



(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 I526302 B

(45)公告日：中華民國 105 (2016) 年 03 月 21 日

(21)申請案號：102135232

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 09 月 27 日

(51)Int. Cl. : B32B15/08 (2006.01)

C22C9/00 (2006.01)

H05K1/09 (2006.01)

(30)優先權：2012/09/28 日本

JP2012-215584

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

日本

(72)發明人：森山晃正 MORIYAMA, TERUMASA (JP)；永浦友太 NAGAURA, TOMOTA (JP)；新井英太 ARAI, HIDETA (JP)；三木敦史 MIKI, ATSUSHI (JP)

(74)代理人：閻啟泰；林景郁

(56)參考文獻：

JP 9-87889A

WO 2011/138876A1

審查人員：林春佳

申請專利範圍項數：38 項 圖式數：6 共 95 頁

(54)名稱

附載體之銅箔及用有附載體之銅箔之覆銅積層板

(57)摘要

一種附表面處理層之銅箔，其特徵在於：於銅箔或銅合金箔上具有藉由實施粗化(treat)處理所形成之粗化處理層、形成於該粗化處理層上之由 Ni-Co 層所構成之耐熱層、及形成於該耐熱層上之由含有 Zn、Ni、Cr 之耐候層及/或防銹層構成之複數個表面處理層，上述表面處理層中之總 Zn 量/(總 Zn 量+總 Ni 量)為 0.02 以上 0.35 以下，上述表面處理層中之總 Ni 量為 $1600\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以下。本發明提供一種附載體之銅箔，其係使用有於銅箔之表面實施粗化處理後於其上形成耐熱層、防銹層後再實施矽烷偶合處理之印刷電路用銅箔的覆銅積層板，並且於形成精細圖案印刷電路後對基板實施酸處理或化學蝕刻時，可提高對因酸滲入銅箔電路與基板樹脂之界面所引起之密接性降低的抑制，耐酸性密接強度優異，且鹼蝕刻性優異。

指定代表圖：

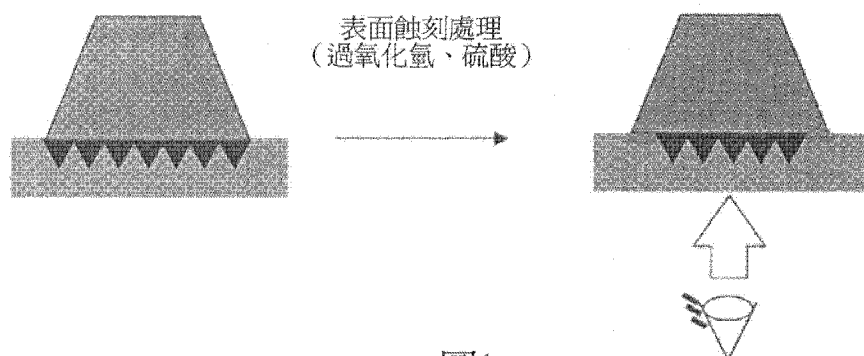


圖1

公告本**發明摘要**

※ 申請案號：102135232

※ 申請日：102.9.27

※IPC 分類：B32B 15/08 (2006.01)
C22C 3/00 (2006.01)
H05K 1/09 (2006.01)**【發明名稱】(中文/英文)**

附載體之銅箔及用有附載體之銅箔之覆銅積層板

【中文】

一種附表面處理層之銅箔，其特徵在於：於銅箔或銅合金箔上具有藉由實施粗化（treat）處理所形成之粗化處理層、形成於該粗化處理層上之由Ni-Co 層所構成之耐熱層、及形成於該耐熱層上之由含有 Zn、Ni、Cr 之耐蝕層及/或防銹層構成之複數個表面處理層，上述表面處理層中之總 Zn 量/（總 Zn 量+總 Ni 量）為 0.02 以上 0.35 以下，上述表面處理層中之總 Ni 量為 $1600 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以下。本發明提供一種附載體之銅箔，其係使用有於銅箔之表面實施粗化處理後於其上形成耐熱層、防銹層後再實施矽烷偶合處理之印刷電路用銅箔的覆銅積層板，並且於形成精細圖案印刷電路後對基板實施酸處理或化學蝕刻時，可提高對因酸滲入銅箔電路與基板樹脂之界面所引起之密接性降低的抑制，耐酸性密接強度優異，且鹼蝕刻性優異。

【英文】

無



【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 1 ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

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)

附載體之銅箔及用有附載體之銅箔之覆銅積層板

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種附載體之銅箔。更詳細而言，本發明係關於一種用作印刷配線板或屏蔽材之材料的附載體之銅箔。

【先前技術】

【0002】 銅及銅合金箔（以下稱作銅箔）對電氣、電子相關產業之發展大有助益，尤其是作為印刷電路材料不可或缺。印刷電路用銅箔通常與合成樹脂板、聚醯亞胺膜等基材經由接著劑或不使用接著劑而於高溫高壓下進行積層接著，或者將聚醯亞胺前驅物塗佈、乾燥、硬化，從而製造覆銅積層板，其後為了形成目標電路，經由抗蝕劑塗佈及曝光步驟而印刷所需之電路後，實施去除無需部分之蝕刻處理。

最後，焊接所需之元件，而形成電子裝置用之各種印刷電路板。關於印刷電路板用銅箔，與樹脂基材接著之面（粗化面）與非接著面（光澤面）不同，分別提出有多種方法。

【0003】 例如，作為對形成於銅箔之粗化面之要求，主要可列舉：1）於保存時不會氧化變色；2）與基材之剝離強度即便於高溫加熱、濕式處理、焊接、化學品處理等後亦充分；3）並無在與基材之積層、蝕刻後產生之所謂積層污點等。

銅箔之粗化處理作為決定銅箔與基材之接著性者，承擔較大之作用。作為該粗化處理，最初係採用電鍍銅之銅粗化處理，但此後提出有各種技

術，爲了改善耐熱剝離強度、耐鹽酸性及耐氧化性，銅-鎳粗化處理作爲一代表性處理方法而逐漸被固定採用。

【0004】 本案申請人已提出銅-鎳粗化處理（參照專利文獻 1），並獲得成果。銅-鎳處理表面呈黑色，尤其是可撓性基板用壓延處理箔係將該銅-鎳處理之黑色視爲商品之象徵。

【0005】 然而，雖然銅-鎳粗化處理之耐熱剝離強度及耐氧化性、以及耐鹽酸性優異，但另一方面，對於近來作爲精細圖案用處理而日漸重要之利用鹼性蝕刻液之蝕刻而言較爲困難，於形成 150 μm 間距電路寬度以下之精細圖案時處理層會成爲蝕刻殘餘。

因此，作爲精細圖案用處理，本案申請人先前開發出 Cu-Co 處理（參照專利文獻 2 及專利文獻 3）及 Cu-Co-Ni 處理（參照專利文獻 4）。

【0006】 雖然該等粗化處理於蝕刻性、鹼蝕刻性及耐鹽酸性方面良好，但重新判明用有丙烯酸系接著劑時之耐熱剝離強度會降低，又，耐氧化性亦非如所期望之程度般充分，並且，色調亦未達到黑色而爲棕色或深棕色。

【0007】 爲了滿足此種要求，本申請人成功開發出如下銅箔處理方法：於銅箔之表面藉由銅-鈷-鎳合金鍍敷進行粗化處理後，形成鈷鍍層或鈷-鎳合金鍍層，藉此，當然作爲印刷電路用銅箔而具備上述之多數一般特性，尤其是具備可媲美 Cu-Ni 處理之上述各特性，並且不會降低用有丙烯酸系接著劑時之耐熱剝離強度，耐氧化性優異，並且表面色調亦爲黑色（參照專利文獻 5）。

【0008】 進而，在電子機器之不斷發展中，對提高銅箔電路基板之耐熱剝離性之要求變得嚴格，因此，本申請人成功開發出如下耐熱性優異之印刷用銅箔處理方法：於銅箔之表面藉由銅-鈷-鎳合金鍍敷進行粗化處理後，形成鈷-鎳合金鍍層，進而形成鋅-鎳合金鍍層（參照專利文獻 6）。該方

法係非常有效之發明，成為現今之銅箔電路材料之主要製品之一。

【0009】 此後，因電子機器之發展而使半導體裝置之小型化、高積體化進一步推進，並使 FPC（Flexible Printed Circuits，可撓性印刷電路）之多層基板技術急速進展。於該 FPC 多層基板之製造步驟中，於覆銅積層板形成精細圖案電路後，作為用以淨化抗蝕劑膜壓接步驟或金屬鍍敷步驟中之銅箔電路基板之預處理，逐漸使用利用含有硫酸與過氧化氫之蝕刻液或使用硫酸水溶液之溶液等而進行之複數次表面蝕刻處理。

【0010】 然而，於上述 FPC 多層板製造步驟中之表面蝕刻處理中，於使用參照專利文獻 6 之於銅箔之表面藉由銅-鈷-鎳合金鍍敷進行粗化處理後形成鈷-鎳合金鍍層、進而形成鋅-鎳合金鍍層之印刷用銅箔的覆銅積層板的精細圖案電路中，會產生表面蝕刻液侵蝕銅箔電路與基板樹脂之界面，導致銅箔電路與基板樹脂之密接性降低，作為 FPC 特性而產生電子電路不良之問題，因此要求解決該問題。

【0011】 本申請人於下述專利文獻 7 中提出有如下技術：於銅箔之表面形成有利用銅-鈷-鎳合金鍍敷之粗化處理層、形成於該粗化處理層上之鈷-鎳合金鍍層及於該鈷-鎳合金鍍層上形成有鋅-鎳合金鍍層的印刷電路用銅箔中，預設鋅-鎳合金鍍層之總量、鎳量、鎳之比率。

【0012】 可知雖然該技術有效，但 Ni 可能不僅於鋅-鎳合金層中含有，而且於粗化處理層、耐熱層、耐候層中均含有 Ni，因此，為了防止表面蝕刻中之電路侵蝕、及獲得可發揮出一般 FPC 特性非常優異之效果的印刷電路用銅箔，必須對粗化處理層、耐熱層、及耐候層整體之總 Ni 量進一步研究。

進而可知，由於 Zn 可能不僅於鋅-鎳合金層中含有，而且於耐候層、防銹層均含有 Zn，因此必須對耐候層、防銹層整體之總 Zn 量、進而對與上述總 Ni 量之比率進行研究。

【0013】 印刷配線板通常係經由如下步驟製造：於銅箔接著絕緣基板而製成覆銅積層板後，藉由蝕刻於銅箔面形成導體圖案。隨著近年來之電子機器之小型化、高性能化需求之增大，搭載零件之高密度安裝化或信號之高頻化不斷發展，而對印刷配線板要求應對導體圖案之微細化（微間距化）或高頻等。

【0014】 爲了應對微間距化，近來要求厚度 $9\ \mu\text{m}$ 以下、進而厚度 $5\ \mu\text{m}$ 以下之銅箔，但此種極薄之銅箔之機械強度較低，於製造印刷配線板時容易破裂或產生褶皺，故而利用有一定厚度之金屬箔作爲載體，於其介隔剝離層而電鍍有極薄銅層之附載體之銅箔問世。附載體之銅箔之一般使用方法係將極薄銅層之表面貼合於絕緣基板並進行熱壓接後，經由剝離層將載體剝離。

【0015】 此處，對於成爲與樹脂之接著面之附載體之銅箔之極薄銅層面，主要要求極薄銅層與樹脂基材之剝離強度充分，並且該剝離強度即便於高溫加熱、濕式處理、焊接、化學品處理等後亦充分地保持。

作爲提高極薄銅層與樹脂基材之間之剝離強度之方法，一般而言具代表性的是於增大了表面之輪廓（凹凸、粗糙度）的極薄銅層上附著有大量粗化粒子之方法。

【0016】 然而，於印刷配線板中，尤其是若於必須形成微細之電路圖案之半導體封裝基板使用此種輪廓（凹凸、粗糙度）較大之極薄銅層，則會於電路蝕刻時殘留不必要之銅粒子，產生電路圖案間之絕緣不良等問題。

【0017】 因此，作爲以半導體封裝基板爲代表之微細電路用途之附載體之銅箔，嘗試使用未對極薄銅層之表面實施粗化處理之附載體之銅箔。此種未實施粗化處理之極薄銅層與樹脂之密接性（剝離強度）有因其較小之輪廓（凹凸、粗度、粗糙度）之影響而與通常之印刷配線板用銅箔相比降低之傾向。（專利文獻 8）

因此，對於附載體之銅箔謀求進一步之改善。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0018】

[專利文獻 1]日本特開昭 52-145769 號公報

[專利文獻 2]日本特公昭 63-2158 號公報

[專利文獻 3]日本特開平 2-292895 號公報

[專利文獻 4]日本特開平 2-292894 號公報

[專利文獻 5]日本特公平 6-54831 號公報

[專利文獻 6]日本特公平 9-87889 號公報

[專利文獻 7]WO2009/041292 公報

[專利文獻 8]WO2004/005588 號

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0019】 本發明係關於一種附載體之銅箔及覆銅積層板，尤其是關於如下之附載體之銅箔，其係於使用在銅箔之表面形成粗化處理後於其上形成耐熱層、耐候層、防銹層後再實施矽烷偶合處理之附載體之銅箔的覆銅積層板，於形成精細圖案印刷電路後對基板實施酸處理或化學蝕刻時，可提高對因酸「滲入」銅箔電路與基板樹脂之界面所引起之密接性降低的抑制，耐酸性密接強度優異，且鹼蝕刻性優異。

在電子機器之不斷發展中，半導體裝置之小型化、高積體化進一步推進，對於該等印刷電路之製造步驟中所實施之處理，要求更加更嚴格。本案發明之課題在於提供一種可滿足該等要求之技術。

[解決課題之技術手段]

【0020】 根據以上內容，本案提供下述發明。

1) 一種附載體之銅箔，其特徵在於：於銅箔或銅合金箔上具有藉由實施粗化 (treat) 處理所形成之粗化處理層、形成於該粗化處理層上之由 Ni-Co 層所構成之耐熱層、及形成於該耐熱層上之具有含有 Zn、Ni、Cr 之耐候層及/或防銹層之表面處理層，上述表面處理層中之總 Zn 量/(總 Zn 量+總 Ni 量) 為 0.02 以上 0.35 以下，上述表面處理層中之總 Ni 量為 $1600 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以下。

2) 如 1) 之附載體之銅箔，其中上述表面處理層中之總 Zn 量/(總 Zn 量+總 Ni 量) 為 0.02 以上 0.23 以下，上述表面處理層中之總 Ni 量為 $1150 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以下。

3) 如 1) 或 2) 之附載體之銅箔，其中上述表面處理層中之總 Ni 量為 $350\sim1350 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ 。

4) 如上述 1) 至 3) 中任一項之附載體之銅箔，其中上述表面處理層中之總 Ni 量為 $450\sim1100 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ 。

5) 如 1) 至 4) 中任一項之附載體之銅箔，其中上述表面處理層中之總 Co 量為 $770\sim3200 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ ，總 Co 量/(總 Zn 量+總 Ni 量) 為 3.4 以下。

6) 如上述 1) 至 5) 中任一項之附載體之銅箔，其中上述表面處理層中之總 Co 量為 $770\sim2500 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ ，總 Co/(總 Zn+總 Ni) 為 3.0 以下。

7) 如上述 1) 至 6) 中任一項之附載體之銅箔，其中上述表面處理層中之總 Cr 量為 $50\sim120 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ 。

【0021】 又，本案提供以下之發明。

8) 如上述 1) 至 7) 中任一項之附載體之銅箔，其中上述粗化處理層之 Ni 為 $50\sim550 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ 。

9) 如上述 1) 至 8) 中任一項之附載體之銅箔，其中上述粗化處理層係由 Co、Cu、Ni 之元素所構成者。

10) 如 1) 至 9) 中任一項之附載體之銅箔，其中上述粗化處理層係由平均粒徑 $0.05 \sim 0.60 \mu\text{m}$ 之微細粒子構成。

11) 如上述 1) 至 10) 中任一項之附載體之銅箔，其中上述粗化處理層係由平均粒徑 $0.05 \sim 0.60 \mu\text{m}$ 之以 Cu、Co、Ni 組成之 3 元系合金之微細粒子所構成。

12) 如 1) 至 11) 中任一項之附載體之銅箔，其中上述粗化處理層係由平均粒徑為 $0.25 \sim 0.45 \mu\text{m}$ 之一次粒子層、及形成於其上之平均粒徑為 $0.05 \sim 0.25 \mu\text{m}$ 之二次粒子層所構成。

13) 如上述 1) 至 12) 中任一項之附載體之銅箔，其中上述粗化處理層係由平均粒徑為 $0.25 \sim 0.45 \mu\text{m}$ 之 Cu 之一次粒子層、及形成於其上之平均粒徑為 $0.05 \sim 0.25 \mu\text{m}$ 之由以 Cu、Co、Ni 組成之 3 元系合金所構成之二次粒子層構成。

【0022】 14) 一種印刷電路用銅箔，其係由上述 1) 至 13) 中任一項之附載體之銅箔的上述極薄銅層構成。

15) 如 1) 至 13) 中任一項之附載體之銅箔，其中於上述表面處理層上具備樹脂層。

16) 一種覆銅積層板，其係將上述 14) 之印刷電路用銅箔積層接著於樹脂基板而成。

17) 一種印刷配線板，其係使用上述 1) 至 13) 中任一項之附載體之銅箔而製造而成。

18) 一種印刷電路板，其係使用上述 1) 至 13) 中任一項之附載體之銅箔而製造而成。

19) 一種覆銅積層板，其係使用上述 1) 至 13) 中任一項之附載體之銅箔而製造而成。

20) 一種印刷配線板之製造方法，其包含如下步驟：

準備上述 1) 至 13) 中任一項之附載體之銅箔與絕緣基板之步驟、
積層上述附載體之銅箔與絕緣基板之步驟、
經過於積層上述附載體之銅箔與絕緣基板後剝離上述附載體之銅箔之
載體之步驟，而形成覆銅積層板，

其後，藉由半加成法、減成法、部分加成法或改良型半加成法中之任一方法而形成電路之步驟。

21) 一種印刷配線板之製造方法，其包含如下步驟：

於上述 1) 至 13) 中任一項之附載體之銅箔之上述極薄銅層側表面形成電路之步驟；

以掩埋上述電路之方式於上述附載體之銅箔之上述極薄銅層側表面形成樹脂層之步驟；

於上述樹脂層上形成電路之步驟；

於上述樹脂層上形成電路後剝離上述載體之步驟；及

於剝離上述載體後去除上述極薄銅層，藉此使形成於上述極薄銅層側表面之上述樹脂層所掩埋之電路露出之步驟。

22) 如 21) 之印刷配線板之製造方法，其中於上述樹脂層上形成電路之步驟係

於上述樹脂層上自極薄銅層側貼合另一附載體之銅箔，使用貼合於上述樹脂層之附載體之銅箔而形成上述電路之步驟。

23) 如 22) 之印刷配線板之製造方法，其中貼合於上述樹脂層上之另一附載體之銅箔係 1) 至 13) 中任一項之附載體之銅箔。

24) 如 21) 至 23) 中任一項之印刷配線板之製造方法，其中於上述樹脂層上形成電路之步驟係藉由半加成法、減成法、部分加成法或改良型半加成法中之任一方法而進行。

25) 如 21) 至 24) 中任一項之印刷配線板之製造方法，其進而包含：

於將載體剝離之前，於附載體之銅箔之載體側表面形成基板之步驟。

[發明之效果]

【0023】 本發明係關於一種印刷電路用銅箔及覆銅積層板用之附載體之銅箔，尤其是關於如下之附載體之銅箔：於使用在依順序積層有載體、中間層、極薄銅層的附載體之銅箔之上述極薄銅層之表面形成粗化處理後，於其上形成耐熱層、耐候層、防銹層後再實施矽烷偶合處理之附載體之銅箔之極薄銅層的覆銅積層板中，於形成精細圖案印刷電路後對基板實施酸處理或化學蝕刻時，可提高因酸「滲入」銅箔電路與基板樹脂之界面所引起之密接性降低之抑制，耐酸性密接強度優異，且鹼蝕刻性優異。

在電子機器之不斷發展中，半導體裝置之小型化、高積體化進一步推進，對於該等印刷電路之製造步驟中所實施之處理，要求更加嚴格。本案發明係滿足該等要求之優異技術。

【圖式簡單說明】

【0024】

圖 1 係表示於使用過氧化氫與硫酸之溶液進行表面蝕刻之情形時蝕刻液自銅箔電路周邊進行侵蝕之情形時之狀態的說明圖。

圖 2 係表示對於形成精細圖案印刷電路後對基板進行表面蝕刻（利用過氧化氫與硫酸之溶液）之情形時蝕刻液「滲入」銅箔電路與基板樹脂之界面之情況進行觀察之結果的圖（照片）。上方之圖（照片）係無「滲入」之情形，下方之圖（照片）係有「滲入」之情形。

圖 3 係對如下內容進行說明之說明圖：針對具有表面形成有粗化處理層之極薄銅層之附載體之銅箔（A），於極薄銅層之粗化處理層上塗佈抗蝕劑並進行曝光、顯影而將抗蝕劑蝕刻成規定之形狀（B），於形成電路用之鍍敷後去除抗蝕劑，藉此形成規定形狀之電路鍍敷（C）。

圖 4 係對如下內容進行說明之說明圖：以覆蓋電路鍍敷之方式於極薄銅層上設置埋入樹脂而積層樹脂層，繼而，自極薄銅層側接著另一附載體之銅箔（第 2 層）（D），自第 2 層之附載體之銅箔剝離載體（E），於樹脂層之規定位置雷射開孔而使電路鍍敷露出，形成盲孔（F）。

圖 5 係對如下內容進行說明之說明圖：於盲孔中埋入銅而形成通孔填充物（G），於通孔填充物上形成電路鍍敷（H），自第 1 層之附載體之銅箔剝離載體（I）。

圖 6 係對如下內容進行說明之說明圖：藉由快速蝕刻去除兩表面之極薄銅層而使樹脂層內之電路鍍敷之表面露出（J），於樹脂層內之電路鍍敷上形成凸塊並於該凸塊上形成銅柱（K），而製作用有本發明之附載體之銅箔之印刷配線板。

【實施方式】

【0025】 本案發明之主要目的在於：防止於 FPC 多層基板之製造步驟中之預處理步驟中在進行表面蝕刻時所產生之電路侵蝕。

本案發明之附載體之銅箔係於銅箔或銅合金箔上具有藉由實施粗化（treat）處理所形成之粗化處理層、形成於該粗化處理層上之由 Ni-Co 層所構成之耐熱層、及形成於該耐熱層上之由含有 Zn、Ni、Cr 之耐候層及/或防銹層所構成之複數個表面處理層。並且，將上述表面處理層中之總 Zn 量/（總 Zn 量+總 Ni 量）設為 0.02 以上 0.35 以下。

【0026】 其係可有效地防止表面蝕刻時所產生之「滲入」之主要條件。Zn 係銅箔之表面處理層中之耐候層、防銹層之構成成分，Ni 係粗化處理層、耐熱層、耐候層之構成成分，Zn 與 Ni 係作為銅箔之表面處理層之構成成分之重要成分。

然而，雖然 Zn 係對耐候性有效之成分，但其對精細圖案電路形成步驟

中之耐化學品特性而言欠佳之成分，於電路形成之蝕刻中易產生「滲入」。

另一方面，雖然 Ni 係對「滲入」有效之成分，但若過多則使蝕刻性降低，不適合作為印刷電路用。

【0027】 因此，本發明即發現 Zn 與 Ni 之平衡性較為重要。即，表面處理層中之總 Zn 量/（總 Zn 量+總 Ni 量）為 0.02 以上 0.35 以下。於較佳之實施態樣中，表面處理層中之總 Zn 量/（總 Zn 量+總 Ni 量）可設為 0.02 以上 0.23 以下，可進而較佳為設為 0.04 以且 0.23 以下。

於未達 0.02 之情形時，存在 Zn 過少之情況與 Ni 過多之情況，Zn 過少之情況中，耐候性變差，Ni 過多之情況中蝕刻性成為問題，任一情況均欠佳。另一方面，於超過 0.35 之情形時，由於易使耐酸性較差，故而蝕刻時易產生「滲入」而欠佳。

【0028】 再者，作為上述總 Zn 量之定義，係「銅箔上之粗化處理層、耐熱層、耐候層、防銹層中所包含之 Zn 之總量」。於粗化處理層、耐熱層中不包含 Zn 之情形時，總 Zn 量成為耐候層、防銹層之 2 層中所包含之 Zn 量之合計。再者，於中間層包含 Zn 之情形時，自載體剝離極薄銅層。其後，利用樹脂等將粗化處理層側之極薄銅層之表面遮蔽後，對極薄銅層之中間層側之表面進行酸洗，去除極薄銅層之中間層側之表面所包含之 Zn。其後，只要對上述極薄銅層測定 Zn 量即可。再者，極薄銅層之中間層側之表面之酸洗可利用以硝酸：水=1：2（體積）之比率加以混合而成之硝酸水溶液進行。

