

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200510059297. X

[51] Int. Cl.

H05K 3/38 (2006.01)

H05K 3/06 (2006.01)

H05K 3/26 (2006.01)

B32B 15/08 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009年1月14日

[11] 授权公告号 CN 100452949C

[22] 申请日 2005.3.25

[21] 申请号 200510059297. X

[30] 优先权

[32] 2004. 3. 25 [33] JP [31] 2004 - 089274

[73] 专利权人 新日铁化学株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 新田龙三 松村康史

[56] 参考文献

JP2003 - 13156A 2003. 1. 15

US2003/0015345A1 2003. 1. 23

CN1211896A 1999. 3. 24

CN1410471A 2003. 4. 16

CN1377217A 2002. 10. 30

审查员 段小晋

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 陈 昕

权利要求书 2 页 说明书 12 页

[54] 发明名称

铜箔的表面处理方法及覆铜叠层板的制造方法

[57] 摘要

本发明涉及可提高铜的表面与树脂的粘合性的铜箔的表面处理方法和使用了该表面处理铜箔的覆铜叠层板。在表面处理过的铜箔上形成树脂层而得到的覆铜叠层板中所使用的表面处理铜箔的制造方法，包括通过下述工序在铜箔上形成用有机表面处理剂处理过的适当厚度的被覆层：采用溶解了具有至少1种以上的官能团、并有提高铜箔与树脂层的粘合力功能的有机表面处理剂的处理液（例如唑化合物）进行表面处理铜箔的表面处理工序；和使用可溶解上述有机表面处理剂的有机溶剂（例如甲醇）部分地溶解去除有机表面处理剂的表面层的洗涤工序。

1. 一种在铜箔上形成了用有机表面处理剂处理过的被覆层的表面处理铜箔的制造方法，其特征在于，是在表面处理过的铜箔上形成树脂层而得到的覆铜叠层板中所使用的表面处理铜箔的制造方法，具有下述工序：采用溶解了具有至少1种以上的官能团、并有提高铜箔与树脂层的粘合力的功能的有机表面处理剂的处理液，有机表面处理剂浓度在0.0001-1mol/L下使用，对铜箔表面处理的表面处理工序；和使用可溶解上述有机表面处理剂的有机溶剂，有机溶剂的洗涤在0-50℃的溶液温度下进行3-600秒钟，部分地溶解去除有机表面处理剂的表面层的洗涤工序；

其中，以氨基或硫醇基作为官能团。

2. 根据权利要求1所述的表面处理铜箔的制造方法，其中，在进行表面处理工序之前，用酸水溶液软腐蚀铜箔。

3. 根据权利要求2所述的表面处理铜箔的制造方法，其中，软腐蚀使用的酸水溶液的pH为2以下。

4. 根据权利要求1所述的表面处理铜箔的制造方法，其中，洗涤工序中使用的有机溶剂是选自碳数1-8的醇类、碳数3-6的酮类、碳数4-12的醚类、碳数3-7的酯类、碳数3-6的酰胺类、碳数2的亚砷化合物、碳数1-6的含卤素化合物以及碳数4-8的烃化合物的至少1种有机溶剂。

5. 根据权利要求4所述的表面处理铜箔的制造方法，其中，洗涤工序中使用的有机溶剂是选自甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、四氢呋喃、二噁烷、乙酸乙酯、乙酸丁酯、丙酮、甲乙酮、环己酮、二乙醚、丁基甲基醚、二甲基亚砷、二甲基乙酰胺、二甲基甲酰胺、甲苯、己烷及二氯甲烷的至少1种有机溶剂。

6. 根据权利要求1所述的表面处理铜箔的制造方法，其中，有机表面处理剂是具有作为官能团的氨基的化合物，树脂层为聚酰亚胺。

7. 根据权利要求1所述的表面处理铜箔的制造方法，其中，有机表面处理剂是具有氨基和硫醇基作为官能团的杂环化合物。

8. 一种覆铜叠层板的制造方法，其特征在于，在采用权利要求 1-7 的任 1 项所述的表面处理铜箔的制造方法得到的表面处理铜箔上涂布聚酰亚胺前驱体溶液，其后进行热处理，制成在铜箔上形成了聚酰亚胺层的叠层体。

