



(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 I808765 B

(45)公告日：中華民國 112 (2023) 年 07 月 11 日

(21)申請案號：111118930

(22)申請日：中華民國 111 (2022) 年 05 月 20 日

(51)Int. Cl. : C25D3/38 (2006.01)

C25D7/06 (2006.01)

B32B15/08 (2006.01)

H05K1/09 (2006.01)

(30)優先權：2021/05/20 日本

2021-085489

2021/05/20 日本

2021-085490

2022/03/16 日本

2022-041749

(71)申請人：日商三井金屬鑛業股份有限公司(日本)MITSUI MINING & SMELTING COMPANY, LTD. (JP)

日本

(72)發明人：小出沙織 KOIDE, SAORI (JP)；細川真 HOSOKAWA, MAKOTO (JP)；栗原美穗 KURIHARA, MIHO (JP)；田坂知里 TASAKA, CHISATO (JP)；四井綾子 YOTSUI, AYAKO (JP)；溝口美智 MIZOGUCHI, MISATO (JP)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

CN 107429417A

JP 2016-89192A

WO 2018/211951A1

審查人員：林春佳

申請專利範圍項數：9 項 圖式數：6 共 39 頁

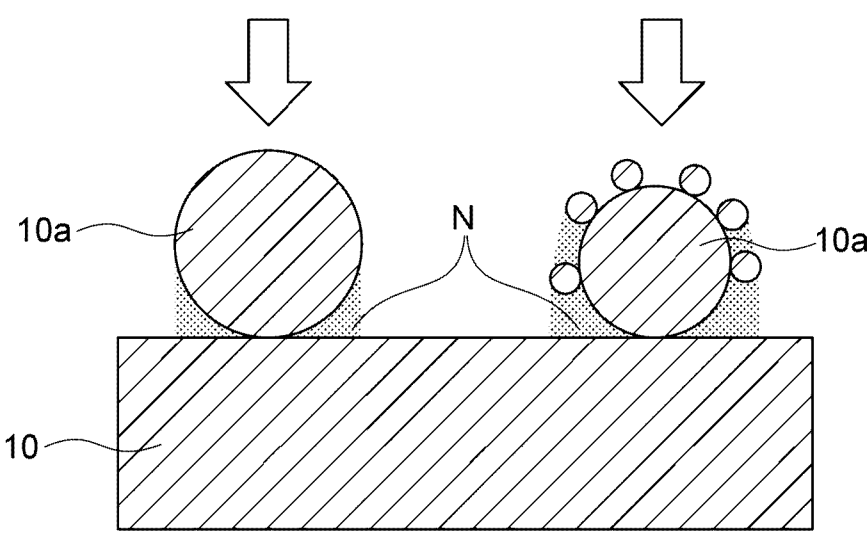
(54)名稱

粗化處理銅箔、附載體銅箔、銅箔積層板及印刷配線板

(57)摘要

本發明提供一種在銅箔積層板之加工或印刷配線板之製造中，可兼顧優異之傳送特性與高抗剪強度之粗化處理銅箔。該粗化處理銅箔於至少一側具有粗化處理面。該粗化處理面具有包含球狀粒子之複數個粗化粒子，在將使用 FIB-SEM 針對粗化處理面獲得之圖像進行三維圖像解析時，粗化粒子之平均高度為 70 nm 以下、且球狀粒子佔複數個粗化粒子之比例為 30% 以上。關於球狀粒子，在對於粗化粒子設定相互正交之長軸、中軸及短軸、且將長軸之長度 L 設為 1.0 時，為中軸之長度 M 滿足 $0.3 \leq M \leq 1.0$ 、且短軸之長度 S 滿足 $0.3 \leq S \leq 1.0$ 之粒子。

指定代表圖：



符號簡單說明：
10:粗化處理銅箔
10a:粗化粒子
N:區域

【圖4】



I808765

公告本

【發明摘要】

【中文發明名稱】

粗化處理銅箔、附載體銅箔、銅箔積層板及印刷配線板

【中文】

本發明提供一種在銅箔積層板之加工或印刷配線板之製造中，可兼顧優異之傳送特性與高抗剪強度之粗化處理銅箔。該粗化處理銅箔於至少一側具有粗化處理面。該粗化處理面具有包含球狀粒子之複數個粗化粒子，在將使用FIB-SEM針對粗化處理面獲得之圖像進行三維圖像解析時，粗化粒子之平均高度為70 nm以下、且球狀粒子佔複數個粗化粒子之比例為30%以上。關於球狀粒子，在對於粗化粒子設定相互正交之長軸、中軸及短軸、且將長軸之長度L設為1.0時，為中軸之長度M滿足 $0.3 \leq M \leq 1.0$ 、且短軸之長度S滿足 $0.3 \leq S \leq 1.0$ 之粒子。

【指定代表圖】

圖4

【代表圖之符號簡單說明】

10:粗化處理銅箔

10a:粗化粒子

N:區域

【發明說明書】

【中文發明名稱】

粗化處理銅箔、附載體銅箔、銅箔積層板及印刷配線板

【技術領域】

【0001】

本發明係關於一種粗化處理銅箔、附載體銅箔、銅箔積層板及印刷配線板。

【先前技術】

【0002】

近年來，作為適合於電路之細微化之印刷配線板之製造工法，廣泛採用MSAP(Modified Semi-Additive Process，改良型半加成製程)法。MSAP法為適合於形成極細微之電路之方法，為了活用其特徵，而使用附載體銅箔進行。例如，如圖1及2所示般，使極薄銅箔(粗化處理銅箔10)隔著預浸體12與底塗層13壓按而密接於在基底基材11a上具備下層電路11b之絕緣樹脂基板11上(步驟(a))，在揭下載體(未圖示)後，根據需要藉由雷射穿孔而形成導通孔14(步驟(b))。繼而，在實施化學銅鍍覆15(步驟(c))後，藉由使用乾膜16之曝光及顯影而以特定之圖案遮罩(步驟(d))，實施電鍍銅17(步驟(e))。在去除乾膜16而形成配線部分17a後(步驟(f))，將彼此相鄰之配線部分17a與17a間之不必要之極薄銅箔等藉由遍及該等之厚度整體進行蝕刻而去除(步驟(g))，而獲得以特定之圖案形成之配線18。此處，為了提高電路-基板間之實體密接性，一般而言進行在極薄銅箔之表面進行粗化處理之操作。