【0029】 同樣地，作為總 Ni 量之定義，係「銅箔（附載體之銅箔之極薄銅層）上之粗化處理層、耐熱層、耐候層、防銹層中所包含之 Ni 量」。於防銹層不包含 Ni 之情形時，總 Ni 量成為粗化處理層、耐熱層、耐候層之 Ni 量之合計。再者，於中間層包含 Ni 之情形時，自載體剝離極薄銅層。其後，利用樹脂等將粗化處理層側之極薄銅層之表面遮蔽後，對極薄銅層之

中間層側之表面進行酸洗，去除極薄銅層之中間層側之表面所包含之 Ni。其後，只要對上述極薄銅層測定 Ni 量即可。再者，極薄銅層之中間層側之表面之酸洗可利用以硝酸：水=1：2（體積）之比率加以混合而成之硝酸水溶液進行。

再者，粗化處理階段之 Ni 附著量之定義係「銅箔（附載體之銅箔之極薄銅層）上之粗化處理層中所包含之 Ni 量」。粗化處理階段之 Ni 附著量可藉由如下方式測定：在與各實施例、各比較例相同之條件製造附載體之銅箔後，與各實施例、各比較例相同之條件僅設置粗化處理層，其後，採集試樣，利用與總 Ni 量相同之方式測定 Ni 附著量。

【0030】 同樣地，作為總 Co 量之定義，係「銅箔（附載體之銅箔之極薄銅層）上之粗化處理層、耐熱層、耐候層、防銹層中所包含之 Co 量」。於防銹層不包含 Co 之情形時，總 Co 量成為粗化處理層、耐熱層、耐候層之 Co 量之合計。再者，於中間層包含 Co 之情形時，自載體剝離極薄銅層。其後，利用樹脂等將粗化處理層側之極薄銅層之表面遮蔽後，對極薄銅層之中間層側之表面進行酸洗，去除極薄銅層之中間層側之表面所包含之 Co。其後，只要對上述極薄銅層測定 Co 量即可。再者，極薄銅層之中間層側之表面之酸洗可利用以硝酸：水=1：2（體積）之比率加以混合而成之硝酸水溶液進行。

【0031】 同樣地，作為總 Cr 量之定義，係「銅箔（附載體之銅箔之極薄銅層）上之粗化處理層、耐熱層、耐候層、防銹層中所包含之 Cr 量」。通常，於耐熱層、耐候層不包含 Cr 之情形時，總 Cr 量成為粗化處理層、防銹層之 Cr 量之合計。再者，於中間層包含 Cr 之情形時，自載體剝離極薄銅層。其後，利用樹脂等將粗化處理層側之極薄銅層之表面遮蔽後，對極薄銅層之中間層側之表面進行酸洗，去除極薄銅層之中間層側之表面所包含之 Cr。其後，只要對上述極薄銅層測定 Cr 量即可。再者，極薄銅層之中間

層側之表面之酸洗可利用以硝酸：水=1：2（體積）之比率加以混合而成之硝酸水溶液進行。

【0032】 於本發明中，上述總 Ni 量、總 Co 量係藉由利用以硝酸：水=1：2（體積）之比率加以混合而成之硝酸水溶液將試樣溶解，藉由原子吸光分析進行測定，上述總 Cr 量及總 Zn 量係藉由利用以鹽酸：水=1：4（體積）之比率加以混合而成之鹽酸水溶液將試樣煮沸溶解，藉由原子吸光法進行定量分析而測定。再者，粗化處理階段之 Ni 附著量、總 Ni 量、總 Co 量、總 Cr 量及總 Zn 量係以各試樣之每單位面積（ dm^2 ）之 Ni、Co、Cr、Zn 之附著質量（ μg ）表示。

【0033】 所謂上述「滲入」係指圖 1 中所示，於使用過氧化氫與硫酸之溶液進行表面蝕刻之情形、或者使用由氯化銅溶液、氯化鐵溶液等所構成之蝕刻液進行電路形成之蝕刻之情形時，蝕刻液滲入銅箔與樹脂之界面之現象。

圖 1 之左側係表示樹脂層與附表面處理層之銅箔之電路面密接之狀態（▼部）的概念圖。圖 1 之右側係表示電路之兩邊緣處產生滲入而密接略微減少之狀態（▼部）的概念圖。

【0034】 又，圖 2 表示對於形成精細圖案印刷電路後對基板進行軟蝕刻（利用過氧化氫與硫酸之溶液）之情形時酸於銅箔電路與基板樹脂之界面之「滲入」進行觀察之結果的圖（照片）。上方之圖（照片）係直線形之電路之邊緣部無滲入之情形，下方之圖（照片）係有「滲入」之情形。可觀察到直線形之電路之邊緣部產生混亂。

【0035】 Ni 如上述般係表面處理層之粗化處理層、耐熱層、耐候層、防銹層中所包含之成分，於極薄銅層之表面處理層中極重要之成分。並且，其係對作為本發明所欲解決之課題之「滲入」有效之成分。

因此，關於本案發明之附載體之銅箔，上述表面處理層中之總 Ni 量為

1600 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以下，較佳為 1150 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以下。又，理想為將上述表面處理層中之總 Ni 量設為 350~1350 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ ，更理想為設為 450~1100 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 。

【0036】 又，粗化處理層所包含之 Ni 存在如下情形：由於必需使經表面處理之銅箔之表面呈現黑色，故而必需含有 50 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以上之 Ni。

進而，由於 Ni 亦包含於耐熱層、耐候層，故而作為總 Ni 量，存在必需為 350 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以上之情形，進而存在必需為 450 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以上之情形。但是，若總 Ni 量超過 1350 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 或 1100 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ ，則存在產生鹼蝕刻性之降低或於電路蝕刻時粗化粒子殘存於基板樹脂表面之問題之情形，故而可認為存在 Ni 量理想為 1350 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以下之情形，存在更理想為 1100 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以下之情形。

【0037】 進而，Co 係作為銅箔之表面處理層所使用之成分，有助於耐熱性而為重要之成分，所使用之量亦多於其他成分。然而，其係對「滲入」而言欠佳之成分。因此，本案發明之附表面處理層之銅箔存在理想為將上述表面處理層中之總 Co 量設為 770~3200 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 之情形。於較佳之實施態樣中，可將上述表面處理層中之總 Co 量設為 770~2500 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ ，可更佳為設為 940~2500 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 。

【0038】 另一方面，若未達 770 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ ，則存在無法獲得足夠之耐熱性之情形，若超過 3200 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ ，則存在明顯產生「滲入」之情形，若超過 2500 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ ，則存在產生「滲入」之情形，故而設為上述數值範圍。又，為了提高耐熱性，尤佳為將上述表面處理層中之總 Co 量設為 940 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以上。又，較佳為總 Co 量/(總 Zn 量+總 Ni 量)為 3.0 以下。其原因在於：即便總 Co 量在上述範圍內，而於總 Co 量相對於作為其他主成分之總 Zn 量與總 Ni 量之合計而較多之情形時，亦存在「滲入」變差之傾向之情形。

【0039】 又，本案發明之附表面處理層之銅箔理想為將上述表面處理層中之總 Cr 量設為 50~120 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 。該範圍之總 Cr 量同樣地具有抑制滲

入量之效果。

【0040】 又，本案發明之附表面處理層之銅箔之粗化處理層之 Ni 有效為 $50 \sim 550 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ 。

又，針對於上述粗化處理層，有效為由 Co、Cu、Ni 之元素所構成之粗化處理層。較佳為將上述粗化處理層設為平均粒徑 $0.05 \sim 0.60 \mu\text{m}$ 之微細粒子，亦可設為平均粒徑 $0.05 \sim 0.60 \mu\text{m}$ 之由 Cu、Co、Ni 組成之 3 元系合金之微細粒子之聚集體。上述平均粒徑 $0.05 \sim 0.60 \mu\text{m}$ 之微細粒子可藉由鍍敷包含銅之合金之燒鍍（粗化鍍敷處理）而形成。

針對於上述粗化處理層，較佳為設為平均粒徑為 $0.25 \sim 0.45 \mu\text{m}$ 之一次粒子層、及形成於其上之平均粒徑為 $0.05 \sim 0.25 \mu\text{m}$ 之二次粒子層。又，針對於上述粗化處理層，可設為平均粒徑為 $0.25 \sim 0.45 \mu\text{m}$ 之 Cu 之一次粒子層、及形成於其上之平均粒徑為 $0.05 \sim 0.25 \mu\text{m}$ 之由以 Cu、Co、Ni 組成之 3 元系合金所構成之二次粒子層。上述一次粒子層較佳為鍍銅之燒鍍（粗化鍍敷處理）。又，上述二次粒子層可藉由鍍敷包含銅之合金之燒鍍（粗化鍍敷處理）而形成。

【0041】 作為形成粗化處理層、由 Ni-Co 層所構成之耐熱層、含有 Zn、Ni、Cr 之耐候層及/或防銹層之條件，可使用下述電解鍍敷之條件而形成。

【0042】 （粗化處理之條件）

於實施平均粒徑 $0.05 \sim 0.60 \mu\text{m}$ 之由 Cu、Co、Ni 組成之 3 元系合金之微細粗化粒子聚集體的粗化處理之情形

液體組成：Cu $10 \sim 20 \text{ g}/\text{升}$ 、Co $1 \sim 10 \text{ g}/\text{升}$ 、Ni $1 \sim 15 \text{ g}/\text{升}$

pH 值： $1 \sim 4$

溫度： $30 \sim 50^\circ\text{C}$

電流密度 (D_k)： $20 \sim 50 \text{ A}/\text{dm}^2$

時間：1～5 秒

【0043】 於實施由平均粒徑為 $0.25 \sim 0.45 \mu\text{m}$ 之 Cu 之一次粒子層、及形成於其上之平均粒徑為 $0.05 \sim 0.25 \mu\text{m}$ 之由以 Cu、Co、Ni 組成之 3 元系合金所構成之二次粒子層所構成的粗化處理之情形

【0044】 (A) Cu 之一次粒子層形成

液體組成：Cu 10～20 g/升、硫酸 50～100 g/升

pH 值：1～3

溫度：25～50℃

電流密度 (D_k)：1～60 A/dm²

時間：1～5 秒

【0045】 (B) 由以 Cu、Co、Ni 組成之 3 元系合金所構成之二次粒子層之形成

液體組成：Cu 10～20 g/升、Co 1～15 g/升、Ni 1～15 g/升

pH 值：1～3

溫度：30～50℃

電流密度 (D_k)：10～50 A/dm²

時間：1～5 秒

【0046】 又，亦可於上述一次粒子形成前於銅箔與一次粒子之間實施金屬層鍍敷。作為金屬鍍層，認為具代表性的是銅鍍層、銅合金鍍層。於實施銅鍍層之情形時，可列舉如下方法：於僅使用以硫酸銅與硫酸作為主成分之硫酸銅水溶液之情形時，或者使用組合有硫酸、具有巰基之有機硫化合物、聚乙二醇等界面活性劑、進而組合有氯化物離子之硫酸銅水溶液，並藉由電鍍而形成銅鍍層。

【0047】 (形成耐熱層之條件)

液體組成：Co 1～20 g/升、Ni 1～20 g/升

pH 值：1~4

溫度：30~60°C

電流密度 (D_k)：1~20 A/dm²

時間：1~5 秒

【0048】（形成耐候層及防銹層之條件 1）

液體組成：Ni 1~30 g/升、Zn 1~30 g/升

pH 值：2~5

溫度：30~50°C

電流密度 (D_k)：1~3 A/dm²

時間：1~5 秒

【0049】（形成耐候層及防銹層之條件 2）

液體組成：K₂Cr₂O₇：1~10 g/升、Zn：0~10 g/升

pH 值：2~5

溫度：30~50°C

電流密度 (D_k)：0.01~5 A/dm²

時間：0.01~5 秒

【0050】 可將鍍敷電流密度設為 0 A/dm²，實施浸漬鉻酸鹽處理。

【0051】（矽烷偶合處理）

於防銹層上之至少粗化面實施塗佈矽烷偶合劑之矽烷偶合處理。

作為該矽烷偶合劑，可列舉：烯烴系矽烷、環氧系矽烷、丙烯酸系矽烷、胺基系矽烷、巰基系矽烷，可將該等適宜選擇而使用。

【0052】 又，於矽烷偶合處理所使用之矽烷偶合劑中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，於矽烷偶合劑中，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 -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 -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。

【0053】 上述矽烷偶合處理層亦可使用環氧系矽烷、胺基系矽烷、甲基丙烯酸醯氧基系矽烷、巰基系矽烷等矽烷偶合劑等形成。再者，此種矽烷偶合劑亦可混合 2 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所形成者。

【0054】 此處所述之胺基系矽烷偶合劑，亦可為選自由下述者所構成之群中者：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。

【0055】 矽烷偶合處理層理想為設在以矽原子換算計為 $0.05 \text{ mg/m}^2 \sim 200 \text{ mg/m}^2$ 、較佳為 $0.15 \text{ mg/m}^2 \sim 20 \text{ mg/m}^2$ 、更佳為 $0.3 \text{ mg/m}^2 \sim 2.0 \text{ mg/m}^2$ 之範圍內。於為上述範圍之情形時，可進一步提高基材樹脂與表面處理銅箔之密接性。

【0056】 塗佈方法可為矽烷偶合劑溶液之噴霧、塗佈機塗佈、浸漬、流延等任一者。針對於該等方法，由於已為公知之技術（例如參照日本特公昭 60-15654 號），故而省略詳細說明。

【0057】 （載體）

本發明之附載體之銅箔之載體可使用銅箔、鋁箔、鋁合金箔或鐵合金、不鏽鋼、鎳、鎳合金等箔。再者，若考慮到中間層於載體上之易積層性，則載體較佳為銅箔。載體所使用之銅箔典型為以壓延銅箔或電解銅箔之形態提供。

【0058】 一般而言，電解銅箔係自硫酸銅鍍浴使銅電解析出於鈦或不鏽鋼之轉筒上而製造。又，壓延銅箔係反覆進行利用壓延輥之塑性加工與熱處理而製造。作為銅箔之材料，可使用精銅（JIS H3100 C1100）或無氧銅（JIS H3100 C1020）等高純度之銅，此外亦可使用例如摻 Sn 之銅、摻 Ag 之銅、添加有 Cr、Zr 或 Mg 等之銅合金、添加有 Ni 及 Si 等之卡遜（corson）系銅合金之類的銅合金。再者，於本說明書，於單獨使用「銅箔」用語時亦包含銅合金箔在內。

【0059】 針對可使用於本發明之載體之厚度亦無特別限制，只要在實現作為載體之作用上適當調節為所合適之厚度即可，例如可設為 $12 \mu\text{m}$ 以上。但是，若過厚，則生產成本增大，故而通常較佳為設為 $35 \mu\text{m}$ 以下。因此，載體之厚度典型為 $12 \sim 70 \mu\text{m}$ ，更典型為 $18 \sim 35 \mu\text{m}$ 。

【0060】 （中間層）

於載體上設置中間層。於載體與中間層之間亦可設置其他層。本發明

之附載體之銅箔之中間層較佳為以包含 Cr、Ni、Co、Fe、Mo、Ti、W、P、Cu、Al、Zn 或該等之合金、該等之水合物、該等之氧化物、或者有機物中之任一種以上之層之形式形成。中間層亦可為複數層。

【0061】 例如，中間層係自載體側起由如下之層所構成：由 Cr、Ni、Co、Fe、Mo、Ti、W、P、Cu、Al、Zn 之元素群中之任一種元素所構成之單金屬層、或由選自 Cr、Ni、Co、Fe、Mo、Ti、W、P、Cu、Al、Zn 之元素群中之一種以上之元素所構成之合金層、接下來由選自 Cr、Ni、Co、Fe、Mo、Ti、W、P、Cu、Al、Zn 之元素群中之一種以上之元素之水合物或氧化物所構成之層。

【0062】 又，例如中間層可以 2 層之 Ni 及 Cr 所構成。Ni 層係以使其與銅箔載體之界面接觸之方式、Cr 層係以使其與極薄銅層之界面接觸之方式積層。可將中間層之 Cr 之附著量設定為 $10 \sim 100 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ 、Ni 之附著量設定為 $1000 \sim 40000 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ 。再者，上述中間層亦可包含 Zn。

【0063】 （預鍍敷）

於中間層上設置極薄銅層。為了減少極薄銅層之針孔，此前亦可進行利用銅-磷合金之預鍍敷。預鍍敷中可列舉焦磷酸銅鍍液等。

【0064】 （極薄銅層）

於中間層上設置極薄銅層。於中間層與極薄銅層之間亦可設置其他層。本發明之附載體之銅箔之極薄銅層可藉由利用硫酸銅、焦磷酸銅、胺基磺酸銅、氰化銅等電解浴之電鍍而形成，就通常之電解銅箔所使用且可以高電流密度形成銅箔之方面而言，較佳為硫酸銅浴。

極薄銅層之厚度並無特別限制，通常比載體薄，例如為 $12 \mu\text{m}$ 以下。典型為 $0.1 \sim 12 \mu\text{m}$ ，更典型為 $0.5 \sim 12 \mu\text{m}$ ，進而典型為 $2 \sim 5 \mu\text{m}$ 。

【0065】 （附載體之銅箔）

如此，製造具備載體、及載體上積層中間層且積層於中間層上之極薄

銅層之附載體之銅箔。附載體之銅箔本身之使用方法已為本領域人員知曉，例如可將極薄銅層之表面與紙基材酚樹脂、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、聚酯膜、聚醯亞胺膜等絕緣基板貼合併熱壓接後剝離載體，將接著於絕緣基板之極薄銅層蝕刻為目標導體圖案，最終製造印刷配線板。

於本發明之附載體之銅箔之情形時，剝離部位主要係載體與中間層之界面或中間層與極薄銅層之界面。又，於中間層由複數層構成之情形時，存在於該複數層之界面進行剝離之情形。

【0066】（樹脂層）

又，本發明之附載體之銅箔亦可於表面處理層上具備樹脂層。上述樹脂層亦可為絕緣樹脂層。

再者，形成上述耐熱層、防銹層、鉻酸鹽處理層、矽烷偶合處理層之順序並未彼此加以限定，亦可於極薄銅層上或粗化處理層上以任意順序形成該等層。

【0067】 上述樹脂層可為接著用樹脂、即接著劑，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）係指即使用手指觸摸該表面亦無黏著感，可重疊該絕緣樹脂層來保管，進而包括若受到加熱處理則產生硬化反應之狀態。

【0068】 又，上述樹脂層可包含熱硬化性樹脂，亦可為熱塑性樹脂。又，上述樹脂層亦可包含熱塑性樹脂。上述樹脂層亦可包含公知之樹脂、樹脂硬化劑、化合物、硬化促進劑、介電體、反應觸媒、交聯劑、聚合物、預浸體、骨架材料等。又，上述樹脂層亦可使用例如國際公開編號 WO2008/004399 號、國際公開編號 WO2008/053878、國際公開編號 WO2009/084533、日本特開平 11-5828 號、日本特開平 11-140281 號、日本專

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

【0069】 又，上述樹脂層之種類並無特別限定，例如作為較佳者，可列舉包含選自環氧樹脂、聚醯亞胺樹脂、多官能性氰酸酯化合物、順丁烯二醯亞胺化合物、聚順丁烯二醯亞胺化合物、順丁烯二醯亞胺系樹脂、芳香族順丁烯二醯亞胺樹脂、聚乙烯縮醛樹脂、胺甲酸乙酯樹脂、聚醚砜（亦稱為 polyethersulphone）、聚醚砜（亦稱為 polyethersulphone）樹脂、芳香族聚醯胺樹脂、芳香族聚醯胺樹脂聚合物、橡膠性樹脂、聚胺、芳香族聚胺、聚醯胺醯亞胺樹脂、橡膠改質環氧樹脂、苯氧基樹脂、羧基改質丙烯酸酯-丁二烯樹脂、聚苯醚、雙順丁烯二醯亞胺三吡樹脂、熱硬化性聚苯醚樹脂、

氰酸酯系樹脂、羧酸之酸酐、多元羧酸之酸酐、具有可交聯之官能基之線性聚合物、聚苯醚樹脂、2,2-雙(4-氰酸根合苯基)丙烷、含磷之酚化合物、環烷酸錳、2,2-雙(4-環氧丙基苯基)丙烷、聚苯醚-氰酸酯系樹脂、矽氧烷改質聚醯胺醯亞胺樹脂、氰基酯樹脂、磷腈系樹脂、橡膠改質聚醯胺醯亞胺樹脂、異戊二烯、氫化型聚丁二烯、聚乙烯丁醛、苯氧、高分子環氧、芳香族聚醯胺、氟樹脂、雙酚、嵌段共聚合聚醯亞胺樹脂及氰基酯樹脂之群中之一種以上之樹脂。

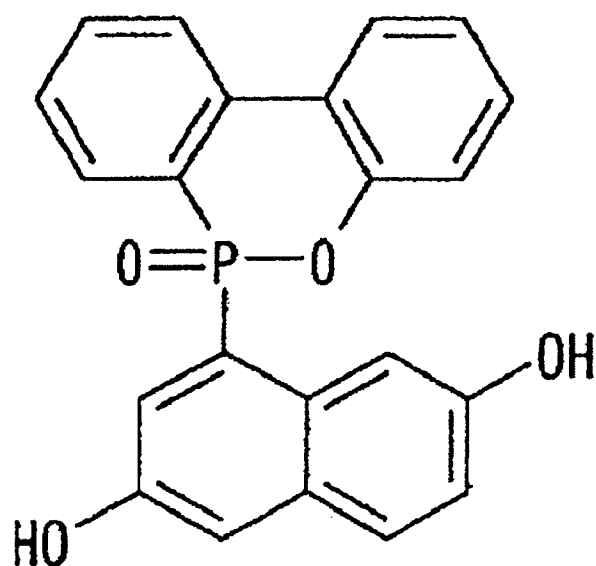
【0070】 又，上述環氧樹脂只要為分子內具有 2 個以上環氧基者並可使用於電氣、電子材料用途者，則可無問題地使用。又，上述環氧樹脂較佳為使用分子內具有 2 個以上環氧丙基之化合物而經環氧化所得之環氧樹脂。又，亦可將選自雙酚 A 型環氧樹脂、雙酚 F 型環氧樹脂、雙酚 S 型環氧樹脂、雙酚 AD 型環氧樹脂、酚醛清漆型環氧樹脂、甲酚酚醛清漆型環氧樹脂、脂環式環氧樹脂、溴化（brominated）環氧樹脂、酚系酚醛清漆型環氧樹脂、萘型環氧樹脂、溴化雙酚 A 型環氧樹脂、鄰甲酚酚醛清漆型環氧樹脂、橡膠改質雙酚 A 型環氧樹脂、環氧丙胺型環氧樹脂、異氰脲酸三環氧丙酯、N,N-二環氧丙基苯胺等環氧丙胺化合物；四氫鄰苯二甲酸二環氧丙酯等環氧丙酯化合物；含磷之環氧樹脂、聯苯型環氧樹脂、聯苯酚醛清漆型環氧樹脂、三羥基苯基甲烷型環氧樹脂、四苯基乙烷型環氧樹脂之群中之 1 種或 2 種以上混合使用，或者可使用上述環氧樹脂之氫化體或鹵化體。

作為上述含磷之環氧樹脂，可使用公知之含磷之環氧樹脂。又，上述含磷之環氧樹脂例如較佳為分子內具備 2 個以上環氧基之以源自 9,10-二氫-9-氧雜-10-磷雜菲-10-氧化物之衍生物之形式所獲得之環氧樹脂。

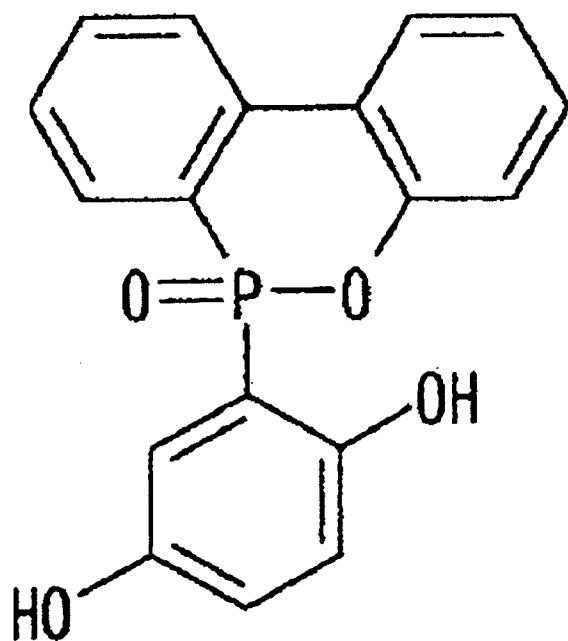
【0071】 該以源自 9,10-二氫-9-氧雜-10-磷雜菲-10-氧化物之衍生物之形式所獲得之環氧樹脂係使 9,10-二氫-9-氧雜-10-磷雜菲-10-氧化物與萘醌或

對苯二酚進行反應，製成下述化學式 1 (HCA-NQ) 或化學式 2 (HCA-HQ) 所表示之化合物，其後，使該 OH 基之部分與環氧樹脂反應而製成含磷之環氧樹脂。

【0072】 (化學式 1)