铜箔的表面处理方法及覆铜叠层板的制造方法

技术领域

本发明涉及铜箔的表面处理方法及使用了表面处理过的铜箔的覆铜叠层板的制造方法。

背景技术

电子器械的电子电路使用将由绝缘材料和导电材料构成的叠层板进行了电路加工的印刷电路板。印刷电路板是用导电性材料在绝缘基板的表面（及内部）形成固定基于电气设计的导体图形的电路板，根据成为基材的树脂的种类不同大致分成板状的脊形印刷电路板、和富有柔软性的挠性印刷电路板。挠性印刷电路板的特征是有可挠性，在时常反复弯曲的可动部成为连接用必需部件。另外，由于也能够在电子器械内以折曲的状态收存，因此也作为节省空间的布线材料使用。成为挠性印刷电路板的材料的挠性基板在构成基材的树脂中较多地使用聚酰亚胺酯或聚酰亚胺，但作为用量，聚酰亚胺压倒性地多。另一方面，从导电性方面考虑一般地导电材料使用铜。

挠性基板从其结构看有三层挠性基板、和二层挠性基板。三层挠性基板为了将聚酰亚胺等的基膜和铜箔粘合一体化，使用环氧树脂或丙烯酸树脂等粘合剂，是采用基膜、粘合剂、铜箔这3层构成的叠层板。另一方面，二层挠性基板是采用特殊作法不使用粘合剂而采用基膜、铜箔这2层构成的叠层板。二层挠性基板由于作为有机材料只使用耐热性优异的聚酰亚胺树脂，因此可靠性比使用了耐热性差的环氧树脂或丙烯酸树脂等粘合剂的三层挠性基板高，另外，还能够进行电路整体的薄膜化，其用量也正在增加。

近年来，随着电子器械的高性能化、高功能化的要求提高，希望作为电子元件所使用的线路基板材料的印刷电路板高密度化。为了将印刷

电路板高密度化，需要减小电路布线的宽度和间隔、即细距化。如前所述，印刷电路板是粘合了导电性材料和树脂膜的电路板，但过去，作为导电性材料，为了提高与树脂的粘合力使用粗糙度高的或被粗化处理过的铜箔。可是，当在要求细距化的用途中使用采用粗糙度高的铜箔作成的叠层板时，在采用蚀刻形成电路时，产生在树脂上残留铜箔的根底残留，或蚀刻直线性降低，电路宽度易变得不均匀等问题。因此，为了将印刷电路板高密度化、细距化，有必要使用表面粗糙度小的铜箔。

可是，表面粗糙度小的铜箔由于锚效应、即树脂向铜箔表面凹凸的咬入小，因此得不到机械的粘合强度，因此对树脂的粘合力低。于是，提高表面粗糙度小的铜箔与树脂的粘合力成为课题。

[专利文献 1] 特开 2003-27162 号公报

[专利文献 2] 特开 2002-321310 号公报

例如，特开 2003-27162 号公报中公开了提供叠层板用的铜合金箔的方法，所述叠层板用的铜合金箔，是以含有聚酰胺酸的蜡为原料，对于作为树脂基板的双层印刷电路板用的叠层板，与蜡的润湿性良好，不实施粗化处理就能够与聚酰亚胺直接接合的表面粗糙度小的叠层板用的铜合金箔。可是，在上述方法中，为了提高粘合性，向铜合金中添加作为副原料的镍、铜铍母合金、银、铝、铜铍母合金、钴、铜铁母合金、镁、锰、铜磷母合金、铅、锡、钛及锌等是必要的，另外，对铜箔的有机防锈处理只表示为了改善与含有聚酰胺酸的蜡的润湿性而进行，粘合性的提高效果不充分。

另外，特开 2002-321310 号公报中公开了下述方法：通过使铜表面与含有唑化合物及有机酸的水溶液接触，在铜表面形成唑化合物的厚的被膜，从而提高与树脂的粘合力的方法。可是，只采用此方法时，粘合性的提高效果不充分。具有提高铜箔和树脂的粘合力的功能的有机表面处理剂在上述专利公报等中被报道，可以说是本领域技术人员公知的材料。