【0003】

實際上，提議若干種在藉由MSAP法等進行之細微電路形成性上優異之附載體銅箔。例如，於專利文獻1(國際公開第2016/117587號)中，揭示具備如下之極薄銅箔之附載體銅箔，該極薄銅箔之剝離層側之面之表面峰間平均距離為20 μm 以下、且剝離層與相反側之面之起伏之最大高低差為1.0 μm 以下，根據所述態樣，可兼顧細微電路形成性與雷射加工性。又，於專利文獻2(特開2018-26590號公報)中，揭示如下之附載體銅箔，出於提高細微電路形成性之目的，極薄銅層側表面之基於ISO25178最大峰高度Sp與突出峰部高度Spk之比Sp/Spk為3.271以上10.739以下。

【0004】

另一方面，隨著推進電路之細線化，在印刷配線板之安裝步驟中，因來自橫向之實體性之應力(亦即剪應力)施加於電路而電路容易剝離，而成品率下降之課題明顯化。關於此點，在電路與基板之物理密接指標之一上有抗剪強度(剪切強度)，為了有效果地避免上述之電路剝離，而提議適合於抗剪強度之提高之粗化處理銅箔。例如，於專利文獻3(國際公開第2020/031721號)中，揭示將ISO25178規定之最大高度Sz、界面之擴展面積比Sdr及峰之頂點密度Spd分別控制於特定之範圍之粗化處理銅箔。根據如此之粗化處理銅箔，於銅箔積層板之加工或印刷配線板之製造中，可兼顧優異之蝕刻性與高抗剪強度。

【0005】

且說，伴隨著近年來之行動用電子機器等之高功能化，為了進行大量資訊之高速處理而推進信號之高頻化，特別是追求適合於第5代移動通信系統(5G)或第6代移動通信系統(6G)等之高頻用途之印刷配線板。對於如此之高頻用印刷配線板，為了能夠將高頻信號在不降低品質下進行傳送，

而期望傳送損失之減少。印刷配線板具備加工成配線圖案之銅箔、及絕緣樹脂基材，傳送損失主要為起因於銅箔之導體損失、及起因於絕緣樹脂基材之介電損失。

【0006】

導體損失可能因愈為高頻則愈顯著地顯現之銅箔之集膚效應而增大。因此，為了抑制高頻用途下之傳送損失，而追求銅箔之平滑化及粗化粒子之細微化以減少銅箔之集膚效應。關於此點，已知出於傳送損失之減少之目的之粗化處理銅箔。例如，於專利文獻4(專利第6462961號公報)中揭示：關於如下之表面處理銅箔，即：在銅箔之至少一個面，將粗化處理層、防鏽處理層及矽烷偶合層依此順序積層而成者，自矽烷偶合層之表面測定到之界面之擴展面積比 S_{dr} 為8%以上140%以下，均方根表面梯度 S_{dq} 為 25° 以上 70° 以下，及表面性狀之縱橫比 S_{tr} 為0.25以上0.79以下。根據所述之表面處理銅箔，可進行高頻電信號之傳送損失少、且具有回流銲焊接時之優異之密接性之印刷配線板之製造。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0007】

[專利文獻1] 國際公開第2016/117587號

[專利文獻2] 日本特開2018-26590號公報

[專利文獻3] 國際公開第2020/031721號

[專利文獻4] 日本專利第6462961號公報

【發明內容】

【0008】

如上述般，基於高頻傳送之觀點，作為供形成傳送信號之電路配線之材料而追求傳送損失少之銅箔(亦即在高頻特性上優異之銅箔)。雖然考量藉由銅箔之平滑化及粗化粒子之微小化，而可抑制傳送損失，但銅箔與基板樹脂等之實體密接力(特別是抗剪強度)下降。如此般，兼顧優異之傳送特性與高電路密接性並非易事。

【0009】

本發明人等此次獲得如下之見解：於粗化處理銅箔中，藉由賦予將粗化粒子之平均高度、及球狀粒子佔粗化粒子之比例分別控制於特定之範圍內之表面輪廓，而在銅箔積層板之加工或印刷配線板之製造中，可兼顧優異之傳送特性與高抗剪強度。

【0010】

因此，本發明之目的在於提供一種在銅箔積層板之加工或印刷配線板之製造中，可兼顧優異之傳送特性與高抗剪強度之粗化處理銅箔。

【0011】

根據本發明，而提供以下之態樣。

[態樣1]

一種粗化處理銅箔，其在至少一側具有粗化處理面，且前述粗化處理面具有包含球狀粒子之複數個粗化粒子，

在將使用**FIB-SEM**針對前述粗化處理面獲得之圖像進行三維圖像解析時，前述粗化粒子之平均高度為70 nm以下、且前述球狀粒子佔前述複數個粗化粒子之比例為30%以上，

關於前述球狀粒子，在對於前述粗化粒子設定相互正交之長軸、中軸及短軸、且將前述長軸之長度L設為1.0時，為前述中軸之長度M滿足0.3

$\leq M \leq 1.0$ 、且前述短軸之長度 S 滿足 $0.3 \leq S \leq 1.0$ 之粒子。

[態樣2]