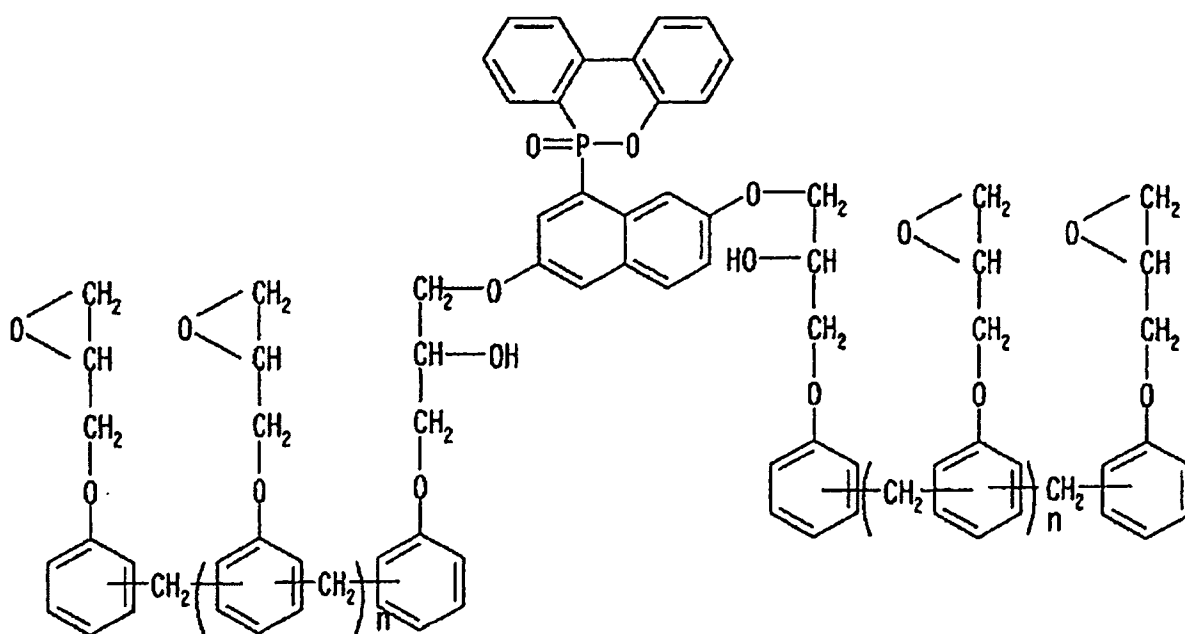


【0073】 (化學式 2)



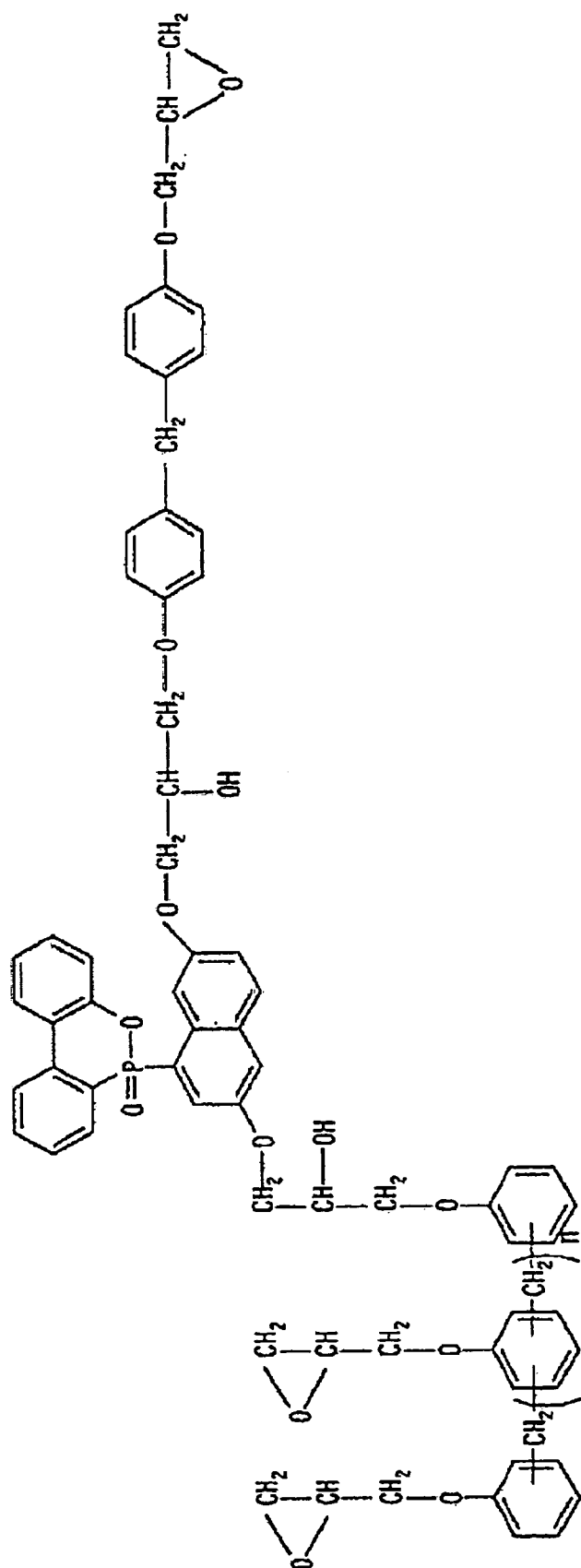
【0074】 以上述化合物作為原料所獲得之含磷之環氧樹脂較佳為將具備以下所示之化學式3～化學式5中之任一式所表示之結構式的化合物之1種或2種進行混合而使用。其原因在於：於半硬化狀態之樹脂品質之穩定性優異，同時難燃性效果較高。

【0075】（化學式3）



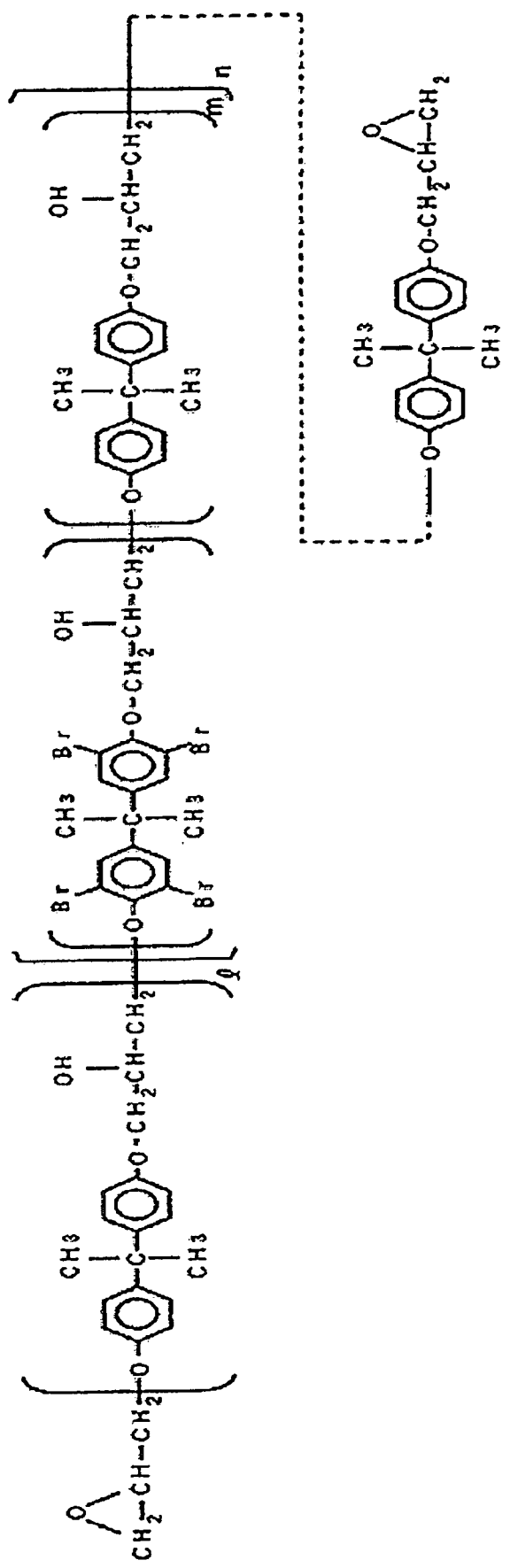
【0076】（化學式4）

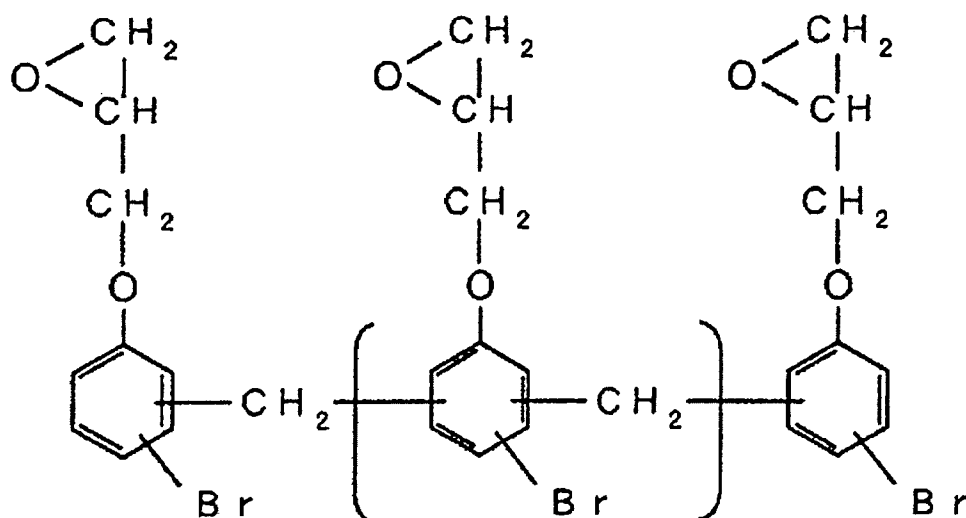
【0077】（化學式5）



【0078】 又，作為上述溴化（brominated）環氧樹脂，可使用公知之經溴化（brominated）之環氧樹脂。例如上述溴化（brominated）環氧樹脂較佳為將分子內具備 2 個以上環氧基之以源自四溴雙酚 A 之衍生物之形式所獲得之具備化學式 6 所表示之結構式的溴化環氧樹脂、具備以下所示之化學式 7 所表示之結構式的溴化環氧樹脂之 1 種或 2 種進行混合而使用。

【0079】 （化學式 6）





【0081】 作為上述順丁烯二醯亞胺系樹脂、芳香族順丁烯二醯亞胺樹脂、順丁烯二醯亞胺化合物或者聚順丁烯二醯亞胺化合物，可使用公知之順丁烯二醯亞胺系樹脂、芳香族順丁烯二醯亞胺樹脂、順丁烯二醯亞胺化合物或者聚順丁烯二醯亞胺化合物。例如作為順丁烯二醯亞胺系樹脂、芳香族順丁烯二醯亞胺樹脂、順丁烯二醯亞胺化合物或者聚順丁烯二醯亞胺化合物，可使用 4,4'-二苯基甲烷雙順丁烯二醯亞胺、聚苯基甲烷順丁烯二醯亞胺、間伸苯基雙順丁烯二醯亞胺、雙酚 A 二苯醚雙順丁烯二醯亞胺、3,3'-二甲基-5,5'-二乙基-4,4'-二苯基甲烷雙順丁烯二醯亞胺、4-甲基-1,3-伸苯基雙順丁烯二醯亞胺、4,4'-二苯醚雙順丁烯二醯亞胺、4,4'-二苯基砒雙順丁烯二醯亞胺、1,3-雙(3-順丁烯二醯亞胺苯氧基)苯、1,3-雙(4-順丁烯二醯亞胺苯氧基)苯以及使上述化合物與上述化合物或其他化合物進行聚合所得之聚合物等。又，上述順丁烯二醯亞胺系樹脂可為分子內具有 2 個以上順丁烯二醯亞胺基之芳香族順丁烯二醯亞胺樹脂，亦可為使分子內具有 2 個以上順丁烯二醯亞胺基之芳香族順丁烯二醯亞胺樹脂與聚胺或芳香族聚胺進行聚合所得之聚合加成物。

【0082】 作為上述聚胺或芳香族聚胺，可使用公知之聚胺或芳香族聚

胺。例如作為聚胺或芳香族聚胺，可使用：間苯二胺、對苯二胺、4,4'-二胺基二環己基甲烷、1,4-二胺基環己烷、2,6-二胺基吡啶、4,4'-二胺基二苯基甲烷、2,2-雙(4-胺基苯基)丙烷、4,4'-二胺基二苯醚、4,4'-二胺基-3-甲基二苯醚、4,4'-二胺基二苯硫醚、4,4'-二胺基二苯甲酮、4,4'-二胺基二苯基砜、雙(4-胺基苯基)苯胺、間苯二甲胺、對苯二甲胺、1,3-雙[4-胺基苯氧基]苯、3-甲基-4,4'-二胺基二苯基甲烷、3,3'-二乙基-4,4'-二胺基二苯基甲烷、3,3'-二氯-4,4'-二胺基二苯基甲烷、2,2',5,5'-四氯-4,4'-二胺基二苯基甲烷、2,2-雙(3-甲基-4-胺基苯基)丙烷、2,2-雙(3-乙基-4-胺基苯基)丙烷、2,2-雙(2,3-二氯-4-胺基苯基)丙烷、雙(2,3-二甲基-4-胺基苯基)苯基乙烷、乙二胺及六亞甲基二胺、2,2-雙(4-(4-胺基苯氧基)苯基)丙烷以及使上述化合物與上述化合物或其他化合物進行聚合所得之聚合物等。又，可使用一種或二種以上公知之聚胺及/或芳香族聚胺或者上述聚胺或芳香族聚胺。

【0083】 作為上述苯氧基樹脂，可使用公知之苯氧基樹脂。又，作為上述苯氧基樹脂，可使用藉由雙酚與 2 價環氧樹脂之反應所合成者。作為環氧樹脂，可使用公知之環氧樹脂及/或上述環氧樹脂。

【0084】 作為上述雙酚，可使用公知之雙酚，又，可使用以雙酚 A、雙酚 F、雙酚 S、四溴雙酚 A、4,4'-二羥基聯苯、HCA (9,10-Dihydro-9-Oxa-10-Phosphaphenanthrene-10- Oxide, 9,10-二氫-9-氧雜-10-磷雜菲-10-氧化物) 與對苯二酚、萘醌等醌類之加成物之形式所獲得之雙酚等。

【0085】 作為上述具有可交聯之官能基之線性聚合物，可使用公知之具有可交聯之官能基之線性聚合物。例如上述具有可交聯之官能基之線性聚合物較佳為具備羥基、羧基等有助於環氧樹脂之硬化反應之官能基。並且，該具有可交聯之官能基之線性聚合物較佳為於沸點為溫度 50℃～200℃之有機溶劑中可溶。若具體例示此處所述之具有官能基之線性聚合物，則

爲聚乙烯縮醛樹脂、苯氧基樹脂、聚醚砜樹脂、聚醯胺醯亞胺樹脂等。

【0086】 上述樹脂層亦可包含交聯劑。交聯劑可使用公知之交聯劑。作爲交聯劑，例如可使用胺甲酸乙酯系樹脂。

【0087】 上述橡膠性樹脂可使用公知之橡膠性樹脂。例如所謂上述橡膠性樹脂，記載爲包括天然橡膠及合成橡膠在內之概念，後者之合成橡膠中存在苯乙烯-丁二烯橡膠、丁二烯橡膠、丁基橡膠、乙烯-丙烯橡膠、丙烯腈丁二烯橡膠、丙烯酸系橡膠（丙烯酸酯共聚物）、聚丁二烯橡膠、異戊二烯橡膠等。進而，於確保所形成之樹脂層之耐熱性時，亦有用的是選擇使用腈橡膠、氯丁二烯橡膠、矽橡膠、胺甲酸乙酯橡膠等具備耐熱性之合成橡膠。關於該等橡膠性樹脂，爲了與芳香族聚醯胺樹脂或聚醯胺醯亞胺樹脂進行反應而製造共聚物，理想爲於兩末端具備各種官能基者。尤其有用的是使用 CTBN（carboxy-terminated butadiene nitrile，末端爲羧基之丁腈）。又，丙烯腈丁二烯橡膠中，若爲羧基改質體，則選取與環氧樹脂之交聯結構，亦可提高硬化後之樹脂層之可撓性。作爲羧基改質體，可使用末端爲羧基之丁腈橡膠（CTBN）、末端爲羧基之丁二烯橡膠（CTB，carboxy-terminated butadiene）、羧基改質丁腈橡膠（C-NBR，Carboxyl modified Nitrile butadiene rubber）。

【0088】 作爲上述聚醯胺醯亞胺樹脂，可使用公知之聚醯亞胺醯胺樹脂。又，作爲上述聚醯亞胺醯胺樹脂，例如可使用：藉由將偏苯三甲酸酐、二苯甲酮四羧酸酐及 3,3-二甲基-4,4'-聯苯二異氰酸酯於 N-甲基-2-吡咯啉酮或/及 N,N-二甲基乙醯胺等溶劑中進行加熱而獲得之樹脂；或者藉由將偏苯三甲酸酐、二苯基甲烷二異氰酸酯及末端爲羧基之丙烯腈-丁二烯橡膠於 N-甲基-2-吡咯啉酮或/及 N,N-二甲基乙醯胺等溶劑中進行加熱而獲得者。

【0089】 作爲上述橡膠改質聚醯胺醯亞胺樹脂，可使用公知之橡膠改質聚醯胺醯亞胺樹脂。橡膠改質聚醯胺醯亞胺樹脂係使聚醯胺醯亞胺樹脂

與橡膠性樹脂進行反應所得者。使聚醯胺醯亞胺樹脂與橡膠性樹脂進行反應而使用係以提高聚醯胺醯亞胺樹脂其本身之柔軟性之目的而進行。即，使聚醯胺醯亞胺樹脂與橡膠性樹脂進行反應，而將聚醯胺醯亞胺樹脂之酸成分（環己烷二羧酸等）之一部分置換為橡膠成分。聚醯胺醯亞胺樹脂中可使用公知之聚醯胺醯亞胺樹脂。又，橡膠性樹脂可使用公知之橡膠性樹脂或上述橡膠性樹脂。於使橡膠改質聚醯胺醯亞胺樹脂聚合時，使用於聚醯胺醯亞胺樹脂與橡膠性樹脂之溶解之溶劑較佳為將二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺、N-甲基-2-吡咯啉酮、二甲基亞砷、硝基甲烷、硝基乙烷、四氫呋喃、環己酮、甲基乙基酮、乙腈、 γ -丁內酯等中之 1 種或 2 種以上進行混合而使用。

【0090】 作為上述磷腈（phosphazene）系樹脂，可使用公知之磷腈系樹脂。磷腈系樹脂係包含以磷及氮作為組成元素之具有雙鍵之磷腈之樹脂。磷腈系樹脂可藉由分子中之氮與磷之協同效果而飛躍性地提高難燃性能。又，與 9,10-二氫-9-氧雜-10-磷雜菲-10-氧化物衍生物不同，可獲得穩定存在於樹脂中而防止電子遷移之產生之效果。

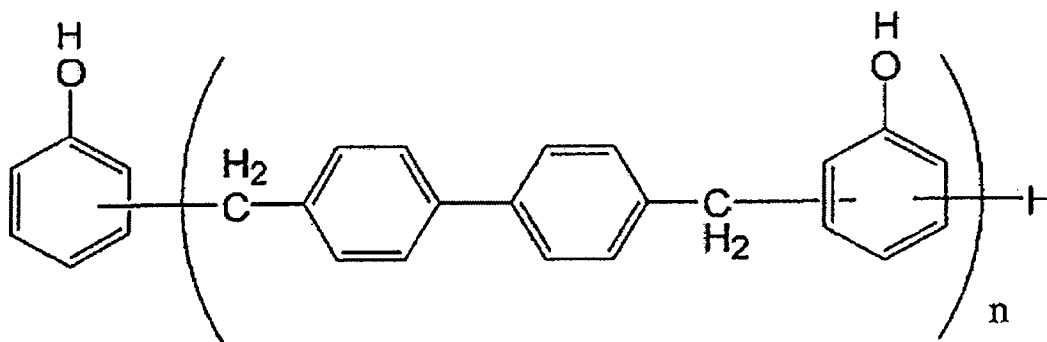
【0091】 作為上述氟樹脂，可使用公知之氟樹脂。又，作為氟樹脂，例如亦可使用由選自 PTFE（polytetrafluorethylene，聚四氟乙烯（四氟化））、PFA（tetrafluoroethylene-perfluoroalkyl vinyl ether，四氟乙烯-全氟烷基乙烯醚共聚物）、FEP（Tetrafluoroethylene-Hexafluoropropylene，四氟乙烯-六氟丙烯共聚物（四-六氟化））、ETFE（ethylene-tetrafluoroethylene，四氟乙烯-乙烯共聚物（四-六氟化））、PVDF（polyvinylidene fluoride，聚偏二氟乙烯（二氟化））、PCTFE（Polychlorotrifluoroethylene，聚氯三氟乙烯（三氟化））、聚芳砜、芳香族聚硫醚及芳香族聚醚中之至少任 1 種之熱塑性樹脂與氟樹脂所組成之氟樹脂等。

【0092】 又，上述樹脂層亦可包含樹脂硬化劑。作為樹脂硬化劑，可

使用公知之樹脂硬化劑。例如作為樹脂硬化劑，可使用：雙氰胺、咪唑類、芳香族胺等胺類；雙酚 A、溴化雙酚 A 等酚類；酚系酚醛清漆樹脂及甲酚酚醛清漆樹脂等酚醛清漆類；鄰苯二甲酸酐等酸酐；聯苯型酚樹脂、苯酚-芳烷基型酚樹脂等。又，上述樹脂層亦可包含上述樹脂硬化劑之 1 種或 2 種以上。該等硬化劑對於環氧樹脂尤其有效。

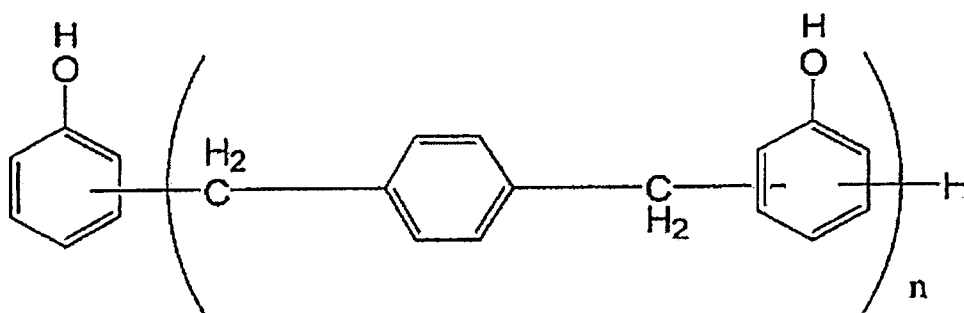
將上述聯苯型酚樹脂之具體例示於化學式 8。

【0093】（化學式 8）



【0094】 又，將上述苯酚-芳烷基型酚樹脂之具體例示於化學式 9。

【0095】（化學式 9）

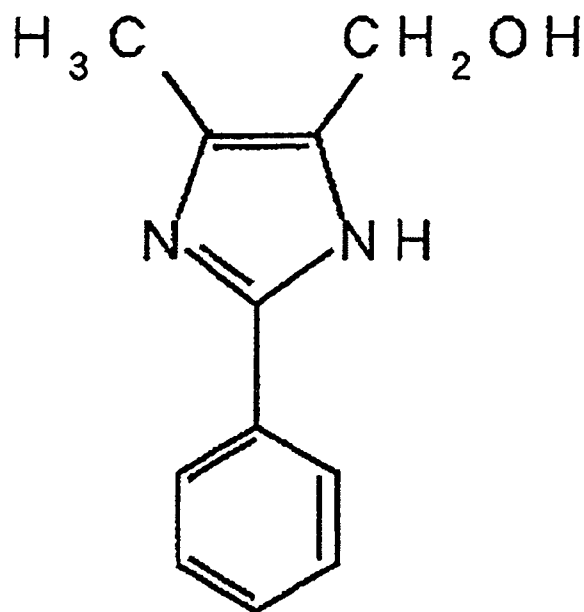


【0096】 作為咪唑類，可使用公知者，例如可列舉：2-十一烷基咪唑、2-十七烷基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、2-苯基-4-甲基咪唑、1-氰基乙基-2-十一烷基咪唑、1-氰基乙基-2-乙基-4-甲基咪唑、1-氰基乙基-2-苯基咪唑、2-苯基-4,5-二羥基甲基咪唑、2-苯基-4-甲基-5-羥基甲基咪唑等，該等可單獨使用或混合使用。

【0097】 又，其中，較佳為使用具備下述化學式 10 所表示之結構式之咪唑類。藉由使用該化 10 所表示之結構式之咪唑類，可顯著提高半硬化

狀態之樹脂層之耐吸濕性，長期保存穩定性優異。其原因在於：咪唑類係於環氧樹脂之硬化時發揮觸媒性作用者，於硬化反應之初始階段，作為引起環氧樹脂之自聚合反應之反應起始劑而起到助益。

【0098】（化學式 10）



作為上述胺類之樹脂硬化劑，可使用公知之胺類。又，作為上述胺類之樹脂硬化劑，例如可使用上述聚胺或芳香族聚胺，又，亦可使用選自芳香族聚胺、聚醯胺類及使該等與環氧樹脂或多元羧酸聚合或縮合所獲得之胺加成體之群中之 1 種或 2 種以上。又，作為上述胺類之樹脂硬化劑，較佳為使用 4,4'-二胺基二苯砒、3,3'-二胺基二苯砒、4,4'-二胺基聯苯、2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙烷或雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]砒中之任一種以上。