发明内容

如上所述，研讨了种种提高铜箔和树脂的粘合力方法，但能满足这个的方法尚未发现。本发明的目的是，提供可提高铜表面与树脂的粘合性的表面处理铜箔的制造方法和使用了该表面处理铜箔的覆铜叠层板。

为了达到上述目的，本发明人进行了研讨，发现通过研究铜箔的表面处理方法，可解决上述课题，从而完成了本发明。

即，本发明是一种在铜箔上形成了用有机表面处理剂处理过的被覆层的表面处理铜箔的制造方法，其特征在于，是在表面处理过的铜箔上形成树脂层而得到的覆铜叠层板中所使用的表面处理铜箔的制造方法，具有下述工序：采用溶解了具有至少1种以上的官能团、并有提高铜箔与树脂层的粘合力功能的有机表面处理剂的处理液，对铜箔表面处理的表面处理工序；和使用可溶解上述有机表面处理剂的有机溶剂，部分地溶解去除有机表面处理剂的表面层的洗涤工序。

另外，本发明是在用溶解了有机表面处理剂的处理液进行表面处理之前，用酸水溶液软腐蚀铜箔的上述的铜箔的表面处理铜箔的制造方法。在此，软腐蚀使用的酸水溶液优选是pH2以下。进一步地，本发明是有机表面处理剂具有作为官能团的氨基，树脂层为聚酰亚胺的上述的表面处理铜箔的制造方法。而且，本发明是有机表面处理剂为具有作为官能团的氨基和硫醇基的杂环化合物的上述的表面处理铜箔的制造方法。

另外，本发明是一种覆铜叠层板的制造方法，其特征在于，在用上述的表面处理铜箔的制造方法得到的表面处理铜箔上涂布聚酰亚胺前驱体溶液，其后进行热处理，制成在铜箔上形成了聚酰亚胺层的叠层体。

具体实施方式

首先说明本发明的表面处理铜箔的制造方法。

本发明使用的铜箔不特别限定，但在挠性基板用途中使用的情况的铜箔的优选厚度是5-50 μm 的范围，更优选是8-30 μm 的范围，但在要求细距的用途中使用的覆铜叠层板中，优选使用薄的铜箔，此情况下，

8-20 μm 的范围为合适。另外，本发明由于即使使用表面粗糙度小的铜箔也能得到对树脂层的优异的粘合性，因此特别适合于使用表面粗糙度小的铜箔的情况。优选的铜箔的表面粗糙度，用十点平均粗糙度表示，0.1-3 μm 的范围为合适。关于特别是在要求细距的用途中使用的铜箔，表面粗糙度用十点平均粗糙度表示，0.1-1 μm 的范围为合适。再者，铜箔中包括以铜为主成分的铜合金箔。

本发明的表面处理铜箔的制造方法，具有采用溶解了有机表面处理剂的处理液进行表面处理铜箔表面的表面处理工序。在表面处理铜箔时，为了去除铜箔表面的表面氧化物，优选预先用酸水溶液洗涤。将此处理叫做软腐蚀。在此，所使用的酸水溶液如果为酸性则也能够使用任何的水溶液，但特别优选盐酸水溶液或硫酸水溶液。另外，浓度在0.5-50wt%的范围为好，优选为1-5wt%的范围。pH优选为2以下。

作为在本发明的表面处理工序中使用的有机表面处理剂，是具有至少1种以上的官能团的化合物，处理液是在可溶解的溶剂中溶解该有机表面处理剂而得到的。有机表面处理剂从提高铜箔和树脂层的粘合力的物质中选择。因此，有机表面处理剂具有提高两者的粘合力的官能团。作为这样的官能团，优选的官能团例举出氨基或硫醇基。在有利性方面，有机表面处理剂是具有作为官能团的氨基和硫醇基的化合物，更优选是具有氨基和硫醇基作为取代基的杂环化合物。

作为构成此杂环化合物的杂环，具有有1-4个作为异种元素的N的单环或有2-3个环的稠环，也可以含有1-2个作为其他异种元素的O或S。优选是5-6元环的芳香族杂环或其稠环。