如態樣1之粗化處理銅箔，其中前述平均高度為20 nm以上70 nm以下。

[態樣3]

如態樣1或2之粗化處理銅箔，其中前述球狀粒子之比例為30%以上90%以下。

[態樣4]

如態樣1至3中任一項之粗化處理銅箔，其中在將使用FIB-SEM針對前述粗化處理面獲得之圖像以 z 軸相對於前述粗化處理面垂直、且 x - y 面與前述粗化處理面平行之方式分配 x 軸、 y 軸及 z 軸而進行三維圖像解析且將前述粗化粒子分割成複數個體元時，前述複數個粗化粒子之底面積比之平均值為3.0以下，

前述底面積比為各粗化粒子之投影面積相對於底面積之比，前述底面積定義為構成前述各粗化粒子之底面之體元之 x - y 平面積值，前述投影面積定義為前述各粗化粒子之 x 軸方向之最大體元之 x 值及 y 軸方向之最大體元之 y 值之積。

[態樣5]

如態樣4之粗化處理銅箔，其中前述底面積比之平均值為2.0以上3.0以下。

[態樣6]

如態樣1至5中任一項之粗化處理銅箔，其中在前述粗化處理面進一步具備防鏽處理層及/或矽烷偶合劑層。

[態樣7]

一種附載體銅箔，其具備：載體；剝離層，其設置於該載體上；及態樣1至6中任一項之粗化處理銅箔，其等以前述粗化處理面為外側設置於該剝離層上。

[態樣8]

一種銅箔積層板，其具備如態樣1至6中任一項之粗化處理銅箔或態樣7之附載體銅箔。

[態樣9]

一種印刷配線板，其具備如態樣1至6中任一項之粗化處理銅箔或態樣7之附載體銅箔。

【圖式簡單說明】**【0012】**

圖1(a)～(d)係用於說明MSAP法之步驟流程圖，係顯示前半部分之步驟(步驟(a)～(d))之圖。

圖2(e)～(g)係用於說明MSAP法之步驟流程圖，係顯示後半之部分步驟(步驟(e)～(g))之圖。

圖3係分割成複數個體元之粗化粒子之示意圖，係用於說明投影面積及底面積之圖。

圖4係顯示在藉由雷射顯微鏡測定粗化處理面時的雷射光無法入射之區域之圖。

圖5係將3D-SEM觀察下之x軸、y軸及z軸、以及切割面S在與粗化處理銅箔之關係下顯示之圖。

圖6係顯示3D-SEM圖像解析中之使x軸、y軸及z軸旋轉後之各軸與粗

化處理銅箔之關係之圖。

【實施方式】

【0013】

定義

以下表示為了特定本發明而使用之用語或參數之定義。

【0014】

於本說明書中，所謂「使用**FIB-SEM**針對粗化處理面獲得之圖像」，意指針對粗化處理銅箔之粗化處理面，經由利用**FIB**(聚焦離子束)進行之剖面加工及利用**SEM**(掃描電子顯微鏡)進行之剖面觀察而取得之剖面圖像之集合體，整體構成三維形狀資料。具體而言，如圖5所示般在將x軸及z軸設為粗化處理銅箔10之面內方向、且將y軸規定為粗化處理銅箔10之厚度方向後，取得與x-y面平行之切割面S處之粗化處理銅箔10之包含粗化處理面之剖面圖像，使該切割面沿z軸方向逐次平行移動特定間隔(例如5nm)，且在特定之解析區域(例如在俯視粗化處理面時為2400 nm×2400 nm之區域)內取得之剖面圖像之集合體。

【0015】

於本說明書中，所謂「粗化粒子之平均高度」意指存在於特定之解析區域(例如在俯視粗化處理面時為2400 nm×2400 nm之區域)之粗化粒子之高度之平均值。粗化粒子之平均高度可藉由對使用**FIB-SEM**針對粗化處理面獲得之圖像進行三維圖像解析而特定。再者，在進行三維圖像解析時，有將粗化處理前之銅箔之基底形狀等判斷為粗化粒子(凸部)之情形，如此般被判斷之部分即便非為藉由粗化處理而形成者亦被視為粗化粒子，並算入各種參數之計算中。

【0016】

於本說明書中，所謂「球狀粒子」，意指在對於粗化粒子設定相互正交之長軸、中軸及短軸、且將長軸之長度 L 設為1.0時，為中軸之長度 M 滿足 $0.3 \leq M \leq 1.0$ 、且短軸之長度 S 滿足 $0.3 \leq S \leq 1.0$ 之粒子。於本說明書中，所謂「平粒子」，意指在將上述長軸之長度 L 設為1.0時，為上述中軸之長度 M 滿足 $0.3 < M \leq 1.0$ 、且上述短軸之長度 S 滿足 $S < 0.3$ 之粒子。於本說明書中，所謂「細長粒子」，意指在將上述長軸之長度 L 設為1.0時，為上述中軸之長度 M 滿足 $M \leq 0.3$ 、且上述短軸之長度 S 滿足 $S < 0.3$ 之粒子。於本說明書中，所謂「球狀粒子之比例」，意指存在於特定之解析區域(例如在俯視粗化處理面時為2400 nm×2400 nm之區域)之球狀粒子佔粗化粒子之比例。亦即，藉由對將球狀粒子之個數 N_S 除以各粒子之個數之和(即球狀粒子之個數 N_S 、平粒子之個數 N_F 及細長粒子之個數 N_E 之和)而得之值乘以100($=100 \times N_S / (N_S + N_F + N_E)$)，而可算出球狀粒子之比例。球狀粒子、平粒子及細長粒子之分類，可藉由對使用FIB-SEM針對粗化處理面獲得之圖像進行三維圖像解析而進行。