【0099】 上述樹脂層亦可包含硬化促進劑。作為硬化促進劑，可使用公知之硬化促進劑。例如作為硬化促進劑，可使用三級胺、咪唑、脲系硬化促進劑等。

【0100】 上述樹脂層亦可包含反應觸媒。作為反應觸媒，可使用公知之反應觸媒。例如作為反應觸媒，可使用微粉碎二氧化矽、三氧化銻等。

【0101】 上述多元羧酸之酸酐較佳為作為環氧樹脂之硬化劑而起到助益之成分。又，上述多元羧酸之酸酐較佳為鄰苯二甲酸酐、順丁烯二酸

酐、偏苯三甲酸酐、均苯四甲酸酐、四羥基鄰苯二甲酸酐、六羥基鄰苯二甲酸酐、甲基六羥基鄰苯二甲酸酐、耐地酸、甲基耐地酸。

【0102】 上述熱塑性樹脂亦可為具有可與環氧樹脂聚合之醇性羥基以外之官能基之熱塑性樹脂。

【0103】 上述聚乙烯縮醛樹脂亦可具有酸基及羥基以外之可與環氧樹脂或順丁烯二醯亞胺化合物聚合之官能基。又，上述聚乙烯縮醛樹脂亦可為其分子內導入有羧基、胺基或不飽和雙鍵者。

【0104】 作為上述芳香族聚醯胺樹脂聚合物，可列舉使芳香族聚醯胺樹脂與橡膠性樹脂進行反應而獲得者。此處，所謂芳香族聚醯胺樹脂係藉由芳香族二胺與二羧酸之縮聚而合成者。此時之芳香族二胺可使用 4,4'-二胺基二苯基甲烷、3,3'-二胺基二苯基砒、間苯二甲胺、3,3'-氧二苯胺（oxydianiline）等。並且，二羧酸使用鄰苯二甲酸、間苯二甲酸、對苯二甲酸、反丁烯二酸等。

所謂與上述芳香族聚醯胺樹脂反應之上述橡膠性樹脂，可使用公知之橡膠性樹脂或上述橡膠性樹脂。

該芳香族聚醯胺樹脂聚合物係用以於對加工成覆銅積層板後之銅箔進行蝕刻加工時，免受因藉由蝕刻液進行底蝕刻所造成之損傷者。

【0105】 又，上述樹脂層亦可為自銅箔側（即附載體之銅箔之極薄銅層側）依順序形成硬化樹脂層（所謂「硬化樹脂層」意指硬化過之樹脂層）與半硬化樹脂層之樹脂層。上述硬化樹脂層亦可由熱膨脹係數為 0 ppm/°C ~ 25 ppm/°C 之聚醯亞胺樹脂、聚醯胺醯亞胺樹脂、該等之複合樹脂中之任一樹脂成分構成。

【0106】 又，於上述硬化樹脂層上亦可設置經硬化後之熱膨脹係數為 0 ppm/°C ~ 50 ppm/°C 之半硬化樹脂層。又，上述硬化樹脂層與上述半硬化樹脂層硬化後之樹脂層整體之熱膨脹係數亦可為 40 ppm/°C 以下。上述硬化樹

脂層之玻璃轉移溫度亦可為 300°C 以上。又，上述半硬化樹脂層亦可為使用順丁烯二醯亞胺系樹脂或芳香族順丁烯二醯亞胺樹脂而形成者。用以形成上述半硬化樹脂層之樹脂組成物較佳為包含順丁烯二醯亞胺系樹脂、環氧樹脂、具有可交聯之官能基之線性聚合物。環氧樹脂可使用公知之環氧樹脂或本說明書中所記載之環氧樹脂。又，作為順丁烯二醯亞胺系樹脂、芳香族順丁烯二醯亞胺樹脂、具有可交聯之官能基之線性聚合物，可使用公知之順丁烯二醯亞胺系樹脂、芳香族順丁烯二醯亞胺樹脂、具有可交聯之官能基之線性聚合物或者上述順丁烯二醯亞胺系樹脂、芳香族順丁烯二醯亞胺樹脂、具有可交聯之官能基之線性聚合物。

【0107】 又，於提供適合於立體成型印刷配線板製造用途之具有樹脂層之附載體之銅箔之情形時，上述硬化樹脂層較佳為經硬化之具有可撓性之高分子聚合物層。上述高分子聚合物層適宜為由以可經受焊料安裝步驟之具有 150°C 以上之玻璃轉移溫度之樹脂所構成者。上述高分子聚合物層較佳為由聚醯胺樹脂、聚醚砜樹脂、芳族聚醯胺樹脂、苯氧基樹脂、聚醯亞胺樹脂、聚乙烯縮醛樹脂、聚醯胺醯亞胺樹脂中之任 1 種或 2 種以上之混合樹脂構成。又，上述高分子聚合物層之厚度較佳為 3 μm ~10 μm 。

【0108】 又，上述高分子聚合物層較佳為包含環氧樹脂、順丁烯二醯亞胺系樹脂、酚樹脂、胺甲酸乙酯樹脂中之任 1 種或 2 種以上。又，上述半硬化樹脂層較佳為由厚度為 10 μm ~50 μm 之環氧樹脂組成物構成。

【0109】 又，上述環氧樹脂組成物較佳為包含下述 A 成分~E 成分之各成分者。

A 成分：由選自環氧當量為 200 以下，室溫下為液狀之雙酚 A 型環氧樹脂、雙酚 F 型環氧樹脂、雙酚 AD 型環氧樹脂之群中之 1 種或 2 種以上所構成之環氧樹脂。

B 成分：高耐熱性環氧樹脂。

C 成分：含磷之環氧系樹脂、磷腈系樹脂中之任 1 種或將該等混合而成之樹脂即含磷之難燃性樹脂。

D 成分：具備於沸點在 $50^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ 之範圍內之溶劑中可溶之性質的經液狀橡膠成分改質之橡膠改質聚醯胺醯亞胺樹脂。

E 成分：樹脂硬化劑。

【0110】 B 成分係所謂玻璃轉移點 T_g 較高之「高耐熱性環氧樹脂」。此處所述之「高耐熱性環氧樹脂」較佳為酚醛清漆型環氧樹脂、甲酚酚醛清漆型環氧樹脂、酚系酚醛清漆型環氧樹脂、萘型環氧樹脂等多官能環氧樹脂。

作為 C 成分之含磷之環氧樹脂，可使用上述含磷之環氧樹脂。又，作為 C 成分之磷腈系樹脂，可使用上述磷腈系樹脂。

作為 D 成分之橡膠改質聚醯胺醯亞胺樹脂，可使用上述橡膠改質聚醯胺醯亞胺樹脂。作為 E 成分之樹脂硬化劑，可使用上述樹脂硬化劑。

【0111】 於以上所示之樹脂組成物加入溶劑而用作樹脂清漆，形成熱硬化性樹脂層作為印刷配線板之接著層。該樹脂清漆係於上述樹脂組成物加入溶劑而將樹脂固體分量調整在 $30 \text{ wt}\% \sim 70 \text{ wt}\%$ 之範圍內，可形成依據 MIL 標準（Military Standard，美國軍用標準）中之 MIL-P-13949G 進行測定時之樹脂溢流量在 $5\% \sim 35\%$ 之範圍內之半硬化樹脂膜。溶劑可使用公知之溶劑或上述溶劑。

【0112】 上述樹脂層亦可為自銅箔側依順序具有第 1 熱硬化性樹脂層與位於該第 1 熱硬化性樹脂層之表面之第 2 熱硬化性樹脂層之樹脂層；第 1 熱硬化性樹脂層係利用不會溶解於配線板製造製程中之除膠渣處理時之化學品之樹脂成分而形成者，第 2 熱硬化性樹脂層係使用溶解於配線板製造製程中之除膠渣處理時之化學品並可清洗去除之樹脂而形成者。上述第 1 熱硬化性樹脂層亦可為使用混合有聚醯亞胺樹脂、聚醚砜、聚苯醚中

之任一種或 2 種以上之樹脂成分而形成者。上述第 2 熱硬化性樹脂層亦可為使用環氧樹脂成分而形成者。上述第 1 熱硬化性樹脂層之厚度 t_1 (μm) 較佳為於將附載體之銅箔之粗化面粗糙度設為 R_z (μm)、第 2 熱硬化性樹脂層之厚度設為 t_2 (μm) 時， t_1 為滿足 $R_z < t_1 < t_2$ 之條件之厚度。

【0113】 上述樹脂層亦可為使骨架材料含浸有樹脂之預浸體。上述骨架材料所含浸之樹脂較佳為熱硬化性樹脂。上述預浸體亦可為公知之預浸體或使用於印刷配線板製造之預浸體。

【0114】 上述骨架材料亦可包含芳族聚醯胺纖維、玻璃纖維或全芳香族聚酯纖維。上述骨架材料較佳為芳族聚醯胺纖維、玻璃纖維或全芳香族聚酯纖維之不織布或者織布。又，上述全芳香族聚酯纖維較佳為熔點為 300°C 以上之全芳香族聚酯纖維。所謂上述熔點為 300°C 以上之全芳香族聚酯纖維，係使用被稱為液晶聚合物之樹脂而製造之纖維，該液晶聚合物係以 2-羥基-6-萘甲酸及對羥基苯甲酸之聚合物作為主成分者。由於該全芳香族聚酯纖維具有低介電常數、低介質損耗正切，故而作為電氣絕緣層之構成材料具有優異之性能，可與玻璃纖維及芳族聚醯胺纖維同樣地使用。

【0115】 再者，為了提高與其表面之樹脂之潤濕性，構成上述不織布及織布之纖維較佳為實施矽烷偶合劑處理。此時之矽烷偶合劑根據使用目的，可使用公知之胺基系、環氧系等矽烷偶合劑或上述矽烷偶合劑。

【0116】 又，上述預浸體亦可為用有標稱厚度為 $70\ \mu\text{m}$ 以下之芳族聚醯胺纖維或玻璃纖維之不織布、或標稱厚度為 $30\ \mu\text{m}$ 以下之玻璃布所構成之骨架材料含浸有熱硬化性樹脂之預浸體。

【0117】 （於樹脂層包含介電體（介電體填料）之情形）

上述樹脂層亦可包含介電體（介電體填料）。

於上述任一樹脂層或樹脂組成物包含介電體（介電體填料）之情形時，可使用於形成電容層之用途，增大電容電路之電容。該介電體（介電體填

料)係使用 BaTiO_3 、 SrTiO_3 、 $\text{Pb}(\text{Zr-Ti})\text{O}_3$ (通稱 PZT)、 PbLaTiO_3 、 PbLaZrO (通稱 PLZT)、 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ (通稱 SBT) 等具有鈣鈦礦 (perovskite) 結構之複合氧化物之介電體粉。

【0118】 介電體 (介電體填料) 亦可為粉狀。於介電體 (介電體填料) 為粉狀之情形時, 該介電體 (介電體填料) 之粉體特性必需首先粒徑為 $0.01\ \mu\text{m} \sim 3.0\ \mu\text{m}$ 、較佳為 $0.02\ \mu\text{m} \sim 2.0\ \mu\text{m}$ 之範圍內者。此處所述之粒徑係由於粉粒彼此形成某固定之二次凝集狀態, 故而如根據雷射繞射散射式粒度分佈測定法或 BET (Brunauer-Emmett-Teller, 布厄特) 法等之測定值推測平均粒徑般之間接測定中, 精度成為較差者, 因而無法使用, 而利用掃描型電子顯微鏡 (SEM, scanning electron microscope) 直接觀察介電體 (介電體填料), 對該 SEM 像進行圖像分析所獲得之平均粒徑。於本案說明書中, 將此時之粒徑表示為 DIA。再者, 於本案說明書中之使用掃描型電子顯微鏡 (SEM) 所觀察之介電體 (介電體填料) 之粉體圖像分析係使用 Asahi Engineering 股份有限公司製造之 IP-1000PC, 以圓度臨界值 10、重合度 20 進行圓形粒子分析, 求出平均粒徑 DIA。

【0119】 根據上述實施形態, 可提供一種提高該內層芯材之內層電路表面與包含介電體之樹脂層之密接性、具備低介質損耗正切之用以形成電容電路層之具有包含介電體之樹脂層之附載體之銅箔。

【0120】 將上述樹脂層所包含之樹脂及/或樹脂組成物及/或化合物溶解於例如甲基乙基酮 (MEK, methyl ethyl ketone)、環戊酮、二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺、N-甲基吡咯啉酮、甲苯、甲醇、乙醇、丙二醇單甲醚、環己酮、乙基賽路蘇、N-甲基-2-吡咯啉酮、N,N-二甲基乙醯胺、N,N-二甲基甲醯胺等溶劑中, 製成樹脂液 (樹脂清漆), 將其例如藉由輥塗法等塗佈於上述極薄銅層上、或上述耐熱層、防銹層、上述鉻酸鹽處理層、或者上述矽烷偶合劑層上, 繼而, 視需要進行加熱乾燥而去除溶劑, 製成 B 階段狀

態。乾燥例如只要使用熱風乾燥爐即可，乾燥溫度只要為 100～250℃、較佳為 130～200℃即可。亦可使用溶劑而將上述樹脂層之組成物溶解，製成樹脂固體成分為 3 wt%～70 wt%、較佳為 3 wt%～60 wt%、較佳為 10 wt%～40 wt%、更佳為 25 wt%～40 wt%之樹脂液。再者，就環境觀點而言，在目前最佳為使用甲基乙基酮與環戊酮之混合溶劑而溶解。再者，溶劑較佳為使用沸點在 50℃～200℃之範圍內之溶劑。

【0121】 又，上述樹脂層較佳為依據 MIL 標準中之 MIL-P-13949G 進行測定時之樹脂溢流量在 5%～35%之範圍內之半硬化樹脂膜。

於本案說明書中，所謂樹脂溢流量，係依據 MIL 標準中之 MIL-P-13949G，自將樹脂厚度設為 55 μm 之附樹脂之銅箔中選取 4 片 10 cm 見方試樣，於重疊該 4 片試樣之狀態（積層體）下、壓製溫度 171℃、壓製壓力 14 kgf/cm²、壓製時間 10 分鐘之條件下進行貼合，測定此時之樹脂流出重量，並由所測得之結果基於數式 1 而算出之值。

【0122】 （數式 1）

$$\text{流出樹脂重量(\%)} = \frac{\text{流出樹脂重量}}{(\text{積層體重量}) - (\text{銅箔重量})} \times 100$$

【0123】 具備上述樹脂層之附載體之銅箔（附樹脂之附載體之銅箔）係以下述態樣使用：將其樹脂層與基材重疊後對整體進行熱壓接，使該樹脂層熱硬化，繼而剝離載體，使極薄銅層露出（當然露出的是該極薄銅層之中間層側之表面），並於其形成規定之配線圖案。

【0124】 若使用該附樹脂之附載體之銅箔，則可減少多層印刷配線基板之製造時之預浸體材之使用片數。並且，可將樹脂層之厚度設為如可確保層間絕緣般之厚度，或即便完全不使用預浸體材料亦可製造覆銅積層板。又，此時，亦可於基材之表面底塗絕緣樹脂，而進一步改善表面之平滑性。

【0125】 再者，於未使用預浸體材料之情形時，具有下述優勢：由於節約預浸體材料之材料成本，又，亦簡化積層步驟，故而經濟上有利，並且，相當於預浸體材料之厚度所製造之多層印刷配線基板之厚度變薄，可製造 1 層之厚度為 $100\ \mu\text{m}$ 以下的極薄之多層印刷配線基板。

該樹脂層之厚度較佳為 $0.1\sim120\ \mu\text{m}$ 。

【0126】 若樹脂層之厚度變得比 $0.1\ \mu\text{m}$ 薄，則存在接著力降低，在未介隔預浸體材料之情況下於具備內層材料之基材積層該附樹脂之附載體之銅箔時，難以確保與內層材料之電路之間之層間絕緣之情形。另一方面，若使樹脂層之厚度比 $120\ \mu\text{m}$ 厚，則存在難以利用 1 次塗佈步驟形成目標厚度之樹脂層，花費多餘之材料費與步驟數，故而經濟上不利之情形。

【0127】 再者，於將具有樹脂層之附載體之銅箔使用於製造極薄之多層印刷配線板之情形時，為了降低多層印刷配線板之厚度，較佳為將上述樹脂層之厚度設為 $0.1\ \mu\text{m}\sim5\ \mu\text{m}$ 、更佳為設為 $0.5\ \mu\text{m}\sim5\ \mu\text{m}$ 、更佳為設為 $1\ \mu\text{m}\sim5\ \mu\text{m}$ 。

又，於樹脂層包含介電體之情形時，樹脂層之厚度較佳為 $0.1\sim50\ \mu\text{m}$ ，更佳為 $0.5\ \mu\text{m}\sim25\ \mu\text{m}$ ，進而較佳為 $1.0\ \mu\text{m}\sim15\ \mu\text{m}$ 。

又，上述硬化樹脂層與半硬化樹脂層之總樹脂層厚度較佳為 $0.1\ \mu\text{m}\sim120\ \mu\text{m}$ ，更佳為 $5\ \mu\text{m}\sim120\ \mu\text{m}$ ，更佳為 $10\ \mu\text{m}\sim120\ \mu\text{m}$ ，進而較佳為 $10\ \mu\text{m}\sim60\ \mu\text{m}$ 。並且，硬化樹脂層之厚度較佳為 $2\ \mu\text{m}\sim30\ \mu\text{m}$ ，更佳為 $3\ \mu\text{m}\sim30\ \mu\text{m}$ ，進而較佳為 $5\sim20\ \mu\text{m}$ 。又，半硬化樹脂層之厚度較佳為 $3\ \mu\text{m}\sim55\ \mu\text{m}$ ，更佳為 $7\ \mu\text{m}\sim55\ \mu\text{m}$ ，更理想為 $15\sim115\ \mu\text{m}$ 。其原因在於：若總樹脂層厚度超過 $120\ \mu\text{m}$ ，則存在變得難以製造厚度薄之多層印刷配線板之情形，若未達 $5\ \mu\text{m}$ ，則存在雖然易形成厚度薄之多層印刷配線板，但產生內層電路間之作爲絕緣層之樹脂層變得過薄，而使內層電路間之絕緣性不穩定之傾向之情形。又，若硬化樹脂層厚度未達 $2\ \mu\text{m}$ ，則存在

必需考慮到銅箔粗化面之表面粗度之情形。相反地，若硬化樹脂層厚度超過 20 μm ，則存在並未尤其提高由硬化過之樹脂層所獲得之效果之情形，總絕緣層厚度增厚。

【0128】 再者，於將上述樹脂層之厚度設為 0.1 μm ~5 μm 之情形時，爲了提高樹脂層與附載體之銅箔之密接性，較佳爲於極薄銅層上設置耐熱層及/或防銹層及/或鉻酸鹽處理層及/或矽烷偶合處理層後，於該耐熱層、防銹層或鉻酸鹽處理層或矽烷偶合處理層上形成樹脂層。

再者，上述樹脂層之厚度係指藉由截面觀察於任意 10 點所測定之厚度之平均值。

【0129】 進而，作爲該附樹脂之附載體之銅箔之另一製品形態，亦可於上述極薄銅層上、或上述耐熱層、防銹層、上述鉻酸鹽處理層、或者上述矽烷偶合處理層上利用樹脂層進行被覆，製成半硬化狀態後，繼而剝離載體，而以不存在載體之附樹脂之銅箔之形式進行製造。

【0130】 以下表示若干用有本發明之附載體之銅箔之印刷配線板之製造步驟之例。

【0131】 於本發明之印刷配線板之製造方法之一實施形態中，包含如下步驟：準備本發明之附載體之銅箔與絕緣基板之步驟、積層上述附載體之銅箔與絕緣基板之步驟、經過以使極薄銅層側與絕緣基板相對向之方式積層上述附載體之銅箔與絕緣基板後剝離上述附載體之銅箔之載體之步驟而形成覆銅積層板，其後，藉由半加成法、改良型半加成法、部分加成法及減成法中之任一方法而形成電路之步驟。絕緣基板亦可製成置有內層電路者。

【0132】 於本發明中，所謂半加成法係指如下方法：於絕緣基板或銅箔晶種層上實施薄之無電鍍敷而形成圖案後，使用電鍍及蝕刻而形成導體圖案。

【0133】 因此，於用有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，包含如下步驟：

準備本發明之附載體之銅箔與絕緣基板之步驟、

積層上述附載體之銅箔與絕緣基板之步驟、

於積層上述附載體之銅箔與絕緣基板後剝離上述附載體之銅箔之載體之步驟、

藉由用有酸等腐蝕溶液之蝕刻或電漿等方法而將剝離上述載體所露出之極薄銅層全部去除之步驟、

於藉由利用蝕刻將上述極薄銅層去除而露出之上述樹脂設置通孔或/及盲孔之步驟、

對包含上述通孔或/及盲孔之區域實施除膠渣處理之步驟、

對包含上述樹脂及上述通孔或/及盲孔之區域設置無電鍍敷層之步驟、

於上述無電鍍敷層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、

於上述鍍敷阻劑得以去除之形成上述電路之區域設置電解鍍敷層之步驟、

去除上述鍍敷阻劑之步驟、

藉由快速蝕刻等而去除位於形成上述電路之區域以外之區域之無電鍍敷層之步驟。

【0134】 於用有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，包含以下步驟：

準備本發明之附載體之銅箔與絕緣基板之步驟、

積層上述附載體之銅箔與絕緣基板之步驟、

於積層上述附載體之銅箔與絕緣基板後剝離上述附載體之銅箔之載體

之步驟、

藉由用有酸等腐蝕溶液之蝕刻或電漿等方法而將剝離上述載體所露出之極薄銅層全部去除之步驟、

對藉由利用蝕刻將上述極薄銅層去除而露出之上述樹脂之表面設置無電鍍敷層之步驟、

於上述無電鍍敷層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、

於上述鍍敷阻劑得以去除之形成上述電路之區域設置電解鍍敷層之步驟、

去除上述鍍敷阻劑之步驟、

藉由快速蝕刻等而將位於形成上述電路之區域以外之區域之無電鍍敷層及極薄銅層去除之步驟。

【0135】 於本發明中，所謂改良型半加成法，係指如下方法：於絕緣層上積層金屬箔，利用鍍敷阻劑保護非電路形成部，藉由電解鍍敷而實施電路形成部之銅厚增厚後去除抗蝕劑，利用（快速）蝕刻而去除上述電路形成部以外之金屬箔，藉此，於絕緣層上形成電路。

【0136】 因此，於用有改良型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，包含以下步驟：

準備本發明之附載體之銅箔與絕緣基板之步驟、

積層上述附載體之銅箔與絕緣基板之步驟、

於積層上述附載體之銅箔與絕緣基板後剝離上述附載體之銅箔之載體之步驟、

於剝離上述載體所露出之極薄銅層與絕緣基板設置通孔或/及盲孔之步驟、

對包含上述通孔或/及盲孔之區域實施除膠渣處理之步驟、
對包含上述通孔或/及盲孔之區域設置無電鍍敷層之步驟、
於剝離上述載體所露出之極薄銅層表面設置鍍敷阻劑之步驟、
於設置上述鍍敷阻劑後藉由電解鍍敷而形成電路之步驟、
去除上述鍍敷阻劑之步驟、
藉由快速蝕刻而將利用去除上述鍍敷阻劑所露出之極薄銅層去除之步驟。

【0137】 於用有改良型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，包含以下步驟：

準備本發明之附載體之銅箔與絕緣基板之步驟、
積層上述附載體之銅箔與絕緣基板之步驟、
於積層上述附載體之銅箔與絕緣基板後剝離上述附載體之銅箔之載體之步驟、
於剝離上述載體所露出之極薄銅層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形成上述電路之區域設置電解鍍敷層之步驟、
去除上述鍍敷阻劑之步驟、
藉由快速蝕刻等而將位於形成上述電路之區域以外之區域之無電鍍敷層及極薄銅層去除之步驟。

【0138】 於本發明中，所謂部分加成法，係指如下方法：於設置導體層而成之基板、視需要開出通孔或導通孔用之孔而成之基板上賦予觸媒核，進行蝕刻而形成導體電路，視需要設置阻焊劑或鍍敷阻劑後，於上述導體電路上對通孔或導通孔等藉由無電鍍敷處理而實施增厚，藉此，製造