举出优选的有机表面处理剂的具体例子，有如下的化合物，但并不限于此。

5-氨基-1H-四唑、2-氨基-1,3,5-三嗪-4,6-二硫醇、3-氨基-1,2,4-三嗪、3-氨基-1,2,4-三唑、4-氨基-1,2,4-三唑、3-氨基-1,2,4-三唑-5-羧酸、3-氨基-1,2,4-三唑-5-硫醇、2-氨基-5-三氟甲基-1,3,4-噻二唑、5-氨基咪唑、4-氨基吡啶、5-氨基吡啶、3-氨基-1H-异吡啶、1-氨基异噻啉、5-氨基异噻啉、3-氨基异噻啉、5-氨基-2-

巯基苯并咪唑、6-氨基-2-巯基苯并咪唑、4-氨基-6-巯基吡唑[3, 4-d]嘧啶、2-氨基-4-甲氧基苯并噻唑、3-氨基-5-苯基吡唑、3-氨基-1-苯基-2-吡唑啉-5-酮、2-氨基-4-苯基-5-十四烷基噻唑、2-氨基-5-苯基-1, 3, 4-噻二唑、2-氨基-4-苯基噻唑、4-氨基-5-苯基-4H-1, 2, 4-三唑-3-硫醇、3-氨基酞酰肼、2-氨基-6-(甲基磺酰)苯并噻唑、2-氨基-4-甲基噻唑、2-氨基-5-(甲基硫代)-1, 3, 4-噻二唑、3-氨基-5-甲基硫代-1H-1, 2, 4-噻唑、6-氨基-1-甲基月桂基化合物、3-氨基-5-硝基苯并异噻唑、9-氨基-1, 2, 3, 4-四氢吡啶、9-氨基吡啶、2-氨基-1, 3, 4-噻二唑、5-氨基-1, 3, 4-噻二唑-2-硫醇、2-氨基噻唑、2-氨基-4-噻唑乙酸、2-氨基-2-噻唑啉、2-氨基-6-硫代氰酸酯苯并噻唑、DL- α -氨基-2-噻吩乙酸、3-氨基-5-羟基吡唑、2-氨基-3-羟基吡啶、5-氨基-8-羟基喹啉、2-氨基-4-羟基-6-三氟甲基嘧啶、2-氨基咪唑、5-氨基咪唑-4-羧酰胺、4-氨基-5-咪唑羧酰胺、2-氨基-4, 5-咪唑二腈、4-氨基-6-羟基-2-巯基嘧啶、2-氨基-4-羟基-6-甲基嘧啶、2-氨基-6-嘌呤硫醇、氨基吡嗪、3-氨基吡嗪-2-羧酸、3-氨基吡唑、3-氨基-4-吡唑腈、3-氨基-4-吡唑羧酰胺、3-氨基-4-吡唑羧酸、4-氨基吡唑[3, 4-d]嘧啶、1-氨基苕、2-氨基吡啶、3-氨基吡啶、4-氨基吡啶、4-氨基-5-(4-吡啶基)-4H-1, 2, 4-三唑-3-硫醇、2-氨基嘧啶、4-氨基嘧啶、N¹-(2-氨基-4-嘧啶基)磺酰胺、3-氨基吡咯烷、4-氨基喹哪啶、3-氨基喹啉、3-氨基绕丹宁、1-(3-氨基丙基)咪唑、2-氨基嘌呤、腺嘌呤、4-(氨基甲基)哌啶、3-(氨基甲基)哌啶、2-(氨基甲基)哌啶、3-氨基-5-甲基吡唑、2-(氨基甲基)吡啶、3-(氨基甲基)吡啶、4-(氨基甲基)吡啶、2-氨基-4-甲基嘧啶、3-氨基-2-甲基-4(3H)喹唑啉酮、5-氨基-2-甲基吡啶、5-氨基-3-甲基异噻唑、3-氨基-5-甲基异噻唑、3-氨基-2-甲氧基苯并咪唑、2-氨基- α -(甲氧基亚氨基)-4-噻唑乙酸、2-氨基-4-甲氧基-6-甲基嘧啶、2-氨基-4-甲氧基-6-甲基-1, 3, 5-三嗪、3-氨基-5-(4-甲氧基苯基)吡唑、5-氨基-2-甲氧基吡啶、4-氨基-6-甲氧基嘧啶、8-氨基-6-甲氧基喹啉、2-(氨基甲基)苯并异吡啶、2-氨基-1-甲基苯并咪唑、氮杂腺嘌呤、硫代鸟嘌呤等。可单独或组合