【0017】

於本說明書中，所謂「體元」，為三維圖像資料中之體積之要素，且為與二維圖像資料之像素對應之概念。體元可以立方體或長方體等表現，例如就每一體元具有如(縱、橫、高度)=(1 nm、1 nm、1 nm)之大小，故可換算成SI單位。

【0018】

於本說明書中，所謂「底面積比之平均值」，意指存在於特定之區域(例如在俯視粗化處理面時為2400 nm×2400 nm之區域)之粗化粒子之底面

積比之平均值，所謂「底面積比」，意指各粗化粒子之投影面積相對於底面積之比。底面積及投影面積可藉由將粗化粒子分割成複數個體元而特定。具體而言，對使用FIB-SEM針對粗化處理面獲得之圖像，如圖6所示般，以z軸相對於粗化處理面為垂直、且x-y面與粗化處理面為平行之方式分配x軸、y軸及z軸，進行三維圖像解析且將粗化粒子分割成複數個體元。此時，如圖3所示般，將投影面積P定義為各粗化粒子10a之x軸方向之最大體元之x值及y軸方向之最大體元之y值之積。又，如圖3所示般，底面積B定義為構成各粗化粒子10a之底面之體元之x-y平面積值。

【0019】

如上述般，粗化粒子之平均高度、球狀粒子之比例、及底面積比之平均值可藉由對使用FIB-SEM針對粗化處理面獲得之圖像進行三維圖像解析而特定。如此之三維圖像解析，可使用市售之軟體自動進行。例如，對於粗化處理面之圖像(粗化處理銅箔之三維形狀資料之切割圖像)，可使用三維定位軟體「ExFact Slice Aligner(版本2.0)」(日本VISUAL SCIENCE株式會社製)以及三維圖像解析軟體「ExFact VR(版本2.2)」及「foil Analysis(版本1.0)」(皆為日本VISUAL SCIENCE株式會社製)，依照本說明書之實施例中記載之諸個條件進行圖像解析。又，後述之實施例中顯示關於使用FIB-SEM獲得之剖面圖像之取得方法。

【0020】

於本說明書中，所謂載體之「電極面」係指在載體製作時與陰極接觸之側之面。

【0021】

於本說明書中，所謂載體之「析出面」係指在載體製作時電解銅不斷

析出之側之面、亦即不與陰極接觸之側之面。

【0022】

粗化處理銅箔

本發明之銅箔為粗化處理銅箔。該粗化處理銅箔於至少一側具有粗化處理面。該粗化處理面具有包含球狀粒子之複數個粗化粒子。而且，在將使用FIB-SEM針對粗化處理面獲得之圖像進行三維圖像解析時，粗化粒子之平均高度為70 nm以下。又，球狀粒子佔複數個粗化粒子之比例為30%以上。如此般於粗化處理銅箔中，藉由賦予將粗化粒子之平均高度、及球狀粒子佔粗化粒子之比例分別控制於特定之範圍內之表面輪廓，而在銅箔積層板之加工或印刷配線板之製造中，可兼顧優異之傳送特性(特別是優異之高頻特性)與高抗剪強度(進而基於抗剪強度之觀點下之高電路密接性)。

【0023】

如上述般，優異之傳送特性與高抗剪強度原本難以兼顧，但根據本發明之粗化處理銅箔，能夠出乎預料地兼顧該等。該機制雖不一定為明確，但作為要因之一可舉出如下內容。首先，藉由將粗化粒子之平均高度減小為70 nm以下，而可實現因粗化粒子之細微化帶來之傳送損失之減少。而且，在擔憂伴隨著粗化粒子之細微化而抗剪強度之下降時，藉由將球狀粒子佔粗化粒子之比例增大為30%以上，而可發揮基於球狀粒子之縮徑形狀之錨定效果，考量為雖為細微粒子但可實現與樹脂之優異之密接性者。

【0024】

另一方面，於先前技術中，使用雷射顯微鏡對粗化形狀進行了評估，但在所述方法中，在準確地評估微小之粗化形狀之特徵上存在界限。此

處，圖4示意性地顯示藉由雷射顯微鏡對粗化處理面之測定之一例。如圖4所示般，於雷射顯微鏡之測定中，自粗化處理面之上方照射雷射光。此時，存在因被粗化粒子10a遮擋而雷射光無法入射之區域N。起因於該區域N，在使用雷射顯微鏡之粗化處理面之測定中，可能難以準確地評估粗化粒子10a之縮徑形狀等之特徵。該問題在追求兼顧優異之傳送特性與高電路密接性之微小之粗化形狀時變得顯著。又，於先前技術中，亦研究三維地評估樣品之方法，但作為可兼顧優異之傳送特性與高抗剪強度之評估方法不可謂為充分者。相對於此，於本發明中，藉由著眼於粗化粒子之平均高度、及球狀粒子之比例，對粗化處理銅箔進行三維評估並將該等分別控制於適切之範圍，而在使用於銅箔積層板或印刷配線板時，可兼顧優異之傳送特性與高抗剪強度。

【0025】

粗化粒子之平均高度為70 nm以下，較佳為20 nm以上70 nm以下，更佳為30 nm以上70 nm以下，尤佳為50 nm以上70 nm以下，特佳為60 nm以上70 nm以下。藉此，具有高抗剪強度之同時，可實現優異之傳送特性。

【0026】

球狀粒子佔粗化粒子之比例為30%以上，較佳為30%以上90%以下，更佳為30%以上70%以下，尤佳為30%以上50%以下，特佳為35%以上45%以下。藉此，具有優異之傳送特性之同時，可實現高抗剪強度。