印刷配線板。

【0139】 因此，於用有部分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，包含以下步驟：

準備本發明之附載體之銅箔與絕緣基板之步驟、

積層上述附載體之銅箔與絕緣基板之步驟、

於積層上述附載體之銅箔與絕緣基板後剝離上述附載體之銅箔之載體之步驟、

於剝離上述載體所露出之極薄銅層與絕緣基板設置通孔或/及盲孔之步驟、

對包含上述通孔或/及盲孔之區域實施除膠渣處理之步驟、

對包含上述通孔或/及盲孔之區域賦予觸媒核之步驟、

於剝離上述載體所露出之極薄銅層表面設置蝕刻阻劑之步驟、

對上述蝕刻阻劑進行曝光而形成電路圖案之步驟、

藉由用有酸等腐蝕溶液之蝕刻或電漿等方法而去除上述極薄銅層及上述觸媒核，形成電路之步驟、

去除上述蝕刻阻劑之步驟、

於藉由用有酸等腐蝕溶液之蝕刻或電漿等方法而去除上述極薄銅層及上述觸媒核所露出之上述絕緣基板表面設置阻焊劑或鍍敷阻劑之步驟、

於未設置上述阻焊劑或鍍敷阻劑之區域設置無電鍍敷層之步驟。

【0140】 於本發明中，所謂減成法，係指如下方法：藉由蝕刻等而選擇性地去除覆銅積層板上之銅箔之無需部分，形成導體圖案。

【0141】 因此，於用有減成法之本發明之印刷配線板之製造方法之一實施形態中，包含如下步驟：

準備本發明之附載體之銅箔與絕緣基板之步驟、

積層上述附載體之銅箔與絕緣基板之步驟、

於積層上述附載體之銅箔與絕緣基板後剝離上述附載體之銅箔之載體之步驟、

於剝離上述載體所露出之極薄銅層與絕緣基板設置通孔或/及盲孔之步驟、

對包含上述通孔或/及盲孔之區域實施除膠渣處理之步驟、

對包含上述通孔或/及盲孔之區域設置無電鍍敷層之步驟、

於上述無電鍍敷層之表面設置電解鍍敷層之步驟、

於上述電解鍍敷層或/及上述極薄銅層之表面設置蝕刻阻劑之步驟、

對上述蝕刻阻劑進行曝光而形成電路圖案之步驟、

藉由用有酸等腐蝕溶液之蝕刻或電漿等方法而去除上述極薄銅層、上述無電鍍敷層及上述電解鍍敷層，形成電路之步驟、

去除上述蝕刻阻劑之步驟。

【0142】 於用有減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，包含以下步驟：

準備本發明之附載體之銅箔與絕緣基板之步驟、

積層上述附載體之銅箔與絕緣基板之步驟、

於積層上述附載體之銅箔與絕緣基板後剝離上述附載體之銅箔之載體之步驟、

於剝離上述載體所露出之極薄銅層與絕緣基板設置通孔或/及盲孔之步驟、

對包含上述通孔或/及盲孔之區域實施除膠渣處理之步驟、

對包含上述通孔或/及盲孔之區域設置無電鍍敷層之步驟、

於上述無電鍍敷層之表面形成掩膜（mask）之步驟、

於未形成掩膜之上述無電鍍敷層之表面設置電解鍍敷層之步驟、

於上述電解鍍敷層或/及上述極薄銅層之表面設置蝕刻阻劑之步驟、

對上述蝕刻阻劑進行曝光而形成電路圖案之步驟、

藉由用有酸等腐蝕溶液之蝕刻或電漿等方法而去除上述極薄銅層及上述無電鍍敷層，形成電路之步驟、

去除上述蝕刻阻劑之步驟。

【0143】 設置通孔或/及盲孔之步驟、及其後之除膠渣步驟亦可不實施。

【0144】 此處，使用圖式對用有本發明之附載體之銅箔之印刷配線板之製造方法之具體例進行詳細說明。再者，此處，以具有形成有粗化處理層之極薄銅層之附載體之銅箔為例進行說明，但並不限定於此，即便使用具有未形成粗化處理層之極薄銅層之附載體之銅箔亦可同樣地實施下述印刷配線板之製造方法。

首先，如圖 3-A 所示，準備具有表面形成有粗化處理層之極薄銅層之附載體之銅箔（第 1 層）。

其次，如圖 3-B 所示，於極薄銅層之粗化處理層上塗佈抗蝕劑，並進行曝光、顯影，而將抗蝕劑蝕刻成規定之形狀。

其次，如圖 3-C 所示，於形成電路用之鍍敷後去除抗蝕劑，藉此，形成規定形狀之電路鍍敷。

其次，如圖 4-D 所示，以覆蓋電路鍍敷之方式（以掩埋電路鍍敷之方式）於極薄銅層上設置埋入樹脂，積層樹脂層，繼而，自極薄銅層側接著另一附載體之銅箔（第 2 層）。

其次，如圖 4-E 所示，自第 2 層之附載體之銅箔剝離載體。

其次，如圖 4-F 所示，於樹脂層之規定位置雷射開孔，使電路鍍敷露出而形成盲孔。

其次，如圖 5-G 所示，於盲孔中埋入銅而形成通孔填充物。

其次，如圖 5-H 所示，於通孔填充物上以上述圖 3-B 及圖 3-C 之方式形

成電路鍍敷。

其次，如圖 5-I 所示，自第 1 層之附載體之銅箔剝離載體。

其次，如圖 6-J 所示，藉由快速蝕刻而去除兩表面之極薄銅層，使樹脂層內之電路鍍敷之表面露出。

其次，如圖 6-K 所示，於樹脂層內之電路鍍敷上藉由焊料等形成凸塊，於該凸塊上形成銅柱。如此，製作用有本發明之附載體之銅箔之印刷配線板。

【0145】 上述另一附載體之銅箔（第 2 層）可使用本發明之附載體之銅箔，亦可使用先前之附載體之銅箔，進而亦可使用通常之銅箔。又，可於圖 5-H 所示之第 2 層電路上進而形成 1 層或複數層之電路，亦可藉由半加成法、減成法、部分加成法或改良型半加成法中之任一方法形成該等電路。

【0146】 又，上述第 1 層所使用之附載體之銅箔亦可於該附載體之銅箔之載體側表面具有基板。藉由具有該基板或樹脂層，而支撐第 1 層所使用之附載體之銅箔，變得難以產生皺褶，故而有生產性提高之優勢。再者，於上述基板，只要為有效支撐上述第 1 層所使用之附載體之銅箔者，則可使用全部基板。例如作為上述基板，可使用本案說明書中所記載之載體、預浸體、樹脂層或公知之載體、預浸體、樹脂層、金屬板、金屬箔、無機化合物之板、無機化合物之箔、有機化合物之板、有機化合物之箔。

【0147】 針對於載體側表面形成基板之時點並無特別限制，但必需於剝離載體前形成。尤佳為於上述附載體之銅箔之上述極薄銅層側表面形成樹脂層之步驟前形成，進而更佳為於附載體之銅箔之上述極薄銅層側表面形成電路之步驟前形成。

【0148】 本發明之附載體之銅箔較佳為以滿足下述（1）之方式控制極薄銅層表面之色差。於本發明中，所謂「極薄銅層表面之色差」，係表示

極薄銅層之表面之色差、或於實施粗化處理等各種表面處理之情形時該表面處理層表面之色差。即，本發明之附載體之銅箔較佳為以滿足下述（1）之方式控制極薄銅層、或粗化處理層、耐熱層或防銹層或鉻酸鹽處理層或者矽烷偶合層之表面之色差。

（1）極薄銅層、或粗化處理層、耐熱層或防銹層或鉻酸鹽處理層或者矽烷偶合處理層之表面之依據 JIS Z8730 之色差 ΔE^*ab 為 45 以上。

【0149】 此處，色差 ΔL 、 Δa 、 Δb 分別係利用色差計進行測定，調入黑/白/紅/綠/黃/藍，使用基於 JIS Z8730 之 L^*a^*b 表色系統所表示之綜合指標， ΔL 表示為白黑、 Δa 表示為紅綠、 Δb 表示為黃藍。又， ΔE^*ab 係使用該等色差，以下述數式 2 表示。

【0150】 （數式 2）

$$\Delta E^*ab = \sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2}$$

【0151】 上述色差可藉由增大極薄銅層形成時之電流密度、降低鍍敷液中之銅濃度、增大鍍敷液之線流速而調整。

又，上述色差亦可藉由對極薄銅層之表面實施粗化處理，設置粗化處理層而調整。於設置粗化處理層之情形時，可藉由使用包含銅及選自由鎳、鈷、鎢、鉬所構成之群中之一種以上之元素之電解液，較先前增大電流密度（例如 40~60 A/dm²），縮短處理時間（例如 0.1~1.3 秒）而調整。於極薄銅層之表面未設置粗化處理層之情形時，可藉由使用將 Ni 濃度設為其他元素之 2 倍以上之鍍敷浴，於極薄銅層、或耐熱層、防銹層或鉻酸鹽處理層或者矽烷偶合處理層之表面較先前低之電流密度（0.1~1.3 A/dm²）並增加處理時間（20 秒~40 秒）地設定而實施 Ni 合金鍍敷（例如 Ni-W 合金鍍敷、Ni-Co-P 合金鍍敷、Ni-Zn 合金鍍敷），從而達成。

【0152】 若極薄銅層表面之基於 JIS Z8730 之色差 ΔE^*ab 為 45 以上，則例如於附載體之銅箔之極薄銅層表面形成電路時，極薄銅層與電路之對

比度變得鮮明，其結果，視認性變得良好且可精度良好地進行電路之位置對準。極薄銅層表面之基於 JIS Z8730 之色差 ΔE^*_{ab} 較佳為 50 以上，更佳為 55 以上，進而較佳為 60 以上。

【0153】 於如上述般地控制極薄銅層或粗化處理層、或耐熱層、或防銹層或鉻酸鹽處理層或者矽烷偶合層之表面之色差之情形時，與電路鍍敷之對比度變得鮮明，視認性變得良好。因此，於如上述般之印刷配線板之例如圖 3-C 所示之製造步驟中，可精度良好地將電路鍍敷形成於規定位置。又，根據如上述般之印刷配線板之製造方法，成為於樹脂層埋入有電路鍍敷之構成，故而例如圖 6-J 所示般之藉由快速蝕刻之極薄銅層之去除時，藉由樹脂層保護電路鍍敷，保持其形狀，藉此，變得易形成微細電路。又，由於藉由樹脂層保護電路鍍敷，故而耐電子遷移性提高，良好地抑制電路之配線之導通。因此，變得易形成微細電路。又，如圖 6-J 及圖 6-K 所示般藉由快速蝕刻而去除極薄銅層時，成為電路鍍敷之露出面自樹脂層凹陷之形狀，故而易於該電路鍍敷上形成凸塊、進而於其上形成銅柱，製造效率提高。

【0154】 再者，埋入樹脂 (resin) 可使用公知之樹脂、預浸體。例如可使用 BT (Bismaleimide Triazine，雙順丁烯二醯亞胺三吡) 樹脂或含浸有 BT 樹脂之玻璃布的預浸體、Ajinomoto Fine-Techno 股份有限公司製造之 ABF 膜或 ABF。又，上述埋入樹脂 (resin) 可使用本說明書中所記載之樹脂層及/或樹脂及/或預浸體。

[實施例]

【0155】 其次，對實施例 (及比較例) 進行說明。再者，針對於該實施例，應可容易地理解，其係為了容易地理解本案發明而製作者，本案發明並不限制於下述實施例，而應根據本案說明書中所記載之全部內容把握技術思想。

【0156】 作為載體，準備厚度 $35\ \mu\text{m}$ 之長條電解銅箔（JX Nippon Mining & Metals 公司製造之 JTC）。於下述條件，對該銅箔之光澤面以輥對輥（Roll to Roll）型之連續鍍敷線進行電鍍，藉此，形成附著量 $4000\ \mu\text{m}/\text{dm}^2$ 之 Ni 層。

【0157】 Ni 層

硫酸鎳：250～300 g/L

氯化鎳：35～45 g/L

乙酸鎳：10～20 g/L

檸檬酸三鈉：15～30 g/L

光澤劑：糖精、丁炔二醇等

十二烷基硫酸鈉：30～100 ppm

pH 值：4～6

浴溫：50～70°C

電流密度：3～15 A/dm²

【0158】 於水洗及酸洗後，繼而於輥對輥型之連續鍍敷線上在下述條件於 Ni 層上進行電解鉻酸鹽處理，藉此使附著量 $11\ \mu\text{g}/\text{dm}^2$ 之 Cr 層附著。

電解鉻酸鹽處理

液體組成：重鉻酸鉀 1～10 g/L、鋅 0～5 g/L

pH 值：3～4

液體溫度：50～60°C

電流密度：0.1～2.6 A/dm²

庫侖量：0.5～30 As/dm²

【0159】 繼而，於輥對輥型之連續鍍敷線上在下述條件於 Cr 層上電鍍厚度 $2\sim 10\ \mu\text{m}$ 之極薄銅層而形成，藉此製造附載體之銅箔。

極薄銅層

銅濃度：30～120 g/L

H₂SO₄濃度：20～120 g/L

電解液溫度：20～80℃

電流密度：10～100 A/dm²

【0160】 針對於實施例（及比較例），使用 35 μm 之電解銅箔作為載體，但關於本案發明，銅箔之厚度、種類可應用全部公知之銅箔及銅合金箔之厚度、公知之銅箔及銅合金箔。再者，上述公知之銅箔及銅合金箔可為電解銅箔，亦可為壓延銅箔。

【0161】 （實施例 1-實施例 5、8、9、12 之共通事項）

於下述所示之條件對上述附載體之銅箔之極薄銅層之表面實施粗化處理。

（A）Cu 之一次粒子層形成

液體組成：Cu 15 g/升、硫酸 75 g/升

pH 值：1～3

溫度：35℃

電流密度（D_k）：40～60 A/dm²

時間：0.05～3 秒

【0162】 （B）由以 Cu、Co、Ni 組成之 3 元系合金所構成之二次粒子層之形成

液體組成：Cu 15 g/升、Co 8 g/升、Ni 8 g/升

pH 值：1～3

溫度：40℃

電流密度（D_k）：20～40 A/dm²

時間：0.05～3 秒

【0163】 於上述粗化處理中，形成平均粒徑為 0.25～0.45 μm 之 Cu

之一次粒子層、及形成於其上之平均粒徑為 $0.05 \sim 0.25 \mu\text{m}$ 之由以 Cu、Co、Ni 組成之 3 元系合金所構成之二次粒子層。

粗化粒子尺寸（粒徑）係以電子顯微鏡（SEM（掃描型電子顯微鏡））之倍率 30000 倍對附表面處理之銅箔之粗化粒子進行觀察，評價粗化粒子尺寸（粒徑）。再者，本案中，於掃描型電子顯微鏡照片之粒子上畫直線之情形時，將橫穿粒子之直線之長度最長之部分之粒子長度設為該粒子之粒徑。並且，算出觀察視野內之所測定之各粒子之粒徑之算術平均值，將該算術平均值設為平均粒徑。

粗化處理階段之 Ni 附著量為 $50 \sim 250 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ 。將該結果示於下述表 1。

【0164】（實施例 1 之條件）

由 Ni-Co 層構成之耐熱層、含有 Zn、Ni、Cr 之耐候層及/或防銹層、以及矽烷偶合處理係於上述所示之條件之範圍實施。以下表示形成耐熱層、耐候層及防銹層之條件。再者，將極薄銅層之厚度設為 $2 \mu\text{m}$ 。

1) 耐熱層（Ni-Co 層）

液體組成：Co $1 \sim 8\text{g}/\text{升}$ 、Ni $10 \sim 20\text{g}/\text{升}$

pH 值： $2 \sim 3$

溫度： $40 \sim 60^\circ\text{C}$

電流密度 (D_k)： $8 \sim 10\text{A}/\text{dm}^2$

時間： $0.05 \sim 3.0$ 秒

2) 耐候層（Zn-Ni 層）

液體組成：Ni $15 \sim 30\text{g}/\text{升}$ 、Zn $1 \sim 10\text{g}/\text{升}$

pH 值： $2 \sim 4$

溫度： $30 \sim 50^\circ\text{C}$

電流密度 (D_k)： $0.5 \sim 1.5\text{A}/\text{dm}^2$

時間： $0.05 \sim 3.0$ 秒

3) 防銹層 (Cr-Zn 層)

液體組成： $K_2Cr_2O_7$ ：1~10 g/升、Zn：0~5 g/升

pH 值：2~4

溫度：40~50°C

電流密度 (D_k)：1~3 A/dm²

時間：0.05~3.0 秒

【0165】 以使粗化處理層、耐熱層、耐候層、防銹層整體中之 Ni 附著量 (總 Ni 量) 以整體計成為 1093 μ g/dm² 之方式實施鍍敷處理。根據粗化處理層、耐熱層、耐候層、防銹層整體中之 Zn 附著量 (總 Zn 量)，總 Zn 量 / (總 Ni 量 + 總 Zn 量) = 0.13。

根據粗化處理層、耐熱層、耐候層、防銹層整體中之 Co 附著量 (總 Co 量)，總 Co 量 / (總 Ni 量 + 總 Zn 量) = 1.6。

如上所述，於將粗化處理層、耐熱層、耐候層、防銹層積層二層以上之情形時之 Ni 附著量、Zn 附著量、Co 附著量、Cr 附著量係表示各元素之附著量之總量者。

針對於表 1 及表 2，對實施例及比較例所對應處，視需要將該等一併記載。

【0166】 於藉由上述所製造之附表面處理之銅箔上塗佈聚醯胺酸 (宇部興產製造之 U Varnish A)，於 100°C 進行乾燥，於 315°C 進行硬化，而形成由聚醯亞胺樹脂基板所構成之覆銅積層板。

其次，對該覆銅積層板藉由通常之氯化銅-鹽酸蝕刻溶液而形成精細圖案電路。將該精細圖案電路基板於由硫酸 10 wt%、過氧化氫 2 wt% 所組成之水溶液浸漬 5 分鐘後，利用光學顯微鏡對樹脂基板與銅箔電路之界面進行觀察，實施滲入評價。

滲入評價之結果係滲入寬度 $\leq 3 \mu$ m，而為良好 (○)。

【0167】 將上述附載體之銅箔之極薄銅層側積層接著於玻璃布基材環氧樹脂板，其後，自載體剝離極薄銅層後，對該極薄銅層之來自環氧樹脂板之常態（室溫）剝離強度（kg/cm）進行測定，其後，耐鹽酸劣化率係以寬度 0.2 mm 之電路對於 18%鹽酸水溶液浸漬 1 小時後之剝離強度進行測定。

常態剝離強度為 0.99 kg/cm、耐鹽酸劣化性為 8（Loss%）以下（○），均為良好。

【0168】 爲了研究鹼蝕刻性，準備利用塑膠膠帶覆蓋上述附表面處理之銅箔之粗化處理面之試樣後，於由 NH_4OH ：6 莫耳/升、 NH_4Cl ：5 莫耳/升、 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ：2 莫耳/升所組成之溫度 50°C 之鹼性蝕刻溶液浸漬 7 分鐘後，對塑膠膠帶上之粗化粒子之殘存狀況進行確認。

鹼蝕刻評價之結果係未觀察到粗化粒子之殘存，鹼蝕刻性亦良好（○）。

【0169】 將上述結果示於 1。此外，Cr 附著量（總 Cr 量）以整體計為 $89 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ ，Co 附著量（總 Co 量）以整體計為 $2010 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ ，Zn 附著量（總 Zn 量）以整體計為 $163 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ 。

再者，上述各金屬附著量（粗化處理階段之 Ni 附著量、總 Ni 量、總 Co 量、總 Zn 量、總 Cr 量）之測定係將附表面處理之銅箔之表面處理面溶解於酸溶液，利用原子吸光分析（VARIAN 製造，AA240FS）進行評價。再者，粗化處理階段之 Ni 附著量係以與各實施例、各比較例相同之條件製造附載體之銅箔後僅設置粗化處理層，其後，採集試樣，以與總 Ni 量相同之方式測定 Ni 附著量。

【0170】 [表 1]

	極薄銅層 厚度 (μm)	Ni 附著量 (整體) (總 Ni 量) ($\mu\text{g}/\text{dm}^2$)	Ni 附著量 (粗化階段) ($\mu\text{g}/\text{dm}^2$)	Co 附著量 (整體) (總 Co 量) ($\mu\text{g}/\text{dm}^2$)	Zn 附著量 (整體) (總 Zn 量) ($\mu\text{g}/\text{dm}^2$)	總 Zn 量/ (總 Ni 量 + 總 Zn 量)	總 Co 量/ (總 Ni 量 + 總 Zn 量)	剝離強度 (kg/cm)	滲入寬度 (μm)	鹼蝕 刻性	耐鹽酸劣 化性 (Loss%)
實施例 1	2	1093	50~250	2010	163	0.13	1.6	0.99	≤ 3 (○)	○	8 (○)
實施例 2	10	451	50~250	1487	100	0.18	2.7	1.00	≤ 3 (○)	○	11 (○)
實施例 3	5	680	50~250	1763	157	0.19	2.1	0.99	≤ 3 (○)	○	25 (○)
實施例 4	3	759	50~250	1774	223	0.23	1.8	0.99	0 (○)	○	22 (○)
實施例 5	7	816	50~250	1857	235	0.22	1.8	0.99	0 (○)	○	12 (○)
實施例 6	3	1091	200~400	2475	240	0.18	1.9	0.97	0 (○)	○	9 (○)
實施例 7	3	789	300~550	2167	217	0.22	2.2	0.94	0 (○)	○	10 (○)
實施例 8	3	741	50~250	1437	15	0.02	1.9	0.99	0 (○)	○	5 (○)
實施例 9	3	771	50~250	1476	49	0.06	1.8	1.01	0 (○)	○	6 (○)
實施例 10	3	815	200~400	2978	117	0.13	3.2	0.99	≤ 5 (○)	○	8 (○)
比較例 1	3	1540	50~250	5444	10	0.01	3.5	0.98	> 5 (×)	×	6 (○)
比較例 2	3	1840	50~250	3058	199	0.10	1.5	0.99	≤ 3 (○)	×	7 (○)
比較例 3	3	310	50~250	723	207	0.40	1.4	0.97	≤ 3 (○)	○	35 (x)
比較例 4	3	600	50~250	1546	361	0.38	1.6	0.99	0 (○)	○	40 (x)

【0171】（實施例 2）

粗化階段之 Ni 附著量如上所述為 $50 \sim 250 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ 。

由 Ni-Co 層所構成之耐熱層、含有 Zn、Ni、Cr 之耐候層及/或防銹層、以及矽烷偶合處理係於上述所示之條件之範圍實施。以下表示形成耐熱層、耐候層及防銹層之條件。再者，將極薄銅層之厚度設為 $10 \mu\text{m}$ 。

【0172】 1) 耐熱層 (Ni-Co 層)

電流密度 (D_k): $4 \sim 6 \text{ A}/\text{dm}^2$

時間: $0.05 \sim 3.0$ 秒

2) 耐候層 (Zn-Ni 層)

電流密度 (D_k): $0.05 \sim 0.7 \text{ A}/\text{dm}^2$

時間: $0.05 \sim 3.0$ 秒

3) 防銹層 (Cr-Zn 層)

電流密度 (D_k): $1 \sim 3 \text{ A}/\text{dm}^2$

時間: $0.05 \sim 3.0$ 秒

【0173】 粗化處理層、耐熱層、耐候層、防銹層整體中之 Ni 附著量以整體（總 Ni 量）計為 $451 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ ，根據粗化處理層、耐熱層、耐候層、防銹層整體中之 Zn 附著量（總 Zn 量），總 Zn 量/（總 Ni 量+總 Zn 量）= 0.18，根據粗化處理層、耐熱層、耐候層、防銹層整體中之 Co 附著量（總 Co 量），總 Co 量/（總 Ni 量+總 Zn 量）= 2.7。

滲入評價之結果係滲入寬度 $\leq 3 \mu\text{m}$ ，而為良好（○）。

【0174】 密接強度評價之結果係常態剝離強度為 $1.00 \text{ kg}/\text{cm}$ 、耐鹽酸劣化性為 11 (Loss%)，而為良好（○）。鹼蝕刻評價中亦未觀察到殘存粒子，而為良好（○）。

將上述結果示於 1。此外，Cr 附著量以整體（總 Cr 量）計為 $84 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ ，Co 附著量（總 Co 量）以整體計為 $1487 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ ，Zn 附著量（總 Zn 量）以

整體計為 $100 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ 。

【0175】（實施例 3）

粗化階段之 Ni 附著量如上所述為 $50 \sim 250 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ 。

由 Ni-Co 層所構成之耐熱層、含有 Zn、Ni、Cr 之耐候層及/或防銹層、以及矽烷偶合處理係以上述所示之條件之範圍實施。以下表示形成耐熱層、耐候層及防銹層之條件。再者，將極薄銅層之厚度設為 $5 \mu\text{m}$ 。

【0176】 1) 耐熱層 (Ni-Co 層)

電流密度 (D_k): $6 \sim 8 \text{ A}/\text{dm}^2$

時間: $0.05 \sim 3.0$ 秒

2) 耐候層 (Zn-Ni 層)

電流密度 (D_k): $0.05 \sim 0.7 \text{ A}/\text{dm}^2$

時間: $0.05 \sim 3.0$ 秒

3) 防銹層 (Cr-Zn 層)

電流密度 (D_k): $2 \sim 4 \text{ A}/\text{dm}^2$

時間: $0.05 \sim 3.0$ 秒

【0177】 粗化處理層、耐熱層、耐候層、防銹層整體中之 Ni 附著量以整體（總 Ni 量）計為 $680 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ ，根據粗化處理層、耐熱層、耐候層、防銹層整體中之 Zn 附著量（總 Zn 量），總 Zn 量/（總 Ni 量+總 Zn 量）= 0.19，根據粗化處理層、耐熱層、耐候層、防銹層整體中之 Co 附著量（總 Co 量），總 Co 量/（總 Ni 量+總 Zn 量）= 2.1。滲入評價之結果係滲入寬度 $\leq 3 \mu\text{m}$ ，而為良好。