使用这些化合物。

另外，作为溶解有机表面处理剂的溶剂，可使用碳数 1-8 的烃系醇类，例如甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、叔丁醇、戊醇、己醇、庚醇、辛醇等；碳数 3-6 的酮类，例如丙酮 (acetone)、丙酮、甲乙酮、戊酮、己酮、甲基异丁基酮、环己酮等；碳数 4-12 的烃系醚类，例如二乙醚、乙二醇二甲基醚、二乙二醇二甲基醚、二乙二醇二乙基醚、二乙二醇二丁基醚、四氢呋喃等；碳数 3-7 的烃系酯类，例如乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯、 γ -丁内酯、丙二酸二乙酯等；碳数 3-6 的酰胺类，例如二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、四甲基尿素、六甲基磷酸三酰胺；碳数 2 的亚砷化合物，例如二甲基亚砷等；碳数 1-6 的含卤素化合物，例如氯甲烷、溴甲烷、二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、二氯乙烷、1, 2-二氯乙烷、1, 4-二氯丁烷、三氯乙烷、氯苯、邻二氯苯等；碳数 4-8 的烃化合物，例如丁烷、己烷、庚烷、辛烷、苯、甲苯、二甲苯等，但并不限于此。

处理液的有机表面处理剂浓度优选在 0.0001-1mol/L 下使用，从多余的有机表面处理剂在铜箔表面上的附着少的方面考虑，认为低浓度有利，但当过于低浓度时，失去了铜箔与树脂的粘合力提高效果，因此优选是 0.0005-0.002mol/L。

用上述处理液处理铜箔表面的情况，在处理面整个面上处理液和铜箔表面接触即可，其方法不被限定，但优选使之均匀接触。可以将铜箔浸渍在处理液中，还可以采用喷雾等喷吹到铜箔上，还可以用适当的工具涂布在铜箔上。另外，此时的处理液的温度优选是 10-100℃，更优选是 10-50℃ 的范围。使处理液和铜箔表面接触后，将铜箔取出至空气中，以停止接触的同时，去掉过剩地附着的液体，干燥，由此表面处理工序完成。

在本发明中，结束表面处理工序后，需要进行用有机溶剂溶解去除多余地附着在铜箔表面的有机表面处理剂的洗涤工序。在该洗涤工序中使用的有机溶剂，可使用能够溶解有机表面处理剂的溶剂。作为例子，可使用上述记载的有机溶剂，但从经济性的观点考虑，优选使用廉价的

甲醇。

在洗涤工序中用有机溶剂洗涤铜箔表面的方法不限定。可以浸渍在溶剂中，还可以通过喷雾等喷吹冲洗，也可以使之渗入到适当的基材中拭掉。该洗涤虽溶解去除多余地附着在铜箔表面的有机表面处理剂，但不能去除有机表面处理剂的全部。为了有利，洗涤去除有机表面处理剂，以使有机表面处理剂的膜在铜箔表面达到单分子膜左右的厚度。作为该方法，有首先在上述洗涤工序之前设置用水洗涤的工序，其次进行上述洗涤工序，然后再设置用水洗涤的工序的方法。此时的上述洗涤工序中的有机溶剂的温度优选是 0-100℃，更优选是 5-50℃ 的范围。另外，洗涤时间优选是 1-1000 秒钟，更优选是 3-600 秒钟的范围。有机溶剂的用量，优选是每 1m²铜箔为 1-500L、更优选是 3-50L 的范围。

在本发明中，通过利用上述洗涤工序调整存在于铜箔表面的有机表面处理剂，能够更提高制成铜箔叠层体的情况的与聚酰亚胺树脂的粘合力。作为有机表面处理剂，使用具有上述的氨基和硫醇基作为官能团的杂环化合物的情况的其铜箔上的存在量，使用能量分散型 X 射线 (EDX) 分析装置 (堀场制作所制造)，在加速电压为 10kV、发射电流为 10.0 μA、收集时间为 600 秒的测定条件下测定铜箔表面的情况检测出的硫浓度范围优选是 0.05-0.5wt%，更优选是 0.1-0.4wt%。从其他观点出发，采用通常的方法 (无洗涤处理) 使用有机表面处理剂表面处理的情况的有机表面处理剂的存在量 A、和经由使用溶解有机表面处理剂的有机溶剂部分地溶解洗涤处理用有机表面处理剂表面处理的表面层的洗涤工序之后的有机表面处理剂的存在量 B，在 B/A=0.05-0.8、优选在 0.2-0.65 的范围。在此，有机表面处理剂的存在量通过 EDX 分析计算硫醇、胺等官能团中的 S、N 等元素。当有机表面处理剂的浓度 (例如使用具有硫醇基作为官能团的表面处理剂的情况，硫浓度) 的范围在上述范围之外时，难于确保铜箔与树脂层的粘合力。