【0027】

粗化粒子之底面積比之平均值較佳為3.0以下，更佳為2.0以上3.0以下。近年來，伴隨著電子機器終端等之輕薄短小化，對於電路亦要求進一

步之細線化，藉由將粗化粒子之底面積比之平均值設為上述範圍內，而可提高銅箔之蝕刻性，對於細線電路之形成上有利。

【0028】

藉由控制底面積比之平均值而提高蝕刻性之機制雖不一定為明確，但作為要因之一可舉出如下內容。亦即，在對於銅箔積層板等藉由蝕刻而進行電路形成時，需要不僅去除表面之銅箔而且亦去除咬入基板樹脂之粗化粒子。此時，因粗化粒子之縮徑部分過細，而蝕刻液難以浸入樹脂基板之咬入粗化粒子之部分，有可能產生為了消除殘留銅而需要較多之蝕刻量之情形。關於此點，考量為若粗化粒子之底面積比之平均值處於上述範圍內，則具有便於蝕刻液浸入之較合適之縮徑形狀，而可降低在去除粗化粒子時所需之蝕刻量。

【0029】

粗化處理銅箔之厚度並無特別限定，較佳為 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $35\ \mu\text{m}$ 以下，更佳為 $0.5\ \mu\text{m}$ 以上 $5.0\ \mu\text{m}$ 以下，尤佳為 $1.0\ \mu\text{m}$ 以上 $3.0\ \mu\text{m}$ 以下。再者，粗化處理銅箔並不限於對通常之銅箔之表面進行粗化處理者，亦可為對附載體銅箔之銅箔表面進行粗化處理者。此處，粗化處理銅箔之厚度為不包含形成於處理面之表面之粗化粒子之高度之厚度(構成粗化處理銅箔之銅箔本身之厚度)。有時將具有上述範圍之厚度之銅箔稱為極薄銅箔。

【0030】

粗化處理銅箔於至少一側具有粗化處理面。亦即，粗化處理銅箔可於兩側具有粗化處理面，亦可僅於一側具有粗化處理面。粗化處理面具備複數個粗化粒子，該等複數個粗化粒子較佳的是各自包含銅粒子。銅粒子可為包含金屬銅者，亦可為包含銅合金者。

【0031】

用於形成粗化處理面之粗化處理可藉由在銅箔之上利用銅或銅合金形成粗化粒子而較佳地進行。該粗化處理較佳的是依照經由3階段之鍍敷步驟之鍍敷方法進行。該情形下，在第1階段之鍍敷步驟中，較佳的是使用銅濃度5 g/L以上15 g/L以下、及硫酸濃度200 g/L以上250 g/L以下之硫酸銅溶液，在液溫25°C以上45°C以下、電流密度2 A/dm²以上4 A/dm²以下之鍍敷條件下進行電沈積。特別是，第1階段之鍍敷步驟較佳的是使用2個槽合計進行2次。在第2階段之鍍敷步驟中，較佳的是使用銅濃度60 g/L以上80 g/L以下、及硫酸濃度200 g/L以上260 g/L以下之硫酸銅溶液，在液溫45°C以上55°C以下、電流密度10 A/dm²以上15 A/dm²以下之鍍敷條件下進行電沈積。在第3階段之鍍敷步驟中，較佳的是使用銅濃度5 g/L以上20 g/L以下、硫酸濃度60 g/L以上90 g/L以下、氯濃度20 mg/L以上40 mg/L以下、及9-苯基吡啶(9PA)濃度100 mg/L以上200 mg/L以下之硫酸銅溶液，在液溫25°C以上35°C以下、電流密度30 A/dm²以上60 A/dm²以下之鍍敷條件下進行電沈積。第2階段及第3階段之各鍍敷步驟可使用2個槽合計進行2次，較佳的是合計以1次完成。藉由經由如此之鍍敷步驟，易於在處理表面形成便於滿足上述之表面參數之較合適之隆起。

【0032】

亦可根據期望對粗化處理銅箔施加防鏽處理，而形成有防鏽處理層。防鏽處理較佳的是包含使用鋅之鍍敷處理。使用鋅之鍍敷處理可為鋅鍍敷處理及鋅合金鍍敷處理之任一者，尤佳為鋅合金鍍敷處理之鋅-鎳合金處理。鋅-鎳合金處理只要為至少包含Ni及Zn之鍍敷處理即可，亦可進一步包含Sn、Cr、Co、Mo等其他元素。鋅-鎳合金鍍敷中之Ni/Zn附著比率在

質量比下較佳為1.2以上10以下，更佳為2以上7以下，尤佳為2.7以上4以下。又，防鏽處理較佳的是進一步包含鉻酸鹽處理，更佳的是在使用鋅之鍍敷處理之後，對包含鋅之鍍敷之表面進行該鉻酸鹽處理。藉此可進一步提高防鏽性。尤佳之防鏽處理為鋅-鎳合金鍍敷處理與其後之鉻酸鹽處理之組合。

【0033】

亦可根據期望對粗化處理銅箔之表面施加矽烷偶合劑處理，而形成有矽烷偶合劑層。藉此，可提高耐濕性、耐藥品性及與接著劑等之密接性等。矽烷偶合劑層可藉由將矽烷偶合劑適當稀釋後塗佈、並乾燥而形成。作為矽烷偶合劑之例，可舉出：4-縮水甘油基丁基三甲氧基矽烷、3-縮水甘油氧基三甲氧基矽烷等之環氧官能性矽烷偶合劑、或3-胺基丙基三甲氧基矽烷、N-(2-胺基乙基)-3-胺基丙基三甲氧基矽烷、N-3-(4-(3-胺基丙氧基)丁氧基)丙基-3-胺基丙基三甲氧基矽烷、N-苯基-3-胺基丙基三甲氧基矽烷等之胺基官能性矽烷偶合劑、或3-巰基丙基三甲氧基矽烷等之巰基官能性矽烷偶合劑或乙烯三甲氧基矽烷、乙烯苯基三甲氧基矽烷等之烯烴官能性矽烷偶合劑、或3-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷等之丙烯酸官能性矽烷偶合劑、或咪唑矽烷等之咪唑官能性矽烷偶合劑、或三嗪矽烷等之三嗪官能性矽烷偶合劑等。