【0178】 密接強度評價之結果係常態剝離強度為 $0.99 \text{ kg}/\text{cm}$ 、耐鹽酸劣化性為 25 (Loss%)，強度並無問題。鹼蝕刻性係亦未觀察到殘存粒子，而為良好 (○)。

將上述結果示於 1。此外，Cr 附著量以整體（總 Cr 量）計為 $89 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ ，

Co 附著量以整體（總 Co 量）計為 $1763 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ ，Zn 附著量（總 Zn 量）以整體計為 $157 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ 。

【0179】 （實施例 4）

粗化階段之 Ni 附著量如上所述為 $50\sim 250 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ 。

由 Ni-Co 層所構成之耐熱層、含有 Zn、Ni、Cr 之耐候層及/或防銹層、以及矽烷偶合處理係於上述所示之條件之範圍實施。以下表示形成耐熱層、耐候層及防銹層之條件。再者，將極薄銅層之厚度設為 $3 \mu\text{m}$ 。

【0180】 1) 耐熱層（Ni-Co 層）

電流密度 (D_k): $6\sim 8 \text{ A}/\text{dm}^2$

時間: $0.05\sim 3.0$ 秒

2) 耐候層（Zn-Ni 層）

電流密度 (D_k): $1\sim 3 \text{ A}/\text{dm}^2$

時間: $0.05\sim 3.0$ 秒

3) 防銹層（Cr-Zn 層）

電流密度 (D_k): $0.05\sim 1.0 \text{ A}/\text{dm}^2$

時間: $0.05\sim 3.0$ 秒

【0181】 粗化處理層、耐熱層、耐候層、防銹層整體中之 Ni 附著量（總 Ni 量）以整體計為 $759 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ ，根據粗化處理層、耐熱層、耐候層、防銹層整體中之 Zn 附著量（總 Zn 量），總 Zn 量/（總 Ni 量+總 Zn 量）= 0.23，根據粗化處理層、耐熱層、耐候層、防銹層整體中之 Co 附著量（總 Co 量），總 Co 量/（總 Ni 量+總 Zn 量）= 1.8。滲入評價之結果係滲入寬度為 $0 \mu\text{m}$ ，而非常良好。

【0182】 密接強度評價之結果係常態剝離強度為 $0.99 \text{ kg}/\text{cm}$ 、耐鹽酸劣化性為 22 (Loss%)，強度並無問題。鹼蝕刻性亦良好 (○)。

將上述結果示於 1。此外，Cr 附著量以整體（總 Cr 量）計為 $90 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ ，

Co 附著量（總 Co 量）以整體計為 $1774 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ ，Zn 附著量（總 Zn 量）以整體計為 $223 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ 。

【0183】 （實施例 5）

粗化階段之 Ni 附著量如上所述為 $50 \sim 250 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ 。

由 Ni-Co 層所構成之耐熱層、含有 Zn、Ni、Cr 之耐候層及/或防銹層、以及矽烷偶合處理係於上述所示之條件之範圍實施。以下表示形成耐熱層、耐候層及防銹層之條件。再者，將極薄銅層之厚度設為 $7 \mu\text{m}$ 。

【0184】 1) 耐熱層（Ni-Co 層）

電流密度 (D_k): $6 \sim 8 \text{ A}/\text{dm}^2$

時間: $0.05 \sim 3.0$ 秒

2) 耐候層（Zn-Ni 層）

電流密度 (D_k): $0.6 \sim 1.5 \text{ A}/\text{dm}^2$

時間: $0.05 \sim 3.0$ 秒

3) 防銹層（Cr-Zn 層）

電流密度 (D_k): $1.0 \sim 3.0 \text{ A}/\text{dm}^2$

時間: $0.05 \sim 3.0$ 秒

【0185】 粗化處理層、耐熱層、耐候層、防銹層整體中之 Ni 附著量（總 Ni 量）以整體計為 $816 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ ，根據粗化處理層、耐熱層、耐候層、防銹層整體中之 Zn 附著量（總 Zn 量），總 Zn 量/（總 Ni 量+總 Zn 量）= 0.22，根據粗化處理層、耐熱層、耐候層、防銹層整體中之 Co 附著量（總 Co 量），總 Co 量/（總 Ni 量+總 Zn 量）= 1.8。滲入評價之結果係滲入寬度為 $0 \mu\text{m}$ ，而非常良好。

【0186】 密接強度評價之結果係常態剝離強度為 $0.99 \text{ kg}/\text{cm}$ 、耐鹽酸劣化性為 12 (Loss%)，而為良好。鹼蝕刻性亦良好 (○)。

將上述結果示於 1。此外，Cr 附著量以整體(總 Cr 量)計為 $115 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ ，

Co 附著量以整體（總 Co 量）計為 $1857 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ ，Zn 附著量（總 Zn 量）以整體計為 $235 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ 。

【0187】（實施例 6）

於下述所示之條件對上述附載體之銅箔實施粗化處理。再者，將極薄銅層之厚度設為 $3 \mu\text{m}$ 。

液體組成：Cu 10~20 g/升、Co 5~10 g/升、Ni 5~15 g/升

pH 值：2~4

溫度：30~50°C

電流密度 (D_k)：20~60 A/dm²

時間：0.5~5 秒

【0188】 藉由於上述條件實施粗化處理，而形成由平均粒徑 0.10~0.60 μm 構成之以 Cu、Co、Ni 組成之 3 元系合金之微細粗化粒子之聚集體。粗化粒子尺寸係以電子顯微鏡 (SEM) 之倍率 30000 倍對附表面處理之銅箔之粗化粒子進行觀察，評價粗化粒子尺寸。

粗化階段之 Ni 附著量為 200~400 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 。

【0189】 由 Ni-Co 層所構成之耐熱層、含有 Zn、Ni、Cr 之耐候層及/或防銹層、以及矽烷偶合處理係於上述所示之條件之範圍實施。以下表示形成耐熱層、耐候層及防銹層之條件。

1) 耐熱層 (Ni-Co 層)

電流密度 (D_k)：6~8 A/dm²

時間：0.05~3.0 秒

2) 耐候層 (Zn-Ni 層)

電流密度 (D_k)：2.0~4.0 A/dm²

時間：0.05~3.0 秒

3) 防銹層 (Cr-Zn 層)

電流密度 (D_k): 0 A/dm²

時間: 0.05~3 秒 (浸漬鉻酸鹽處理)

【0190】 粗化處理層、耐熱層、耐候層、防銹層整體中之 Ni 附著量以整體 (總 Ni 量) 計為 1091 $\mu\text{g/dm}^2$, 根據粗化處理層、耐熱層、耐候層、防銹層整體中之 Zn 附著量 (總 Zn 量), 總 Zn 量 / (總 Ni 量 + 總 Zn 量) = 0.18, 根據粗化處理層、耐熱層、耐候層、防銹層整體中之 Co 附著量 (總 Co 量), 總 Co 量 / (總 Ni 量 + 總 Zn 量) = 1.9。滲入評價之結果係滲入寬度為 0 μm , 而非常良好。

【0191】 密接強度評價之結果係常態剝離強度為 0.97 kg/cm、耐鹽酸劣化性為 ≤ 10 (Loss%) 以下, 而非常良好。鹼蝕刻性亦良好 (○)。

將上述結果示於表 1。此外, Cr 附著量以整體 (總 Cr 量) 計為 110 $\mu\text{g/dm}^2$, Co 附著量以整體 (總 Co 量) 計為 2475 $\mu\text{g/dm}^2$, Zn 附著量以整體 (總 Zn 量) 計為 240 $\mu\text{g/dm}^2$ 。

【0192】 (實施例 7)

於下述所示之條件對上述附載體之銅箔實施粗化處理。再者, 將極薄銅層之厚度設為 3 μm 。

液體組成: Cu 10~20 g/升、Co 5~10 g/升、Ni 8~20 g/升

pH 值: 2~4

溫度: 30~50°C

電流密度 (D_k): 20~60 A/dm²

時間: 0.5~5 秒

【0193】 藉由於上述條件實施粗化處理, 而形成由平均粒徑 0.05~0.35 μm 構成之以 Cu、Co、Ni 組成之 3 元系合金之微細粗化粒子之聚集體。粗化粒子尺寸係以電子顯微鏡 (SEM) 之倍率 30000 倍對附表面處理之銅箔之粗化粒子進行觀察, 評價粗化粒子尺寸。

粗化階段之 Ni 附著量為 $300 \sim 550 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ 。

【0194】 由 Ni-Co 層所構成之耐熱層、含有 Zn、Ni、Cr 之耐候層及/或防銹層、以及矽烷偶合處理係於上述所示之條件之範圍實施。以下表示形成耐熱層、耐候層及防銹層之條件。

1) 耐熱層 (Ni-Co 層)

電流密度 (D_k): $4 \sim 6 \text{ A}/\text{dm}^2$

時間: $0.05 \sim 3.0$ 秒

2) 耐候層 (Zn-Ni 層)

電流密度 (D_k): $1.5 \sim 3.5 \text{ A}/\text{dm}^2$

時間: $0.05 \sim 3.0$ 秒

3) 防銹層 (Cr-Zn 層)

電流密度 (D_k): $0 \text{ A}/\text{dm}^2$

時間: $0.05 \sim 3$ 秒 (浸漬鉻酸鹽處理)

【0195】 粗化處理層、耐熱層、耐候層、防銹層整體中之 Ni 附著量 (總 Ni 量) 以整體計為 $789 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ ，根據粗化處理層、耐熱層、耐候層、防銹層整體中之 Zn 附著量 (總 Zn 量)，總 Zn 量 / (總 Ni 量 + 總 Zn 量) = 0.22，根據粗化處理層、耐熱層、耐候層、防銹層整體中之 Co 附著量 (總 Co 量)，總 Co 量 / (總 Ni 量 + 總 Zn 量) = 2.2。滲入評價之結果係滲入寬度為 $0 \mu\text{m}$ ，而非常良好。

【0196】 密接強度評價之結果係常態剝離強度為 $0.94 \text{ kg}/\text{cm}$ 、耐鹽酸劣化性為 ≤ 10 (Loss%) 以下，而非常良好。鹼蝕刻性亦良好 (○)。

將上述結果示於表 1。此外，Cr 附著量以整體 (總 Cr 量) 計為 $55 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ ，Co 附著量以整體 (總 Co 量) 計為 $2167 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ ，Zn 附著量以整體 (總 Zn 量) 計為 $217 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ 。

【0197】 (實施例 8)

於與實施例 1 相同之粗化處理中，形成平均粒徑為 $0.25 \sim 0.45 \mu\text{m}$ 之 Cu 之一次粒子層、及形成於其上之平均粒徑為 $0.05 \sim 0.25 \mu\text{m}$ 之由以 Cu、Co、Ni 組成之 3 元系合金所構成之二次粒子層。

粗化粒子尺寸係以電子顯微鏡 (SEM) 之倍率 30000 倍對附表面處理之銅箔之粗化粒子進行觀察，評價粗化粒子尺寸。

粗化處理階段之 Ni 附著量為 $50 \sim 250 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ 。

【0198】 以下表示形成耐熱層、耐候層及防銹層之條件。再者，將極薄銅層之厚度設為 $3 \mu\text{m}$ 。

1) 耐熱層 (Ni-Co 層)

電流密度 (D_k): $6 \sim 8 \text{ A}/\text{dm}^2$

時間: $0.05 \sim 3.0$ 秒

2) 耐候層 (Zn-Ni 層)

電流密度 (D_k): $0 \sim 1.0 \text{ A}/\text{dm}^2$

時間: $0 \sim 2.0$ 秒

3) 防銹層 (Cr-Zn 層)

電流密度 (D_k): $1 \sim 3 \text{ A}/\text{dm}^2$

時間: $0.05 \sim 3.0$ 秒

【0199】 以使粗化處理層、耐熱層、耐候層、防銹層整體中之 Ni 附著量以整體 (總 Ni 量) 計成為 $741 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ 之方式實施鍍敷處理。根據粗化處理層、耐熱層、耐候層、防銹層整體中之 Zn 附著量 (總 Zn 量)，總 Zn 量 / (總 Ni 量 + 總 Zn 量) = 0.02。

根據粗化處理層、耐熱層、耐候層、防銹層整體中之 Co 附著量 (總 Co 量)，總 Co 量 / (總 Ni 量 + 總 Zn 量) = 1.9。

針對於下述實施例 8、9、21~26，於下述樹脂積層表面處理銅箔後，利用上述滲入評價方法對滲入進行評價。

於 220°C、2 小時之熱壓條件，於附表面處理之銅箔上積層 GHPL-830NX (Mitsubishi Gas 化學股份有限公司製造之 Type A)，形成覆銅積層板。

【0200】 其次，利用通常之氯化銅-鹽酸蝕刻溶液，對該覆銅積層板形成精細圖案電路。將該精細圖案電路基板於由硫酸 10 wt%、過氧化氫 2 wt% 所組成之水溶液浸漬 5 分鐘後，利用光學顯微鏡對樹脂基板與銅箔電路之界面進行觀察，進行滲入評價。

滲入評價之結果係滲入寬度為 0 μm ，而非常良好。

【0201】 密接強度評價之結果係常態剝離強度為 0.99 kg/cm、耐鹽酸劣化性為 5 (Loss%)，而非常良好。鹼蝕刻性亦良好 (○)。

將上述結果示於表 1。此外，Cr 附著量以整體(總 Cr 量)計為 90 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ ，Co 附著量以整體(總 Co 量)計為 1437 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ ，Zn 附著量(總 Zn 量)以整體計為 15 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 。

【0202】 (實施例 9)

於與實施例 1 相同之粗化處理中，形成平均粒徑為 0.25~0.45 μm 之 Cu 之一次粒子層、及形成於其上之平均粒徑為 0.05~0.25 μm 之由以 Cu、Co、Ni 組成之 3 元系合金所構成之二次粒子層。

粗化粒子尺寸係以電子顯微鏡 (SEM) 之倍率 30000 倍對附表面處理之銅箔之粗化粒子進行觀察，評價粗化粒子尺寸。

粗化處理階段之 Ni 附著量為 50~250 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 。

【0203】 以下表示形成耐熱層、耐候層及防銹層之條件。再者，將極薄銅層之厚度設為 3 μm 。

1) 耐熱層 (Ni-Co 層)

電流密度 (D_k): 6~8 A/dm^2

時間: 0.05~3.0 秒

2) 耐候層 (Zn-Ni 層)

電流密度 (D_k): $0.5 \sim 1.0 \text{ A/dm}^2$

時間: $0 \sim 2.0$ 秒

3) 防銹層 (Cr-Zn 層)

電流密度 (D_k): $1 \sim 3 \text{ A/dm}^2$

時間: $0.05 \sim 3.0$ 秒

【0204】 以使粗化處理層、耐熱層、耐候層、防銹層整體中之 Ni 附著量以整體 (總 Ni 量) 計成為 $771 \mu\text{g/dm}^2$ 之方式實施鍍敷處理。根據粗化處理層、耐熱層、耐候層、防銹層整體中之 Zn 附著量 (總 Zn 量), 總 Zn 量 / (總 Ni 量 + 總 Zn 量) = 0.06。

根據粗化處理層、耐熱層、耐候層、防銹層整體中之 Co 附著量 (總 Co 量), 總 Co 量 / (總 Ni 量 + 總 Zn 量) = 1.8。

【0205】 與實施例 8 相同之滲入評價之結果係滲入寬度為 $0 \mu\text{m}$, 而非常良好。密接強度評價之結果係常態剝離強度為 1.01 kg/cm 、耐鹽酸劣化性為 6 (Loss%), 而非常良好。鹼蝕刻性亦良好 (○)。

將上述結果示於表 1。此外, Cr 附著量以整體 (總 Cr 量) 計為 $90 \mu\text{g/dm}^2$, Co 附著量以整體 (總 Co 量) 計為 $1476 \mu\text{g/dm}^2$, Zn 附著量 (總 Zn 量) 以整體計為 $49 \mu\text{g/dm}^2$ 。

【0206】 (實施例 10)

在與實施例 6 相同之條件, 於上述附載體之銅箔形成粗化處理層。藉由上述條件實施粗化處理, 而形成由平均粒徑 $0.10 \sim 0.60 \mu\text{m}$ 構成之以 Cu、Co、Ni 組成之 3 元系合金之微細粗化粒子之聚集體。

粗化階段之 Ni 附著量為 $200 \sim 400 \mu\text{g/dm}^2$ 。

由 Ni-Co 層所構成之耐熱層、含有 Zn、Ni、Cr 之耐候層及/或防銹層、以及矽烷偶合處理係於上述所示之條件之範圍實施。以下表示形成耐熱層、耐候層及防銹層之條件。再者, 將極薄銅層之厚度設為 $3 \mu\text{m}$ 。

【0207】 1) 耐熱層 (Ni-Co 層)

液體組成：Co 1~10 g/升、Ni 1~10 g/升

pH 值：2~3

溫度：40~60°C

電流密度 (D_k)：6~8 A/dm²

時間：0.05~3.0 秒

2) 耐候層 (Zn-Ni 層)

電流密度 (D_k)：1.0~3.0 A/dm²

時間：0.05~3.0 秒

3) 防銹層 (Cr-Zn 層)

電流密度 (D_k)：0 A/dm²

時間：0.05~3 秒 (浸漬鉻酸鹽處理)

【0208】 粗化處理層、耐熱層、耐候層、防銹層整體中之 Ni 附著量以整體 (總 Ni 量) 計為 815 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ ，根據粗化處理層、耐熱層、耐候層、防銹層整體中之 Zn 附著量 (總 Zn 量)，總 Zn 量 / (總 Ni 量 + 總 Zn 量) = 0.13，根據粗化處理層、耐熱層、耐候層、防銹層整體中之 Co 附著量 (總 Co 量)，總 Co 量 / (總 Ni 量 + 總 Zn 量) = 3.2。滲入評價之結果係滲入寬度 $\leq 5 \mu\text{m}$ ，而為良好。

【0209】 密接強度評價之結果係常態剝離強度為 0.99 kg/cm、耐鹽酸劣化性為 8 (Loss%) 而良好。鹼蝕刻性良好 (○)。將上述結果示於表 1。此外，Cr 附著量以整體 (總 Cr 量) 計為 90 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ ，Co 附著量以整體 (總 Co 量) 計為 2978 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ ，Zn 附著量以整體 (總 Zn 量) 計為 117 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 。

【0210】 (實施例 11)

於與實施例 1 相同之粗化處理中，形成平均粒徑 0.2~0.45 μm 之 Cu 之一次粒子層、及形成於其上之平均粒徑為 0.05~0.25 μm 之由以 Cu、Co、

Ni 組成之 3 元系合金所構成之二次粒子層。

粗化粒子尺寸係以電子顯微鏡 (SEM) 之倍率 30000 倍對附表面處理之銅箔之粗化粒子進行觀察，評價粗化粒子尺寸。

粗化處理階段之 Ni 附著量為 $300 \sim 550 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ 。

【0211】 以下表示形成耐熱層、耐候層及防銹層之條件。再者，將極薄銅層之厚度設為 $3 \mu\text{m}$ 。

1) 耐熱層 (Ni-Co 層)

電流密度 (D_k): $6 \sim 8 \text{ A}/\text{dm}^2$

時間: $0.05 \sim 3.0$ 秒

2) 耐候層 (Zn-Ni 層)

電流密度 (D_k): $0.5 \sim 1.0 \text{ A}/\text{dm}^2$

時間: $0 \sim 2.0$ 秒

3) 防銹層 (Cr-Zn 層)

電流密度 (D_k): $1 \sim 3 \text{ A}/\text{dm}^2$

時間: $0.05 \sim 3.0$ 秒

【0212】 以使粗化處理層、耐熱層、耐候層、防銹層整體中之 Ni 附著量以整體 (總 Ni 量) 計成為 $1590 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ 之方式實施鍍敷處理。根據粗化處理層、耐熱層、耐候層、防銹層整體中之 Zn 附著量 (總 Zn 量)，總 Zn 量 / (總 Ni 量 + 總 Zn 量) = 0.10。

根據粗化處理層、耐熱層、耐候層、防銹層整體中之 Co 附著量 (總 Co 量)，總 Co 量 / (總 Ni 量 + 總 Zn 量) = 1.6。

【0213】 與實施例 1 相同之滲入評價之結果係滲入寬度為 $5 \mu\text{m}$ 以下，而為良好。密接強度評價之結果係常態剝離強度為 $1.02 \text{ kg}/\text{cm}$ 、耐鹽酸劣化性為 18 (Loss%)，而為良好。鹼蝕刻性亦良好 (○)。

將上述結果示於表 1。此外，Cr 附著量以整體 (總 Cr 量) 計為 $90 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ ，

Co 附著量以整體（總 Co 量）計為 $2762 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ ，Zn 附著量（總 Zn 量）以整體計為 $177 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ 。

【0214】（實施例 12）

於與實施例 1 相同之粗化處理中，形成平均粒徑 $0.2\sim 0.45 \mu\text{m}$ 之 Cu 之一次粒子層、及形成於其上之平均粒徑為 $0.05\sim 0.25 \mu\text{m}$ 之由以 Cu、Co、Ni 組成之 3 元系合金所構成之二次粒子層。

粗化粒子尺寸係以電子顯微鏡（SEM）之倍率 30000 倍對附表面處理之銅箔之粗化粒子進行觀察，評價粗化粒子尺寸。

粗化處理階段之 Ni 附著量為 $50\sim 250 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ 。

【0215】 以下表示形成耐熱層、耐候層及防銹層之條件。再者，將極薄銅層之厚度設為 $3 \mu\text{m}$ 。

1) 耐熱層（Ni-Co 層）

電流密度（ D_k ）： $6\sim 8 \text{ A}/\text{dm}^2$

時間： $0.05\sim 3.0$ 秒

2) 耐候層（Zn-Ni 層）

電流密度（ D_k ）： $0.5\sim 1.0 \text{ A}/\text{dm}^2$

時間： $0\sim 2.0$ 秒

3) 防銹層（Cr-Zn 層）

電流密度（ D_k ）： $1\sim 3 \text{ A}/\text{dm}^2$

時間： $0.05\sim 3.0$ 秒

【0216】 以使粗化處理層、耐熱層、耐候層、防銹層整體中之 Ni 附著量以整體（總 Ni 量）計成為 $360 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ 之方式實施鍍敷處理。根據粗化處理層、耐熱層、耐候層、防銹層整體中之 Zn 附著量（總 Zn 量），總 Zn 量/（總 Ni 量+總 Zn 量）=0.35。

根據粗化處理層、耐熱層、耐候層、防銹層整體中之 Co 附著量（總

Co 量)，總 Co 量/（總 Ni 量+總 Zn 量）=1.4。

【0217】 與實施例 1 相同之滲入評價之結果係滲入寬度為 $0\ \mu\text{m}$ ，而非常良好。密接強度評價之結果係常態剝離強度為 $0.96\ \text{kg/cm}$ 、耐鹽酸劣化性為 5（Loss%），而為良好。鹼蝕刻性亦良好（○）。

將上述結果示於表 1。此外，Cr 附著量以整體（總 Cr 量）計為 $90\ \mu\text{g/dm}^2$ ，Co 附著量以整體（總 Co 量）計為 $790\ \mu\text{g/dm}^2$ ，Zn 附著量（總 Zn 量）以整體計為 $194\ \mu\text{g/dm}^2$ 。

【0218】 （比較例 1）

在與實施例 1-5 相同之條件，於上述附載體之銅箔形成粗化處理層。粗化階段之 Ni 附著量為 $50\sim 250\ \mu\text{g/dm}^2$ 。

由 Ni-Co 層所構成之耐熱層、含有 Zn、Ni、Cr 之耐候層及/或防銹層、以及矽烷偶合處理係於上述所示之條件之範圍實施。以下表示形成耐熱層、耐候層及防銹層之條件。再者，將極薄銅層之厚度設為 $3\ \mu\text{m}$ 。

【0219】 1) 耐熱層（Ni-Co 層）

電流密度（ D_k ）： $10\sim 15\ \text{A/dm}^2$

時間： $0.05\sim 3.0$ 秒

2) 耐候層（Zn-Ni 層）

電流密度（ D_k ）： $0.05\sim 0.7\ \text{A/dm}^2$

時間： $0.05\sim 3.0$ 秒

3) 防銹層（Cr-Zn 層）

電流密度（ D_k ）： $0.5\sim 1.5\ \text{A/dm}^2$

時間： $0.05\sim 3.0$ 秒

【0220】 粗化處理層、耐熱層、耐候層、防銹層整體中之 Ni 附著量以整體（總 Ni 量）計為 $1540\ \mu\text{g/dm}^2$ ，根據粗化處理層、耐熱層、耐候層、防銹層整體中之 Zn 附著量（總 Zn 量），總 Zn 量/（總 Ni 量+總 Zn 量）=

0.01，根據粗化處理層、耐熱層、耐候層、防銹層整體中之 Co 附著量（總 Co 量），總 Co 量/（總 Ni 量+總 Zn 量）=3.5。滲入評價之結果係滲入寬度 $>5\ \mu\text{m}$ 而為不良。

【0221】 密接強度評價之結果係常態剝離強度為 $0.98\ \text{kg/cm}$ 、耐鹽酸劣化性為 6（Loss%），而為良好。然而，鹼蝕刻性係觀察到殘存粒子而為不良（x）。其結果，綜合評價不良。認為其原因在於：總 Zn 量/（總 Ni 量+總 Zn 量）較小。

