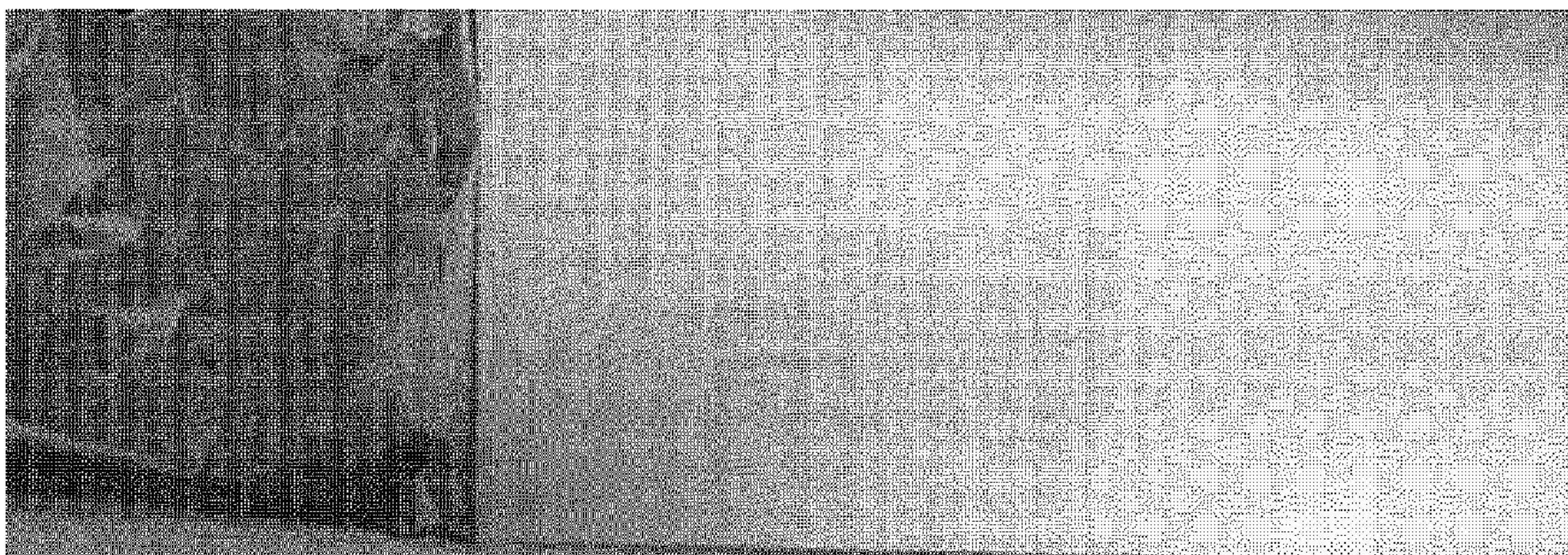
第8圖



第9圖



第10圖



第11圖