【0034】

基於上述之理由，粗化處理銅箔較佳的是於粗化處理面進一步具備防鏽處理層及/或矽烷偶合劑層，更佳的是具備防鏽處理層及矽烷偶合劑層之兩者。於在粗化處理面形成有防鏽處理層及/或矽烷偶合劑層之情形下，本說明書中之粗化粒子之平均高度、球狀粒子之比例、及底面積比之

平均值之各數值，意指對形成有防鏽處理層及/或矽烷偶合劑處理層後之粗化處理銅箔進行測定及解析而獲得之數值。防鏽處理層及矽烷偶合劑層可不僅形成於粗化處理銅箔之粗化處理面側，亦可形成於未形成有粗化處理面之側。

【0035】

附載體銅箔

如上述般，本發明之粗化處理銅箔可以附載體銅箔之形態而提供。藉由設為附載體銅箔之形態，可實現優異之雷射加工性及細線電路形成性。亦即，根據本發明之較佳之態樣，提供一種附載體銅箔，其具備：載體；剝離層，其設置於載體上；及上述粗化處理銅箔，其以粗化處理面為外側設置於剝離層上。不過，附載體銅箔除了使用本發明之粗化處理銅箔以外，亦可採用周知之層構成。

【0036】

載體係用於支持粗化處理銅箔而提高其操作性之支持體，典型之載體包含金屬層。作為如此之載體之例，可舉出鋁箔、銅箔、不鏽鋼(SUS)箔、將表面以銅等金屬塗佈之樹脂膜或玻璃等，較佳為銅箔。銅箔可為壓延銅箔及電解銅箔之任一者，較佳為電解銅箔。載體之厚度典型而言為250 μm 以下，較佳為7 μm 以上200 μm 以下。

【0037】

載體之剝離層側之面較佳為平滑。亦即，於附載體銅箔之製造製程中，於載體之剝離層側之面形成(進行粗化處理之前之)極薄銅箔。在以附載體銅箔之形態使用本發明之粗化處理銅箔時，粗化處理銅箔可藉由對如此之極薄銅箔實施粗化處理而獲得。因此，藉由將載體之剝離層側之面預

先平滑化，而亦可將極薄銅箔之外側之面平滑化，藉由對該極薄銅箔之平滑面實施粗化處理，而容易實現具有上述特定範圍內之粗化粒子之平均高度之粗化處理面。為了將載體之剝離層側之面平滑化，例如可藉由對在將載體進行電解製箔時使用之陰極之表面以特定類型之拋光機進行研磨而調整表面粗糙度而進行。亦即，將經如此般調整之陰極之表面輪廓轉印於載體之電極面，藉由在該載體之電極面上隔著剝離層形成極薄銅箔，而可對極薄銅箔之外側之面賦予容易實現上述之粗化處理面之平滑之表面狀態。較佳之拋光之類型為 # 2000 以上 # 3000 以下，更佳為 # 2000 以上 # 2500 以下。使用以 # 2000 以上 # 2500 以下之類型之拋光機研磨之陰極所得之載體之電極面與平滑箔析出面相比，因具有輕度之起伏故可確保密接性且亦可確保平滑性，而可更加均衡性良好地實現高密接性與優異之傳送特性。又，基於將極薄銅箔設為更平滑、而將獲得之粗化處理銅箔之各種表面參數更加容易地控制於上述範圍之觀點，可將使用含有添加劑之電解液進行電解製箔之載體之析出面側作為載體之剝離層側之面。

【0038】

剝離層為具有如下功能之圖：弱化載體之剝離強度，保證該強度之穩定性，進而抑制在高溫下之壓製成形時可能在載體與銅箔之間產生之相互擴散。剝離層一般形成於載體之一個面，亦可形成於兩面。剝離層可為有機剝離層及無機剝離層之任一者。作為使用於有機剝離層之有機成分之例，可舉出含氮有機化合物、含硫有機化合物、羧酸等。作為含氮有機化合物之例，可舉出三唑化合物、咪唑化合物等，其中三唑化合物基於剝離性容易穩定之點而為較佳。作為三唑化合物之例，可舉出 1,2,3- 苯并三唑、羧基苯并三唑、N',N'-雙(苯并三唑基甲基)脲、1H-1,2,4-三唑、3-胺

基-1H-1,2,4-三唑等。作為含硫有機化合物之例，可舉出巯基苯并噻唑、硫氰尿酸、2-苯并咪唑硫醇等。作為羧酸之例，可舉出單羧酸、二羧酸等。另一方面，作為使用於無機剝離層之無機成分之例，可舉出Ni、Mo、Co、Cr、Fe、Ti、W、P、Zn、鉻酸鹽處理膜等。再者，剝離層之形成可藉由使剝離層成分含有溶液與載體之至少一個表面接觸，使剝離層成分固定於載體之表面等而進行。在使載體與剝離層成分含有溶液接觸時，可藉由浸漬於剝離層成分含有溶液、噴霧剝離層成分含有溶液、流下剝離層成分含有溶液等而進行該接觸。另外，亦可採用藉由蒸鍍或濺鍍等進行之氣相法而被膜形成剝離層成分之方法。又，剝離層成分之向載體表面之固定可藉由剝離層成分含有溶液之吸附或乾燥、剝離層成分含有溶液中之剝離層成分之電沈積等進行。剝離層之厚度典型而言為1 nm以上1 μm 以下，較佳為5 nm以上500 nm以下。