其次，说明本发明的覆铜叠层板的制造方法。

本发明的覆铜叠层板的制造方法，在上述那样得到的表面处理铜箔上涂布树脂液，其后进行热处理，制成在铜箔上形成了树脂层的叠层体。

在此，作为树脂层优选聚酰亚胺树脂层，作为树脂液优选聚酰亚胺前驱体溶液。

聚酰亚胺前驱体溶液一般地作为酸成分使用四羧酸或其酸酐，作为胺成分使用二胺化合物，在无水的条件下、有机极性溶剂中、在 0-100℃ 缩聚两者由此而合成。另外，也能够使用在该聚酰亚胺前驱体中引入了丙烯酰基的前驱体或引入了邻硝基苄基酯基的感光性聚酰亚胺前驱体。在感光性聚酰亚胺前驱体中也可以根据需要含有光聚合引发剂、光增敏剂、交联助剂等。

作为用作聚酰亚胺前驱体溶液的二胺化合物，例如举出对苯二胺、间苯二胺、2,4-二氨基甲苯、1,3-双-(3-氨基苯氧基)苯、4,4'-二氨基-2'-甲氧基苯并酰替苯胺、3,4'-二氨基二苯基醚、4,4'-二氨基-2,2'-二甲基联苯、4,4'-二氨基二苯基醚、2,2'-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷、4,4'-双-(3-氨基苯氧基)联苯、4,4'-二氨基二苯基丙烷、3,3'-二氨基苯酮、4,4'-二氨基二苯基硫醚等，这些二胺化合物，可分别单独使用、或者组合 2 种以上使用。

另外，作为四羧酸或其酸酐，例如举出苯均四酸二酐、3,4,3',4'-苯酮四羧酸二酐、3,4,3',4'-二苯基磺四羧酸二酐、无水苯偏三酸四羧酸系二酐、3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐、4,4'-羟基二酐酸二酐等。这些物质可分别单独使用、或者组合 2 种以上使用。

作为在聚酰亚胺前驱体溶液中使用的有机溶剂，例如可使用 N-甲基吡咯烷酮 (NMP)、二甲基甲酰胺 (DMF)、二甲基乙酰胺 (DMAc)、二甲基亚砷 (DMSO)、硫酸二甲酯、环丁砷、丁内酯、甲酚、苯酚、卤代苯酚、环己烷、二噁烷、四氢呋喃、ニグライム、三グライム等。这些溶剂可分别单独使用、或者组合 2 种以上使用。其中，特别优选 DMAc 和 NMP 等。溶剂的用量规定为可均匀溶解各成分充分的量。

在本发明的覆铜叠层板的制造方法中，在铜箔上涂布聚酰亚胺前驱体后，为了去除溶剂，将聚酰亚胺前驱体层酰亚胺化，进行加热。此情况下的去除溶剂的干燥条件，优选为 60-200℃、1-300 分钟，特别优选为 100-180℃、2-20 分钟，另外，固化条件优选为温度 130-420℃、1-300

分钟，特别优选为优选为温度 180-380℃、3-30 分钟。在溶剂干燥及固化时，可以是阶梯地升温而进行的间歇式，也可以是连续地上升温度而进行的连续固化式，其方法不限定。

采用本发明的覆铜叠层板的制造方法得到的叠层板，在聚酰亚胺层的单面或两面有铜箔，聚酰亚胺层的优选厚度范围是 3-100 μm，更优选是 10-50 μm 的范围。在两面具有铜箔的覆铜叠层板可通过下述过程制造：制造了单面具有铜箔的单面覆铜叠层板后，重合 2 片的单面覆铜叠层板的聚酰亚胺层并加热压接，或使单面覆铜叠层板的聚酰亚胺层重合铜箔并加热压接。