將上述結果示於表 1。此外，Cr 附著量以整體（總 Cr 量）計為 $81\ \mu\text{g/dm}^2$ ，Co 附著量以整體（總 Co 量）計為 $5444\ \mu\text{g/dm}^2$ ，Zn 附著量以整體（總 Zn 量）計為 $10\ \mu\text{g/dm}^2$ 。

【0222】 （比較例 2）

在與實施例 1-5 相同之條件，於上述附載體之銅箔形成粗化處理層。粗化階段之 Ni 附著量為 $50\sim 250\ \mu\text{g/dm}^2$ 。

由 Ni-Co 層所構成之耐熱層、含有 Zn、Ni、Cr 之耐候層及/或防銹層、以及矽烷偶合處理係於上述所示之條件之範圍實施。以下表示形成耐熱層、耐候層及防銹層之條件。再者，將極薄銅層之厚度設為 $3\ \mu\text{m}$ 。

【0223】 1) 耐熱層（Ni-Co 層）

電流密度（ D_k ）： $10\sim 15\ \text{A/dm}^2$

時間： $0.05\sim 3.0$ 秒

2) 耐候層（Zn-Ni 層）

電流密度（ D_k ）： $0.1\sim 1.0\ \text{A/dm}^2$

時間： $0.05\sim 3.0$ 秒

3) 防銹層（Cr-Zn 層）

電流密度（ D_k ）： $0.5\sim 1.5\ \text{A/dm}^2$

時間： $0.05\sim 3.0$ 秒

【0224】 粗化處理層、耐熱層、耐候層、防銹層整體中之 Ni 附著量以整體（總 Ni 量）計為 $1840 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ ，根據粗化處理層、耐熱層、耐候層、防銹層整體中之 Zn 附著量（總 Zn 量），總 Zn 量/（總 Ni 量+總 Zn 量）= 0.10，根據粗化處理層、耐熱層、耐候層、防銹層整體中之 Co 附著量（總 Co 量），總 Co 量/（總 Ni 量+總 Zn 量）= 1.5。滲入評價之結果係滲入寬度 $\leq 3 \mu\text{m}$ ，而為良好。

【0225】 密接強度評價之結果係常態剝離強度為 $0.99 \text{ kg}/\text{cm}$ 、耐鹽酸劣化性為 7（Loss%）以下，而為良好。然而，鹼蝕刻性係觀察到殘存粒子而為不良（×）。其結果，綜合評價不良。認為其原因在於：總 Ni 附著量過多。

將上述結果示於表 1。此外，Cr 附著量以整體（總 Cr 量）計為 $84 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ ，Co 附著量以整體（總 Co 量）計為 $3058 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ ，Zn 附著量以整體（總 Zn 量）計為 $199 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ 。

【0226】 （比較例 3）

在與實施例 1-5 相同之條件，於上述附載體之銅箔形成粗化處理層。粗化階段之 Ni 附著量為 $50 \sim 250 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ 。

由 Ni-Co 層所構成之耐熱層、含有 Zn、Ni、Cr 之耐候層及/或防銹層、以及矽烷偶合處理係於上述所示之條件之範圍實施。以下表示形成耐熱層、耐候層及防銹層之條件。再者，將極薄銅層之厚度設為 $3 \mu\text{m}$ 。

【0227】 1) 耐熱層（Ni-Co 層）

電流密度（ D_k ）： $1.0 \sim 3.0 \text{ A}/\text{dm}^2$

時間： $0.05 \sim 3.0$ 秒

2) 耐候層（Zn-Ni 層）

電流密度（ D_k ）： $0.05 \sim 0.7 \text{ A}/\text{dm}^2$

時間： $0.05 \sim 3.0$ 秒

3) 防銹層 (Cr-Zn 層)

電流密度 (D_k): $0.5 \sim 1.5 \text{ A/dm}^2$

時間: $0.05 \sim 3.0$ 秒

【0228】 粗化處理層、耐熱層、耐候層、防銹層整體中之 Ni 附著量以整體 (總 Ni 量) 計為 $310 \mu\text{g/dm}^2$, 根據粗化處理層、耐熱層、耐候層、防銹層整體中之 Zn 附著量 (總 Zn 量), 總 Zn 量 / (總 Ni 量 + 總 Zn 量) = 0.40 , 全部粗化處理層、耐熱層中之 Co 附著量 (總 Co 量), 總 Co 量 / (總 Ni 量 + 總 Zn 量) = 1.4 。滲入評價之結果係滲入寬度 $\leq 3 \mu\text{m}$, 而為良好。

【0229】 密接強度評價之結果係常態剝離強度為 0.97 kg/cm 而良好, 但耐鹽酸劣化性為 $35 (\text{Loss}\%)$ 而不良。雖然鹼蝕刻性良好, 但綜合評價不良。認為其原因在於: Zn 比例較大。

將上述結果示於表 1。此外, Cr 附著量以整體 (總 Cr 量) 計為 $82 \mu\text{g/dm}^2$, Co 附著量以整體 (總 Co 量) 計為 $723 \mu\text{g/dm}^2$, Zn 附著量以整體 (總 Zn 量) 計為 $207 \mu\text{g/dm}^2$ 。

【0230】 (比較例 4)

在與實施例 1-5 相同之條件, 於上述附載體之銅箔形成粗化處理層。粗化階段之 Ni 附著量為 $50 \sim 250 \mu\text{g/dm}^2$ 。

由 Ni-Co 層所構成之耐熱層、含有 Zn、Ni、Cr 之耐候層及/或防銹層、以及矽烷偶合處理係於上述所示之條件之範圍實施。以下表示形成耐熱層、耐候層及防銹層之條件。再者, 將極薄銅層之厚度設為 $3 \mu\text{m}$ 。

【0231】 1) 耐熱層 (Ni-Co 層)

電流密度 (D_k): $1.0 \sim 3.0 \text{ A/dm}^2$

時間: $0.05 \sim 3.0$ 秒

2) 耐候層 (Zn-Ni 層)

電流密度 (D_k): $0.7 \sim 2.0 \text{ A/dm}^2$

時間：0.05～3.0 秒

3) 防銹層 (Cr-Zn 層)

電流密度 (D_k): 0.8～2.5 A/dm²

時間：0.05～3.0 秒

【0232】 粗化處理層、耐熱層、耐候層、防銹層整體中之 Ni 附著量以整體 (總 Ni 量) 計為 600 $\mu\text{g/dm}^2$ ，根據粗化處理層、耐熱層、耐候層、防銹層整體中之 Zn 附著量 (總 Zn 量)，總 Zn 量 / (總 Ni 量 + 總 Zn 量) = 0.38，根據粗化處理層、耐熱層、耐候層、防銹層整體中之 Co 附著量 (總 Co 量)，總 Co 量 / (總 Ni 量 + 總 Zn 量) = 1.6。滲入評價之結果係滲入寬度為 0 μm ，而為良好。

【0233】 密接強度評價之結果係常態剝離強度為 0.99 kg/cm 而良好，但耐鹽酸劣化性為 40 (Loss%) 而不良。鹼蝕刻性良好 (○)。然而，綜合評價不良。認為其原因在於：Zn 比例較大。

將上述結果示於表 1。此外，Cr 附著量以整體 (總 Cr 量) 計為 122 $\mu\text{g/dm}^2$ ，Co 附著量以整體 (總 Co 量) 計為 1546 $\mu\text{g/dm}^2$ ，Zn 附著量以整體 (總 Zn 量) 計為 361 $\mu\text{g/dm}^2$ 。

【0234】 (於改變中間層之組成之情形時之實施例)

(實施例 21)

其次，於載體與銅箔之間形成 CoMo 合金作為中間層，除此以外，在與實施例 1 相同之條件形成附載體之銅箔。於該情形時之 CoMo 合金中間層係藉由於下述液體組成之鍍敷液中進行鍍敷而製作。再者，將極薄銅層之厚度設為 2 μm 。

【0235】

(液體組成) $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$: 0.5～100 g/l

$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: 0.5～100 g/l

檸檬酸鈉二水合物：20～300 g/l

（溫度）10～70℃

（pH 值）3～5

（電流密度）0.1～60 A/dm²

【0236】 粗化處理層、耐熱層、耐候層、防銹層整體中之 Ni 附著量以整體（總 Ni 量）計為 1090 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ ，根據粗化處理層、耐熱層、耐候層、防銹層整體中之 Zn 附著量（總 Zn 量），總 Zn 量/（總 Ni 量+總 Zn 量）= 0.13，根據粗化處理層、耐熱層、耐候層、防銹層整體中之 Co 附著量（總 Co 量），總 Co 量/（總 Ni 量+總 Zn 量）= 1.6。滲入評價之結果係滲入寬度 $\leq 3 \mu\text{m}$ ，而為良好。

【0237】 密接強度評價之結果係常態剝離強度為 0.90 kg/cm、耐鹽酸劣化性為 10（Loss%）以下，而非常良好。鹼蝕刻性亦良好（○）。

將上述結果示於表 2。此外，Ni 附著量（粗化階段）為 50～250 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ ，Co 附著量以整體（總 Co 量）計為 2005 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ ，Zn 附著量以整體（總 Zn 量）計為 163 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 。

【0238】 [表 2]

	極薄銅 層厚度 (μm)	中間層	Ni 附著量 (整體) (總 Ni 量) ($\mu\text{g}/\text{dm}^2$)	Ni 附著量 (粗化階段) ($\mu\text{g}/\text{dm}^2$)	Co 附著量 (整體) (總 Co 量) ($\mu\text{g}/\text{dm}^2$)	Zn 附著量 (整體) (總 Zn 量) ($\mu\text{g}/\text{dm}^2$)	總 Zn 量/ (總 Ni 量 + 總 Zn 量)	總 Co 量/ (總 Ni 量 + 總 Zn 量)	剝離強度 (kg/cm)	滲入寬度 (μm)	鹼蝕 刻性	耐鹽酸 劣化性 (Loss%)
實施例 21	2	CoMo 合金	1090	50~250	2005	163	0.13	1.6	0.90	≤ 3 (○)	○	≤ 10 (○)
實施例 22	10	Cr	449	50~250	1481	99	0.18	2.7	0.91	≤ 3 (○)	○	11 (○)
實施例 23	2	Cr/CuP	1089	50~250	2003	163	0.13	1.6	0.90	≤ 3 (○)	○	≤ 10 (○)
實施例 24	10	Ni/Cr	452	50~250	1491	100	0.18	2.7	0.91	≤ 3 (○)	○	11 (○)
實施例 25	2	Co/鉻酸鹽	1095	50~250	2014	164	0.13	1.6	0.90	≤ 3 (○)	○	≤ 10 (○)
實施例 26	10	有機物	450	50~250	1484	99	0.18	2.7	0.91	≤ 3 (○)	○	11 (○)

【0239】（實施例 22）

其次，於載體與銅箔之間形成 Cr 作為中間層，除此以外，在與實施例 2 相同之條件形成附載體之銅箔。於該情形時之 Cr 中間層係藉由於下述液體組成之鍍敷液中進行鍍敷而製作。再者，將極薄銅層之厚度設為 $10\ \mu\text{m}$ 。

【0240】（液體組成）

CrO_3 : $200\sim 400\ \text{g/l}$

H_2SO_4 : $1.5\sim 4\ \text{g/l}$

(pH 值) $1\sim 4$

(液體溫度) $45\sim 60^\circ\text{C}$

(電流密度) $10\sim 40\ \text{A/dm}^2$

【0241】 粗化處理層、耐熱層、耐候層、防銹層整體中之 Ni 附著量以整體（總 Ni 量）計為 $449\ \mu\text{g/dm}^2$ ，根據粗化處理層、耐熱層、耐候層、防銹層整體中之 Zn 附著量（總 Zn 量），總 Zn 量/（總 Ni 量+總 Zn 量）= 0.18，根據粗化處理層、耐熱層、耐候層、防銹層整體中之 Co 附著量（總 Co 量），總 Co 量/（總 Ni 量+總 Zn 量）= 2.7。滲入評價之結果係滲入寬度 $\leq 3\ \mu\text{m}$ ，而為良好。

【0242】 密接強度評價之結果係常態剝離強度為 $0.91\ \text{kg/cm}$ 、耐鹽酸劣化性為 11 (Loss%)，而非常良好。鹼蝕刻性亦良好 (○)。

將上述結果示於表 2。此外，Ni 附著量（粗化階段）為 $50\sim 250\ \mu\text{g/dm}^2$ ，Co 附著量以整體（總 Co 量）計為 $1481\ \mu\text{g/dm}^2$ ，Zn 附著量以整體（總 Zn 量）計為 $99\ \mu\text{g/dm}^2$ 。

【0243】（實施例 23）

其次，於載體與銅箔之間形成 Cr/CuP 作為中間層，除此以外，在與實施例 1 相同之條件形成附載體之銅箔。於該情形時之 Cr/CuP 中間層係藉由於下述液體組成之鍍敷液中進行鍍敷而製作。再者，將極薄銅層之厚度設

爲 $2\ \mu\text{m}$ 。

【0244】（液體組成 1）

CrO_3 ：200～400 g/l

H_2SO_4 ：1.5～4 g/l

（pH 值）：1～4

（液體溫度）：45～60℃

（電流密度）：10～40 A/dm²

【0245】（液體組成 2）

$\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ：5～50 g/l

$\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ：50～300 g/l

（溫度）：30～60℃

（pH 值）：8～10

（電流密度）：0.1～1.0 A/dm²

【0246】 粗化處理層、耐熱層、耐候層、防銹層整體中之 Ni 附著量以整體（總 Ni 量）計爲 $1089\ \mu\text{g}/\text{dm}^2$ ，根據粗化處理層、耐熱層、耐候層、防銹層整體中之 Zn 附著量（總 Zn 量），總 Zn 量/（總 Ni 量+總 Zn 量）= 0.13，根據粗化處理層、耐熱層、耐候層、防銹層整體中之 Co 附著量（總 Co 量），總 Co 量/（總 Ni 量+總 Zn 量）= 1.6。滲入評價之結果係滲入寬度 $\leq 3\ \mu\text{m}$ ，而爲良好。

【0247】 密接強度評價之結果係常態剝離強度爲 0.90 kg/cm、耐鹽酸劣化性爲 10（Loss%）以下，而非常良好。鹼蝕刻性亦良好（○）。

將上述結果示於表 2。此外，Ni 附著量（粗化階段）爲 $50\sim 250\ \mu\text{g}/\text{dm}^2$ ，Co 附著量以整體（總 Co 量）計爲 $2003\ \mu\text{g}/\text{dm}^2$ ，Zn 附著量以整體（總 Zn 量）計爲 $163\ \mu\text{g}/\text{dm}^2$ 。

【0248】（實施例 24）

其次，於載體與銅箔之間形成 Ni/Cr 作為中間層，除此以外，在與實施例 2 相同之條件形成附載體之銅箔。於該情形時之 Ni/Cr 中間層係藉由於下述液體組成之鍍敷液中進行鍍敷而製作。再者，將極薄銅層之厚度設為 $10\ \mu\text{m}$ 。

【0249】（液體組成 1）

$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ：250～300 g/l

$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ：35～45 g/l

硼酸：10～50 g/l

（pH 值）：2～6

（浴溫）：30～70℃

（電流密度）：0.1～50 A/dm²

【0250】（液體組成 2）

CrO_3 ：200～400 g/l

H_2SO_4 ：1.5～4 g/l

（pH 值）：1～4

（液體溫度）：45～60℃

（電流密度）：10～40 A/dm²

【0251】 粗化處理層、耐熱層、耐候層、防銹層整體中之 Ni 附著量以整體（總 Ni 量）計為 $452\ \mu\text{g}/\text{dm}^2$ ，根據粗化處理層、耐熱層、耐候層、防銹層整體中之 Zn 附著量（總 Zn 量），總 Zn 量/（總 Ni 量+總 Zn 量）= 0.18，根據粗化處理層、耐熱層、耐候層、防銹層整體中之 Co 附著量（總 Co 量），總 Co 量/（總 Ni 量+總 Zn 量）= 2.7。滲入評價之結果係滲入寬度 $\leq 3\ \mu\text{m}$ ，而為良好。

【0252】 密接強度評價之結果係常態剝離強度為 0.91 kg/cm、耐鹽酸劣化性為 11（Loss%），而非常良好。鹼蝕刻性亦良好（○）。將上述結果示

於表 2。此外，Ni 附著量（粗化階段）為 $50 \sim 250 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ ，Co 附著量以整體（總 Co 量）計為 $1491 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ ，Zn 附著量以整體（總 Zn 量）計為 $100 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ 。

【0253】（實施例 25）

其次，於載體與銅箔之間形成 Co/鉻酸鹽處理之層作為中間層，除此以外，在與實施例 1 相同之條件形成附載體之銅箔。

於該情形時之 Co/鉻酸鹽處理之中間層係藉由於下述液體組成之鍍敷液中進行鍍敷而製作。再者，將極薄銅層之厚度設為 $2 \mu\text{m}$ 。

【0254】

（液體組成 1） $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ： $10 \sim 100 \text{ g/l}$

檸檬酸鈉二水合物： $30 \sim 200 \text{ g/l}$

（溫度）： $10 \sim 70^\circ\text{C}$

（pH 值）： $3 \sim 5$

（電流密度）： $0.1 \sim 60 \text{ A}/\text{dm}^2$

【0255】（液體組成 2）： CrO_3 ： $1 \sim 10 \text{ g/L}$

（溫度）： $10 \sim 70^\circ\text{C}$

（pH 值）： $10 \sim 12$

（電流密度）： $0.1 \sim 1.0 \text{ A}/\text{dm}^2$

【0256】 粗化處理層、耐熱層、耐候層、防銹層整體中之 Ni 附著量以整體（總 Ni 量）計為 $1095 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ ，根據粗化處理層、耐熱層、耐候層、防銹層整體中之 Zn 附著量（總 Zn 量），總 Zn 量/（總 Ni 量+總 Zn 量）= 0.13，根據粗化處理層、耐熱層、耐候層、防銹層整體中之 Co 附著量（總 Co 量），總 Co 量/（總 Ni 量+總 Zn 量）= 1.6。滲入評價之結果係滲入寬度 $\leq 3 \mu\text{m}$ ，而為良好。

【0257】 密接強度評價之結果係常態剝離強度為 $0.90 \text{ kg}/\text{cm}$ 、耐鹽酸劣化性為 10（Loss%）以下，而非常良好。鹼蝕刻性亦良好（○）。

將上述結果示於表 2。此外，Ni 附著量（粗化階段）為 $50 \sim 250 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ ，Co 附著量以整體（總 Co 量）計為 $2014 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ ，Zn 附著量以整體（總 Zn 量）計為 $164 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ 。

【0258】（實施例 26）

其次，於載體與銅箔之間形成有機物層作為中間層，除此以外，在與實施例 4 相同之條件形成附載體之銅箔。再者，將極薄銅層之厚度設為 $10 \mu\text{m}$ 。於該情形時之有機物層之中間層係於將液體溫度 40°C 、pH 值 5、濃度 $1 \sim 10 \text{ g/l}$ 之羧基苯并三唑水溶液霧狀噴出 $10 \sim 60$ 秒之條件製作。

【0259】粗化處理層、耐熱層、耐候層、防銹層整體中之 Ni 附著量以整體（總 Ni 量）計為 $450 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ ，根據粗化處理層、耐熱層、耐候層、防銹層整體中之 Zn 附著量（總 Zn 量），總 Zn 量/（總 Ni 量+總 Zn 量）= 0.18，根據粗化處理層、耐熱層、耐候層、防銹層整體中之 Co 附著量（總 Co 量），總 Co 量/（總 Ni 量+總 Zn 量）= 2.7。滲入評價之結果係滲入寬度 $\leq 3 \mu\text{m}$ ，而為良好。

【0260】密接強度評價之結果係常態剝離強度為 $0.91 \text{ kg}/\text{cm}$ 、耐鹽酸劣化性為 11（Loss%），而非常良好。鹼蝕刻性亦良好（○）。

將上述結果示於表 2。此外，Ni 附著量（粗化階段）為 $50 \sim 250 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ ，Co 附著量以整體（總 Co 量）計為 $1484 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ ，Zn 附著量以整體（總 Zn 量）計為 $99 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ 。

[產業上之可利用性]

【0261】於使用在附載體之銅箔之表面形成粗化處理後於其上形成耐熱層、防銹層，其後再實施矽烷偶合處理之附載體之銅箔的覆銅積層板中，於形成精細圖案印刷電路後對基板實施酸處理或化學蝕刻時，可提高對因酸滲入銅箔電路與基板樹脂之界面所引起之密接性降低之抑制，耐酸性密接強度優異，並且鹼蝕刻性優異。藉此，在電子機器之不斷發展中，

進一步推進半導體裝置之小型化、高積體化，對於該等印刷電路之製造步驟中所實施之處理更嚴格要求，本發明提供一種可滿足該等要求之有用之技術。

【符號說明】

【0262】

無。

申請專利範圍

1. 一種附載體之銅箔，其特徵在於：於依順序積層有載體、中間層、極薄銅層的附載體之銅箔之上述極薄銅層之表面，具有表面處理層，該表面處理層具有：藉由實施粗化（Treat）處理所形成之粗化處理層、形成於該粗化處理層上之由 Ni-Co 層所構成之耐熱層、及形成於該耐熱層上之含有 Zn、Ni、Cr 之耐候層及/或防銹層；上述表面處理層中之總 Zn 量/（總 Zn 量+總 Ni 量）為 0.02 以上 0.35 以下，上述表面處理層中之總 Ni 量為 $1600 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以下。
2. 如申請專利範圍第 1 項之附載體之銅箔，其中上述表面處理層中之總 Zn 量/（總 Zn 量+總 Ni 量）為 0.02 以上 0.23 以下，上述表面處理層中之總 Ni 量為 $1150 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以下。
3. 如申請專利範圍第 1 項之附載體之銅箔，其中上述表面處理層中之總 Ni 量為 $350\sim1350 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ 。
4. 如申請專利範圍第 2 項之附載體之銅箔，其中上述表面處理層中之總 Ni 量為 $350\sim1350 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ 。
5. 如申請專利範圍第 3 項之附載體之銅箔，其中上述表面處理層中之總 Ni 量為 $450\sim1100 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ 。
6. 如申請專利範圍第 4 項之附載體之銅箔，其中上述表面處理層中之總 Ni 量為 $450\sim1100 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ 。
7. 如申請專利範圍第 1 項之附載體之銅箔，其中上述表面處理層中之總 Co 量為 $770\sim3200 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ ，總 Co 量/（總 Zn 量+總 Ni 量）為 3.4 以下。
8. 如申請專利範圍第 2 項之附載體之銅箔，其中上述表面處理層中之總 Co 量為 $770\sim3200 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ ，總 Co 量/（總 Zn 量+總 Ni 量）為 3.4 以下。
9. 如申請專利範圍第 3 項之附載體之銅箔，其中上述表面處理層中之總 Co 量為 $770\sim3200 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ ，總 Co 量/（總 Zn 量+總 Ni 量）為 3.4 以下。

10. 如申請專利範圍第 4 項之附載體之銅箔，其中上述表面處理層中之總 Co 量為 $770 \sim 3200 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ ，總 Co 量/(總 Zn 量+總 Ni 量)為 3.4 以下。

11. 如申請專利範圍第 7 項之附載體之銅箔，其中上述表面處理層中之總 Co 量為 $770 \sim 2500 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ ，總 Co 量/(總 Zn 量+總 Ni 量)為 3.0 以下。

12. 如申請專利範圍第 8 項之附載體之銅箔，其中上述表面處理層中之總 Co 量為 $770 \sim 2500 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ ，總 Co 量/(總 Zn 量+總 Ni 量)為 3.0 以下。

13. 如申請專利範圍第 9 項之附載體之銅箔，其中上述表面處理層中之總 Co 量為 $770 \sim 2500 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ ，總 Co 量/(總 Zn 量+總 Ni 量)為 3.0 以下。

14. 如申請專利範圍第 10 項之附載體之銅箔，其中上述表面處理層中之總 Co 量為 $770 \sim 2500 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ ，總 Co 量/(總 Zn 量+總 Ni 量)為 3.0 以下。

15. 如申請專利範圍第 1 項之附載體之銅箔，其中上述表面處理層中之總 Cr 量為 $50 \sim 130 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ 。

16. 如申請專利範圍第 1 項之附載體之銅箔，其中上述粗化處理層之 Ni 量為 $50 \sim 550 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ 。

17. 如申請專利範圍第 1 至 16 項中任一項之附載體之銅箔，其中上述粗化處理層係由 Co、Cu、Ni 之元素所構成者。

18. 如申請專利範圍第 1 至 16 項中任一項之附載體之銅箔，其中上述粗化處理層係由平均粒徑 $0.05 \sim 0.60 \mu\text{m}$ 之微細粒子構成。

19. 如申請專利範圍第 1 至 16 項中任一項之附載體之銅箔，其中上述粗化處理層係由平均粒徑 $0.05 \sim 0.60 \mu\text{m}$ 之以 Cu、Co、Ni 組成之 3 元系合金之微細粒子所構成。