【0039】

亦可根據期望，在剝離層與載體及/或粗化處理銅箔之間設置其他功能層。作為如此之其他功能層之例可舉出輔助金屬層。輔助金屬層較佳為包含鎳及/或鈷。藉由將如此之輔助金屬層形成於載體之表面側及/或粗化處理銅箔之表面側，而可抑制在高溫或長時間之熱壓成形時可能在載體與粗化處理銅箔之間產生之相互擴散，而保證載體之剝離強度之穩定性。輔助金屬層之厚度較佳的是設為0.001 μm 以上3 μm 以下。

【0040】

銅箔積層板

本發明之粗化處理銅箔較佳的是使用於印刷配線板用銅箔積層板之製作。亦即，根據本發明之較佳之態樣，提供具備上述粗化處理銅箔或上述

附載體銅箔之銅箔積層板。藉由使用本發明之粗化處理銅箔或附載體銅箔，於銅箔積層板之加工中，可兼顧優異之傳送特性與高抗剪強度。該銅箔積層板具備本發明之粗化處理銅箔、及與粗化處理銅箔之粗化處理面密接而設置之樹脂層。粗化處理銅箔可設置於樹脂層之一面，亦可設置於兩面。樹脂層包含樹脂、較佳的是包含絕緣性樹脂而成。樹脂層較佳為預浸體及/或樹脂片材。所謂預浸體，為使合成樹脂板、玻璃板、玻璃織布、玻璃不織布、紙等之基材含浸於合成樹脂而得之複合材料之總稱。作為絕緣性樹脂之較佳之例，可舉出環氧樹脂、氰酸酯樹脂、雙馬來亞醯胺三嗪樹脂(BT樹脂)、聚苯醚樹脂、酚樹脂等。又，作為構成樹脂片材之絕緣性樹脂之例，可舉出環氧樹脂、聚醯亞胺樹脂、聚酯樹脂等之絕緣樹脂。又，基於提高絕緣性等之觀點，樹脂層亦可含有包含氧化矽、氧化鋁等之各種無機粒子之填料粒子等。樹脂層之厚度並無特別限定，較佳為1 μm 以上1000 μm 以下，更佳為2 μm 以上400 μm 以下，尤佳為3 μm 以上200 μm 以下。樹脂層可由複數個層構成。預浸體及/或樹脂片材等之樹脂層可隔著預先塗佈於銅箔表面之底塗樹脂層設置於粗化處理銅箔。

【0041】

印刷配線板

本發明之粗化處理銅箔較佳的是使用於印刷配線板之製作。亦即，根據本發明之較佳之態樣，提供具備上述粗化處理銅箔或上述附載體銅箔之印刷配線板。藉由使用本發明之粗化處理銅箔或附載體銅箔，在印刷配線板之製造中，可兼顧優異之傳送特性與高抗剪強度。本態樣之印刷配線板包含將樹脂層與銅層積層而成之層構成。銅層為由來於本發明之粗化處理銅箔之層。又，樹脂層為如對於銅箔積層板而於上述般。總之，印刷配線

板除了使用本發明之粗化處理銅箔以外，亦可採用周知之層構成。作為與印刷配線板相關之具體例，可舉出在使本發明之粗化處理銅箔接著於預浸體之一面或兩面並硬化而形成積層體後進行電路形成之一面或兩面印刷配線板、或將該等多層化之多層印刷配線板等。又，作為又一具體例，可舉出在樹脂膜上形成本發明之粗化處理銅箔後形成電路之撓性印刷配線板、COF、TAB帶等。進而，作為再一具體例，可舉出向在本發明之粗化處理銅箔塗佈上述之樹脂層而形成附樹脂銅箔(RCC)、在以樹脂層為絕緣接著材層積層於上述之印刷基板之後、將粗化處理銅箔作為配線層之全部或一部分利用改良型半加成(MSAP)法、移除法等之方法形成電路之增層配線板，或向去除粗化處理銅箔利用半加成法形成電路之增層配線板，向半導體集積電路上交替地重複附樹脂銅箔之積層與電路形成的直接增層於晶圓(Direct build-up on wafer)等。作為更發展性之具體例，可舉出將上述附樹脂銅箔積層於基材進行電路形成之天線元件、經由接著劑層積層於玻璃或樹脂膜而形成圖案之面板、顯示器用電子材料或窗玻璃用電子材料、在本發明之粗化處理銅箔塗佈導電性接著劑而成之電磁波屏蔽膜等。特別是，具備本發明之粗化處理銅箔之印刷配線板較佳地用作於在信號頻率10 GHz以上之高頻帶中使用之汽車用天線、行動電話基地台天線、高性能伺服器、防碰撞用雷達等之用途下使用之高頻基板。特別是，本發明之粗化處理銅箔適合於MSAP法。例如，在藉由MSAP法進行電路形成時可採用如圖1及2所示之構成。

[實施例]

【0042】

藉由以下之例更具體地說明本發明。

【0043】**例1~3**

如以下般製作具備粗化處理銅箔之附載體銅箔。

【0044】**(1)載體之準備**

使用以下所示之組成之銅電解液、陰極、作為陽極之DSA(尺寸穩定性陽極)，在溶液溫度50℃、電流密度70 A/dm²下進行電解，將厚度18 μm之電解銅箔製作為載體。此時，作為陰極，使用將表面以# 2000之拋光機研磨而調整了表面粗糙度之電極。

<銅電解液之組成>

- 銅濃度：80 g/L
- 硫酸濃度：300 g/L
- 氯濃度：30 mg/L
- 膠濃度：5 mg/L

【0045】**(2)剝離層之形成**

將經酸洗處理之載體之電極面在含有羧基苯并三唑(CBTA)濃度1 g/L、硫酸濃度150 g/L及銅濃度10 g/L之CBTA水溶液中，在液溫30℃下浸漬30秒鐘，使CBTA成分吸附於載體之電極面。如此般，在載體之電極面將CBTA層形成為有機剝離層。