根据本发明，即使不进行过去为提高粘合力而进行的对铜箔的金属处理，通过采用有机表面处理剂的简便的表面处理，就能够飞跃地提高铜箔和树脂层间的粘合力。即使对于适合形成细距的低粗糙度铜箔也能够提高粘合力，因此能够以低成本制造用于高密度的印刷电路板的覆铜叠层板，其工业价值高。

以下叙述本发明的实施例。

合成例 1

在实施例中使用的含有聚酰胺酸的蜡，如下所述地制备。在 3 口烧瓶中加入二甲基乙酰胺 425g、2,2'-二甲基-4,4'-二氨基联苯 31.8g 及 1,3-双(4-氨基苯氧基)苯 4.9g，在室温搅拌 30 分。其后加入苯均四酸二酐 28.6g 及联苯基-3,4,3',4'-四羧酸二酐，在氮气氛下、室温搅拌 3 小时。测定粘度，结果在 30℃ 为 28000cps。

实施例 1

铜箔使用了未实施表面处理的未处理电解铜箔（表面粗糙度：十点平均粗糙度=约 0.8 μm、厚度：18 μm、20cm×13cm 四方形）。首先为了去除该铜箔表面的表面氧化被膜，在 5% 盐酸水溶液（pH<1、浴温约 20℃）浸渍 60 秒钟。为了除掉附着的酸，用离子交换水充分洗涤，喷吹压缩空气干燥。将这样处理的铜箔浸渍于在甲醇 1L 中溶解了 5-氨基-1H-四唑 80mg 的溶解了有机表面处理剂的处理液（浴温约 20℃）30 秒钟，进行表面处理，暂先提起到空气中，除掉多余的液体。接着在离子

交换水 750mL (浴温约 20℃) 中浸渍 60 秒钟, 其后喷吹压缩空气约 15 秒进行干燥。而且, 为了洗涤附着在铜箔表面的多余的有机表面处理剂, 在甲醇 750mL (浴温约 20℃) 中浸渍该铜箔 60 秒钟进行洗涤, 接着在离子交换水 750mL (浴温约 20℃) 中浸渍 60 秒钟, 其后喷吹压缩空气约 15 秒进行干燥, 得到表面处理铜箔 A。

实施例 2

使用与在实施例 1 中使用的铜箔相同的铜箔, 同样地用 5% 盐酸水溶液软腐蚀处理, 用离子交换水洗涤、干燥, 将这样处理的铜箔浸渍于在甲醇 1L 中溶解了 2-氨基-1, 3, 5-三嗪-4, 6-二硫醇 160mg 的溶解了有机表面处理剂的处理液 (浴温 20℃) 30 秒钟, 由此进行表面处理, 暂先提起到空气中, 除掉多余的液体。接着在离子交换水 750mL (浴温约 20℃) 中浸渍 60 秒钟, 其后喷吹压缩空气约 15 秒进行干燥。而且, 为了洗涤附着在铜箔表面的多余的有机表面处理剂, 在甲醇 750mL (浴温约 20℃) 中浸渍铜箔 60 秒钟进行洗涤, 接着在离子交换水 750mL (浴温约 20℃) 中浸渍 60 秒钟, 其后喷吹压缩空气约 15 秒进行干燥, 得到表面处理铜箔 B。为了分析该表面处理铜箔 B 的铜箔表面的表面处理剂的存在量, 利用能量分散型 X 射线 (XDX) 分析装置 (堀场制作所制造), 求出硫原子质量相对于全部原子质量的比例 (S%), 结果 S% 是 0.22%。测定条件是: 加速电压为 10kV、发射电流为 10.0 μA、收集时间为 600 秒的条件。