20. 如申請專利範圍第 1 至 16 項中任一項之附載體之銅箔，其中上述粗化處理層係由平均粒徑為 $0.25 \sim 0.45 \mu\text{m}$ 之一次粒子層、及形成於其上之平均粒徑為 $0.05 \sim 0.25 \mu\text{m}$ 之二次粒子層所構成。

21. 如申請專利範圍第 1 至 16 項中任一項之附載體之銅箔，其中上述粗

化處理層係由平均粒徑為 $0.25 \sim 0.45 \mu\text{m}$ 之 Cu 之一次粒子層、及形成於其上之平均粒徑為 $0.05 \sim 0.25 \mu\text{m}$ 之由以 Cu、Co、Ni 組成之 3 元系合金所構成之二次粒子層構成。

22. 如申請專利範圍第 1 至 16 項中任一項之附載體之銅箔，其中於上述表面處理層上具備樹脂層。

23. 一種附載體之銅箔，其特徵在於：於依順序積層有載體、中間層、極薄銅層的附載體之銅箔之上述極薄銅層之表面，具有表面處理層，該表面處理層具有：藉由實施粗化（Treat）處理所形成之粗化處理層、形成於該粗化處理層上之由 Ni-Co 層所構成之耐熱層、及形成於該耐熱層上之含有 Zn、Ni、Cr 之耐候層及/或防銹層；上述表面處理層中之總 Zn 量/（總 Zn 量+總 Ni 量）為 0.02 以上 0.35 以下，上述表面處理層中之總 Ni 量為 $1600 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以下，且為滿足以下（a）～（l）任一個以上之附載體之銅箔：

（a）上述表面處理層中之總 Zn 量/（總 Zn 量+總 Ni 量）為 0.02 以上 0.23 以下，上述表面處理層中之總 Ni 量為 $1150 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以下；

（b）上述表面處理層中之總 Ni 量為 $350 \sim 1350 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ ；

（c）上述表面處理層中之總 Ni 量為 $450 \sim 1100 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ ；

（d）上述表面處理層中之總 Co 量為 $770 \sim 3200 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ ，總 Co 量/（總 Zn 量+總 Ni 量）為 3.4 以下；

（e）上述表面處理層中之總 Co 量為 $770 \sim 2500 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ ，總 Co 量/（總 Zn 量+總 Ni 量）為 3.0 以下；

（f）上述表面處理層中之總 Cr 量為 $50 \sim 130 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ ；

（g）上述粗化處理層之 Ni 量為 $50 \sim 550 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ ；

（h）上述粗化處理層係由 Co、Cu、Ni 之元素所構成者；

（i）上述粗化處理層係由平均粒徑 $0.05 \sim 0.60 \mu\text{m}$ 之微細粒子構成；

（j）上述粗化處理層係由平均粒徑 $0.05 \sim 0.60 \mu\text{m}$ 之以 Cu、Co、Ni 組

成之 3 元系合金之微細粒子所構成；

(k) 上述粗化處理層係由平均粒徑為 $0.25 \sim 0.45 \mu\text{m}$ 之一次粒子層、及形成於其上之平均粒徑為 $0.05 \sim 0.25 \mu\text{m}$ 之二次粒子層所構成；

(1) 上述粗化處理層係由平均粒徑為 $0.25 \sim 0.45 \mu\text{m}$ 之 Cu 之一次粒子層、及形成於其上之平均粒徑為 $0.05 \sim 0.25 \mu\text{m}$ 之由以 Cu、Co、Ni 組成之 3 元系合金所構成之二次粒子層構成。

24. 一種印刷電路用銅箔，其係由申請專利範圍第 1 至 23 項中任一項之附載體之銅箔的上述極薄銅層構成。

25. 一種覆銅積層板，其係將上述申請專利範圍第 24 項之印刷電路用銅箔積層接著於樹脂基板而成。

26. 一種印刷配線板，其係使用申請專利範圍第 1 至 23 項中任一項之附載體之銅箔而製造而成。

27. 一種印刷電路板，其係使用申請專利範圍第 1 至 23 項中任一項之附載體之銅箔而製造而成。

28. 一種覆銅積層板，其係使用申請專利範圍第 1 至 23 項中任一項之附載體之銅箔而製造而成。

29. 一種印刷配線板之製造方法，其包含如下步驟：

準備申請專利範圍第 1 至 23 項中任一項之附載體之銅箔與絕緣基板之步驟、

積層上述附載體之銅箔與絕緣基板之步驟、

經過於積層上述附載體之銅箔與絕緣基板後剝離上述附載體之銅箔之載體之步驟，而形成覆銅積層板，

其後，藉由半加成法、減成法、部分加成法或改良型半加成法中之任一方法而形成電路之步驟。

30. 一種印刷配線板之製造方法，其包含如下步驟：

於申請專利範圍第 1 至 23 項中任一項之附載體之銅箔之上述極薄銅層側表面形成電路之步驟；

以掩埋上述電路之方式於上述附載體之銅箔之上述極薄銅層側表面形成樹脂層之步驟；

於上述樹脂層上形成電路之步驟；

於上述樹脂層上形成電路後剝離上述載體之步驟；及

於剝離上述載體後去除上述極薄銅層，藉此使形成於上述極薄銅層側表面之上述樹脂層所掩埋之電路露出之步驟。

31. 如申請專利範圍第 30 項之印刷配線板之製造方法，其中於上述樹脂層上形成電路之步驟係

於上述樹脂層上自極薄銅層側貼合另一附載體之銅箔，使用貼合於上述樹脂層之附載體之銅箔而形成上述電路之步驟。

32. 如申請專利範圍第 31 項之印刷配線板之製造方法，其中貼合於上述樹脂層上之另一附載體之銅箔係申請專利範圍第 1 至 23 項中任一項之附載體之銅箔。

33. 如申請專利範圍第 30 或 31 項之印刷配線板之製造方法，其中於上述樹脂層上形成電路之步驟係藉由半加成法、減成法、部分加成法或改良型半加成法中之任一方法而進行。

34. 如申請專利範圍第 32 項之印刷配線板之製造方法，其中於上述樹脂層上形成電路之步驟係藉由半加成法、減成法、部分加成法或改良型半加成法中之任一方法而進行。

35. 如申請專利範圍第 30 或 31 項之印刷配線板之製造方法，其進而包含：於將載體剝離之前，於附載體之銅箔之載體側表面形成基板之步驟。

36. 如申請專利範圍第 32 項之印刷配線板之製造方法，其進而包含：於將載體剝離之前，於附載體之銅箔之載體側表面形成基板之步驟。

37. 一種附載體之銅箔，其特徵在於：於依順序積層有載體、中間層、極薄銅層的附載體之銅箔之上述極薄銅層之表面，具有表面處理層，該表面處理層具有：藉由實施粗化（Treat）處理所形成之粗化處理層、形成於該粗化處理層上之由 Ni-Co 層所構成之耐熱層、及形成於該耐熱層上之含有 Zn 之耐候層及/或防銹層；上述表面處理層中之總 Zn 量/（總 Zn 量+總 Ni 量）為 0.02 以上 0.35 以下，上述表面處理層中之總 Ni 量為 $1600 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以下。

38. 一種附載體之銅箔，其特徵在於：於依順序積層有載體、中間層、極薄銅層的附載體之銅箔之上述極薄銅層之表面，具有表面處理層，該表面處理層具有：藉由實施粗化（Treat）處理所形成之粗化處理層、形成於該粗化處理層上之由 Ni-Co 層所構成之耐熱層、及形成於該耐熱層上之含有 Zn、Cr 之耐候層及/或防銹層；上述表面處理層中之總 Zn 量/（總 Zn 量+總 Ni 量）為 0.02 以上 0.35 以下，上述表面處理層中之總 Ni 量為 $1600 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以下。

圖式



圖1

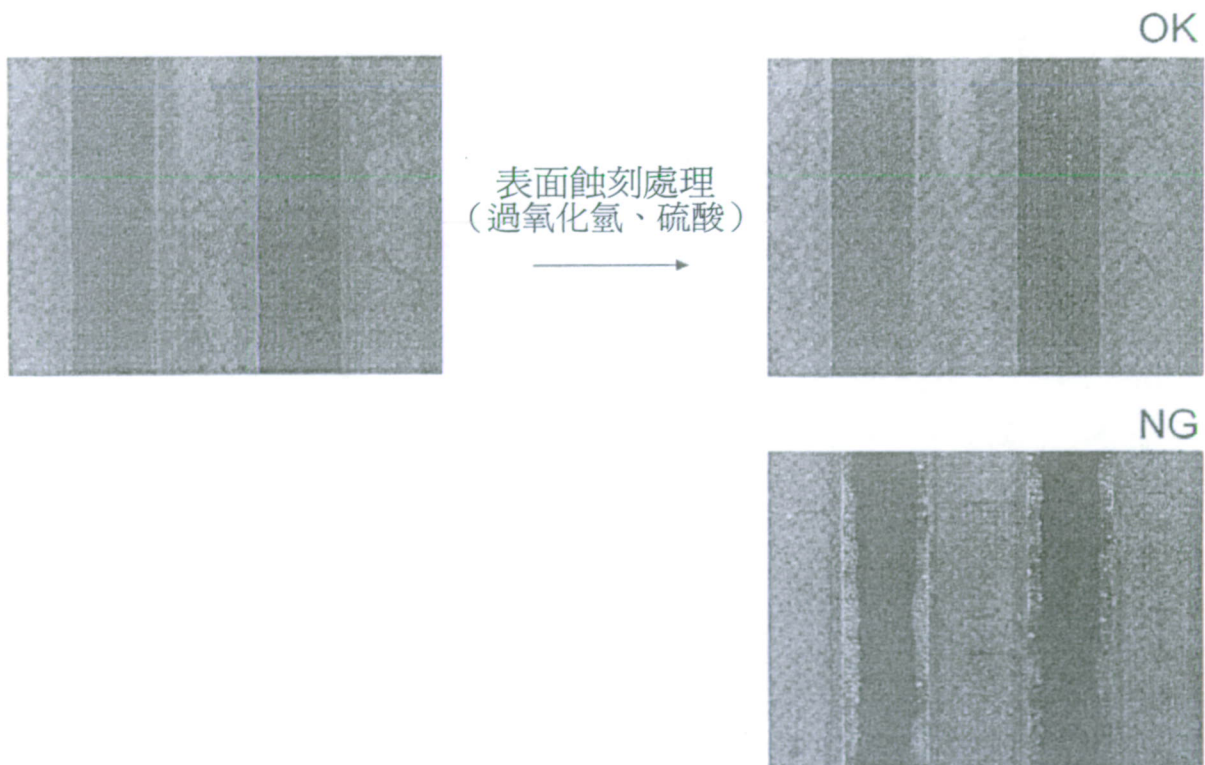


圖2

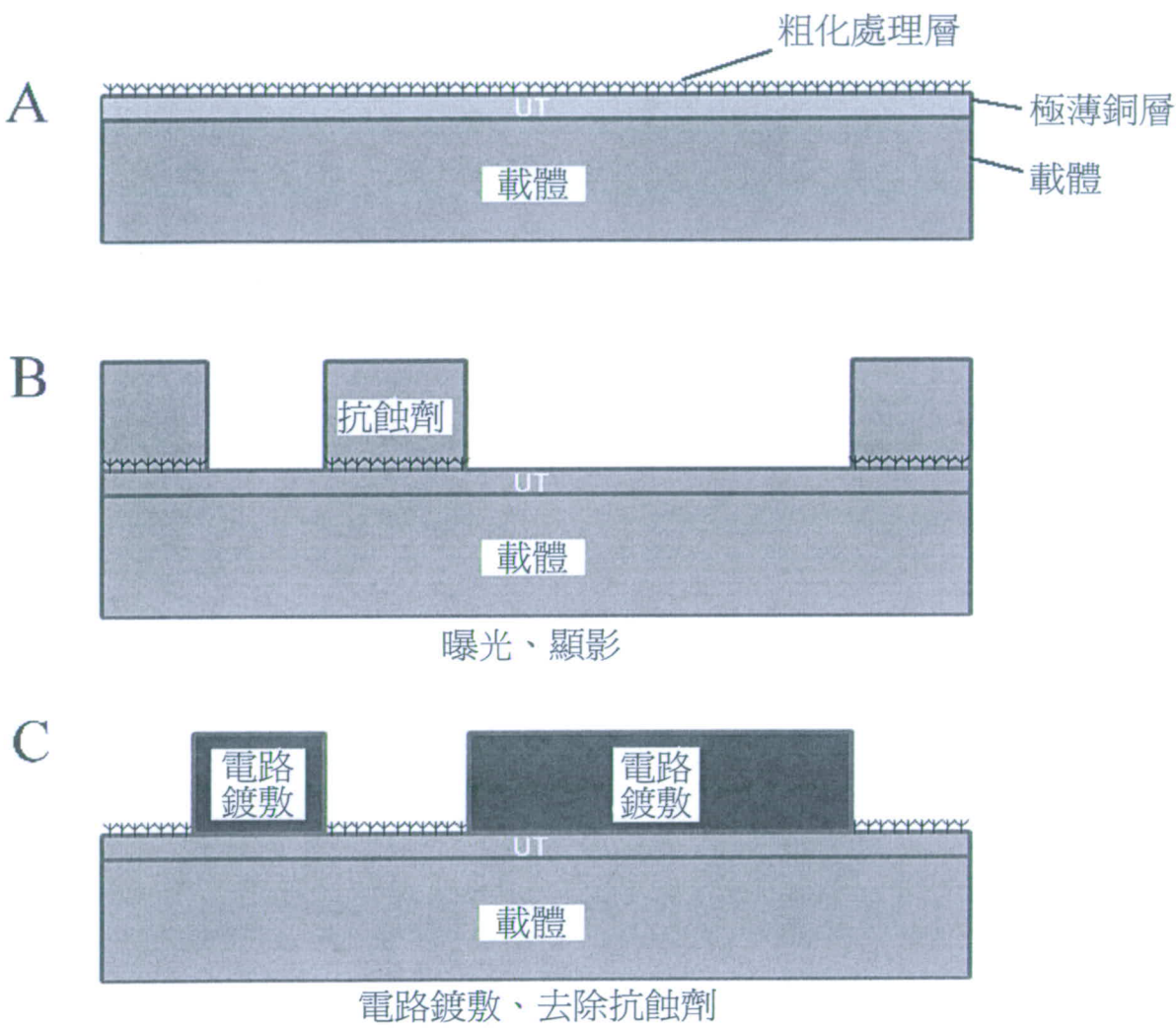
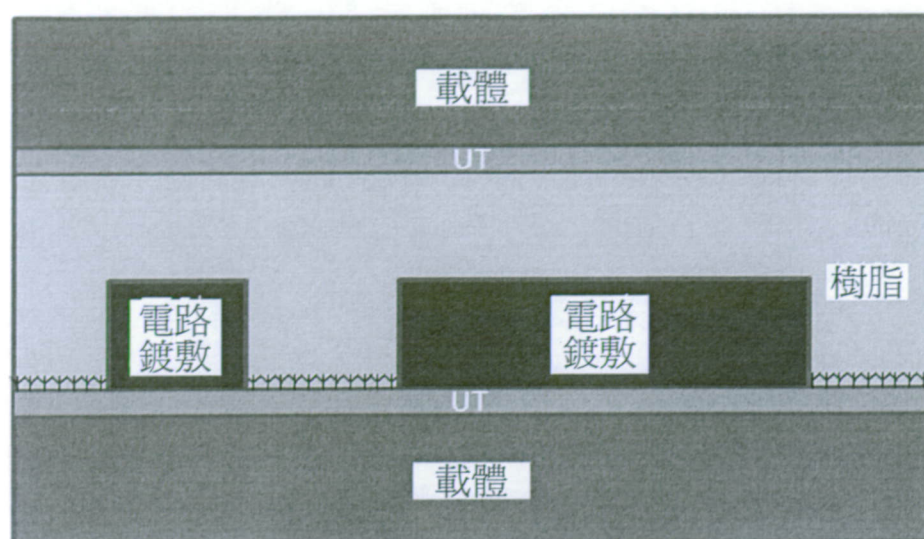


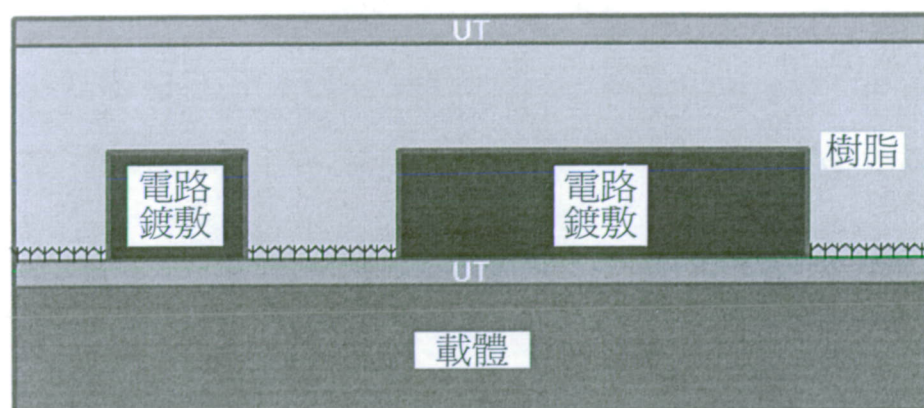
圖3

D



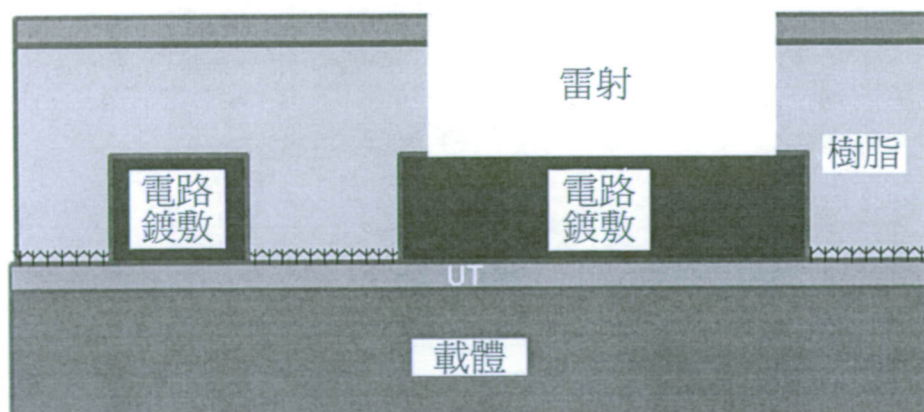
積層樹脂及附載體之銅箔

E



剝離第2層載體箔

F



雷射開孔

圖4

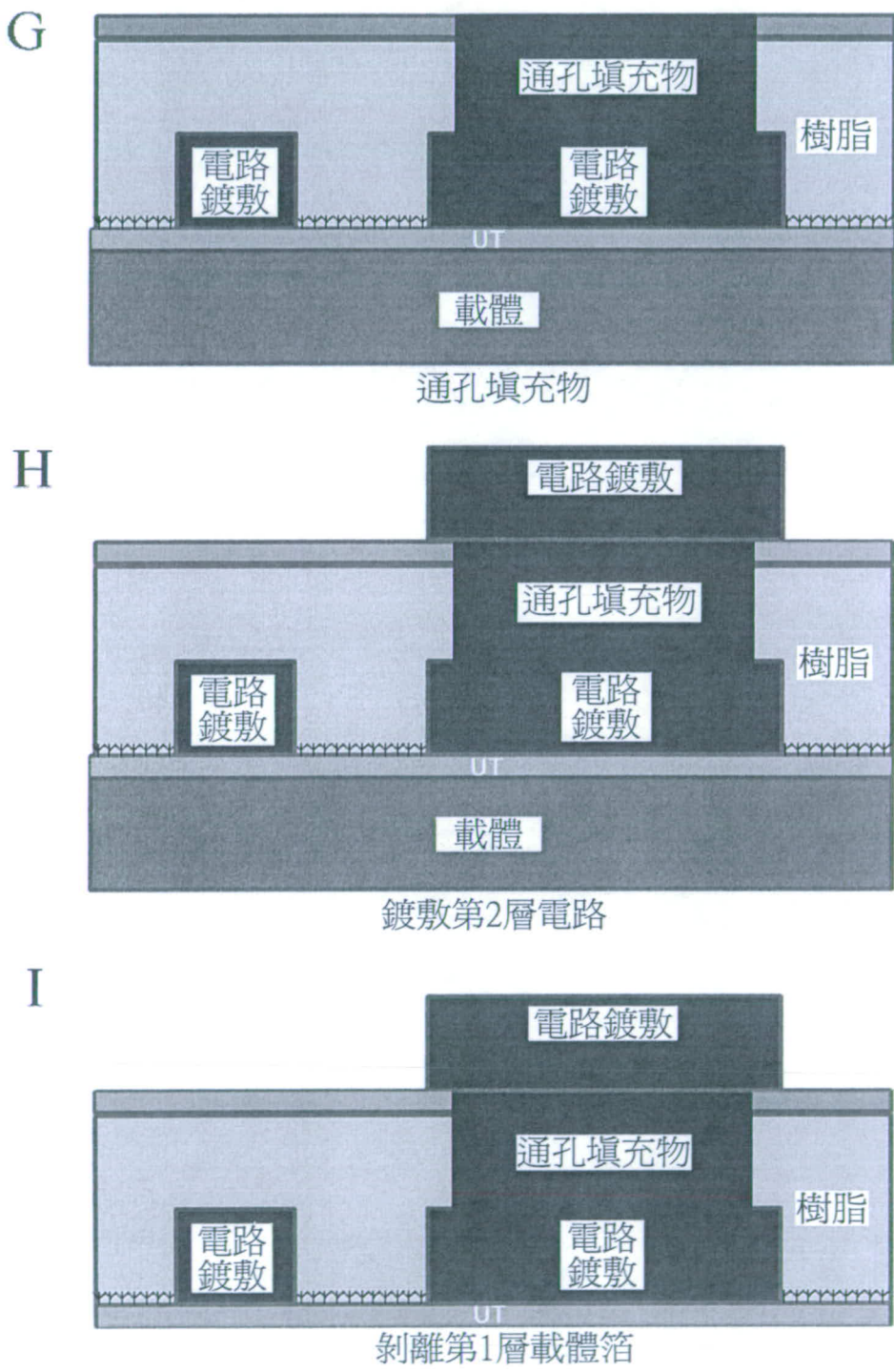
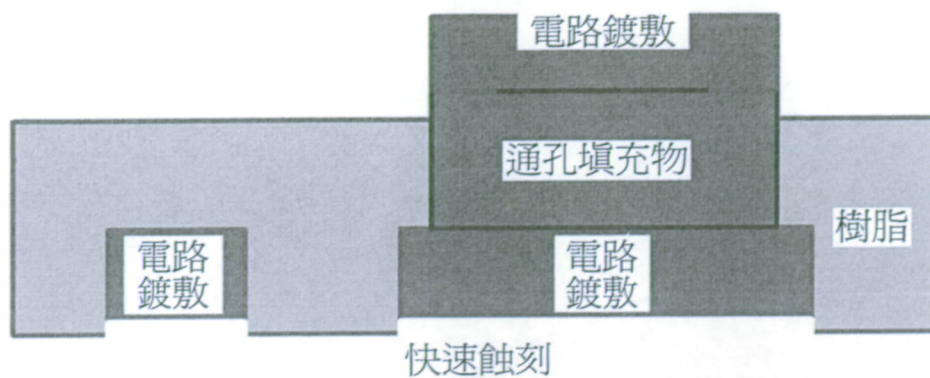


圖5

J



K

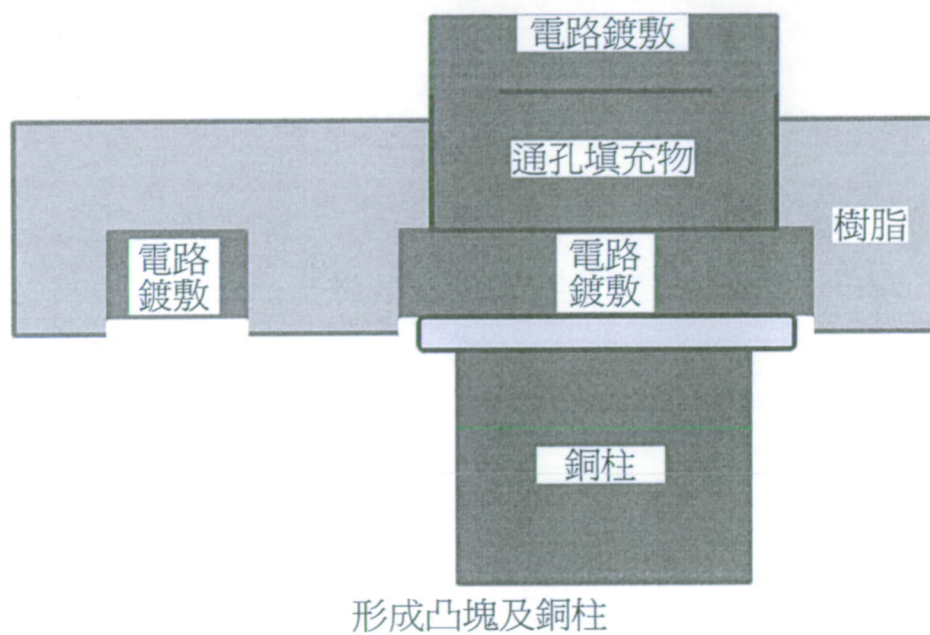


圖6