实施例 3

使用与在实施例 1 中使用的铜箔相同的铜箔, 同样地用 5% 盐酸水溶液软腐蚀处理, 用离子交换水洗涤、干燥, 将这样处理的铜箔浸渍于在甲醇 1L 中溶解了硫代鸟嘌呤 167mg 的溶解了有机表面处理剂的处理液 (浴温 20℃) 30 秒钟, 进行表面处理, 暂先提起到空气中, 除掉多余的液体。接着在离子交换水 750mL (浴温约 20℃) 中浸渍 60 秒钟, 其后喷吹压缩空气约 15 秒进行干燥。而且, 为了洗涤附着在铜箔表面的多余的有机表面处理剂, 在甲醇 750mL (浴温约 20℃) 中浸渍铜箔 60 秒钟进行洗涤, 接着在离子交换水 750mL (浴温约 20℃) 中浸渍 60 秒

钟，其后喷吹压缩空气约 15 秒进行干燥，得到表面处理铜箔 C。

实施例 4

使用与在实施例 1 中使用的铜箔相同的铜箔，同样地用 5%盐酸水溶液软腐蚀处理，用离子交换水洗涤、干燥，将这样处理的铜箔浸渍于在甲醇 1L 中溶解了 5-氨基-1, 3, 4-噻二唑-2-硫醇 150mg 的溶解了有机表面处理剂的处理液（浴温 20℃）30 秒钟，进行表面处理，暂先提起到空气中，除掉多余的液体。接着在离子交换水 750mL（浴温约 20℃）中浸渍 60 秒钟，其后喷吹压缩空气约 15 秒进行干燥。而且，为了洗涤附着在铜箔表面的多余的有机表面处理剂，在甲醇 750mL（浴温约 20℃）中浸渍铜箔 60 秒钟进行洗涤，接着在离子交换水 750mL（浴温约 20℃）中浸渍 60 秒钟，其后喷吹压缩空气约 15 秒进行干燥，得到表面处理铜箔 D。

比较例 1

使用与在实施例 1 中使用的铜箔相同的铜箔，同样地用 5%盐酸水溶液软腐蚀处理，用离子交换水洗涤、干燥，将这样处理的铜箔浸渍于在甲醇 1L 中溶解了 5-氨基-1H-四唑 80mg 的溶解了有机表面处理剂的处理液（浴温 20℃）30 秒钟，进行表面处理，暂先提起到空气中，除掉多余的液体。接着在离子交换水 750mL（浴温约 20℃）中浸渍 60 秒钟，其后喷吹压缩空气约 15 秒进行干燥，得到表面处理铜箔 E。

比较例 2

使用与在实施例 1 中使用的铜箔相同的铜箔，同样地用 5%盐酸水溶液软腐蚀处理，用离子交换水洗涤、干燥，得到表面处理铜箔 F。该表面处理铜箔 F 的铜箔表面的 EDX 分析的 S%是 0%。

比较例 3

与实施例 2 同样地软腐蚀后，洗涤，干燥。将这样处理的铜箔浸渍于在甲醇 1L 中溶解了 2-氨基-1, 3, 5-三嗪-4, 6-二硫醇 320mg 的溶解了有机表面处理剂的处理液（浴温 20℃）30 秒钟，由此进行表面处理，暂先提起到空气中，除掉多余的液体。接着喷吹压缩空气约 15 秒进行干燥，得到表面处理铜箔 G。该表面处理铜箔 G 的铜箔表面的 EDX 分析

的 S% 是 0.69%。

实施例 5

在上述实施例及比较例中制备的表面处理铜箔 A-G 上以厚度约 50 μm 涂布含有由合成例 1 制备的含有聚酰胺酸的蜡，在 130℃ 加热干燥后，在最终温度 360℃ 加热固化 3 分钟，由此制作了由作为聚酰亚胺被膜的聚酰亚胺和铜箔这 2 层组成的覆铜叠层板。在此，聚酰亚胺被膜的厚度是约 25 μm 。

关于得到的覆铜叠层板，使用切割机切断成宽度为 10mm 的短片状，以在室温下，180°、100 π -儿强度，使用拉伸试验机测定，由此评价粘合力。表 1 示出粘合力评价结果。

表 1

| 表面处理铜箔 | 粘合力 (kN/m) |
|--------|------------|
| A | 0.80 |
| B | 1.25 |
| C | 1.10 |
| D | 0.90 |
| E(比较例) | 0.39 |
| F(比较例) | 0.10 |
| G(比较例) | 0.50 |

表面处理铜箔 A-D 是与树脂层的粘合性优异的，但 E-G 是与树脂层的粘合性差的。