【0046】**(3)輔助金屬層之形成**

將形成有機剝離層之載體浸漬於使用硫酸鎳製作之含有鎳濃度20 g/L

之溶液中，在液溫 45°C 、 $\text{pH}3$ 、電流密度 5 A/dm^2 之條件下，使相當於厚度 $0.001\text{ }\mu\text{m}$ 之附著量之鎳附著於有機剝離層上。如此般，在有機剝離層上將鎳層形成為輔助金屬層。

【0047】

(4)極薄銅箔之形成

將形成有輔助金屬層之載體浸漬於以下所示之組成之銅溶液，在溶液溫度 50°C 、電流密度 5 A/dm^2 以上 30 A/dm^2 以下進行電解，而將厚度 $1.5\text{ }\mu\text{m}$ 之極薄銅箔形成於輔助金屬層上。

<溶液之組成>

- 銅濃度： 60 g/L
- 硫酸濃度： 200 g/L

【0048】

(5)粗化處理

藉由在如此般形成之極薄銅箔之表面進行粗化處理而形成粗化處理銅箔，藉此獲得附載體銅箔。該粗化處理對於例1及2，進行以下所示之3階段之粗化處理。

- 第1階段之粗化處理分成2次進行。具體而言，使用表1所示之銅濃度及硫酸濃度之酸性硫酸銅溶液，在表1所示之電流密度及液溫下進行2次粗化處理。

- 第2階段之粗化處理使用表1所示之銅濃度及硫酸濃度之酸性硫酸銅溶液，在表1所示之電流密度及液溫下進行粗化處理。

- 第3階段之粗化處理使用表1所示之銅濃度、硫酸濃度、氯濃度及9-苯基吡啶(9PA)濃度之酸性硫酸銅溶液，在表1所示之電流密度及液溫下

進行粗化處理。

【0049】

另一方面，對於例3進行2階段之粗化處理。該2階段之粗化處理包含在極薄銅箔之上使細微銅粒析出附著之燒鍍步驟、及防止該細微銅粒之脫落之外覆鍍敷步驟。於燒鍍步驟中，於銅濃度10 g/L及硫酸濃度200 g/L之酸性硫酸銅溶液中，以成為表1所示之濃度之方式添加羧基苯并三唑(CBTA)，在表1所示之電流密度及液溫下進行粗化處理。於其後之外覆鍍敷步驟中，使用銅濃度70 g/L及硫酸濃度240 g/L之酸性硫酸銅溶液，在液溫52℃及表1所示之電流密度之平滑鍍敷條件下進行電沈積。

【0050】

(6)防鏽處理

對獲得之附載體銅箔之粗化處理表面，進行包含鋅-鎳合金鍍敷處理及鉻酸鹽處理之防鏽處理。首先，使用含有鋅濃度1 g/L、鎳濃度2 g/L及焦磷酸鉀濃度80 g/L之溶液，在液溫40℃、電流密度0.5 A/dm²之條件下對粗化處理層及載體之表面進行鋅-鎳合金鍍敷處理。接著，使用含有鉻酸1 g/L之水溶液，在pH12、電流密度1 A/dm²之條件下，對經進行鋅-鎳合金鍍敷處理之表面進行鉻酸鹽處理。

【0051】

(7)矽烷偶合劑處理

使含有市售之矽烷偶合劑之水溶液吸附於附載體銅箔之粗化處理銅箔側之表面，藉由利用電熱器使水分蒸發，而進行矽烷偶合劑處理。此時，矽烷偶合劑處理不在載體側進行。

【0052】

例4(比較)

除了下述a)及b)以外，與例1同樣地進行粗化處理銅箔之製作。

a)取代附載體銅箔，對以下之電解銅箔之析出面進行粗化處理。

b)如表1所示般變更粗化處理條件。

【0053】

(電解銅箔之準備)

作為銅電解液使用以下所示之組成之硫酸酸性硫酸銅溶液，陰極使用表面粗糙度Ra為0.20 μm 之鈦製之電極，陽極使用DSA(尺寸穩定性陽極)，在溶液溫度45°C、電流密度55 A/dm²下進行電解，而獲得厚度12 μm 之電解銅箔。

<硫酸酸性硫酸銅溶液之組成>

- 銅濃度：80 g/L
- 硫酸濃度：260 g/L
- 雙(3-磺丙基)二硫化物濃度：30 mg/L
- 二烯丙基二甲基氯化銨共聚物濃度：50 mg/L
- 氯濃度：40 mg/L

【0054】**例5(比較)**

除了對於極薄銅箔不進行粗化處理以外，與例1同樣地進行附載體銅箔之製作。

【0055】

[表1]

表1

	粗化處理條件															
	第1階段						第2階段				第3階段					
	電流密度 (A/dm ²)		銅 (g/L)	硫酸 (g/L)	CBTA (PPm)	液溫 (°C)	電流密度 (A/dm ²)	銅 (g/L)	硫酸 (g/L)	液溫 (°C)	電流密 度 (A/dm ²)	銅 (g/L)	硫酸 (g/L)	氯 (ppm)	9PA (ppm)	液溫 (°C)
	第1 次	第2次														
例1	2.1	2.1	11	230	-	35	11.0	69	250	51	30	13	72	36	139	28
例2	2.1	2.1	10.7	230	-	35	11.0	69	240	51	50	13	72	36	139	29
例3*	21.8	-	10	200	33	25	3.4	70	240	52	-	-	-	-	-	-
例4*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	45	13	82	35	139	27
例5*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

*表示比較例。

【0056】

評估

對於在例1～5中製作之粗化處理銅箔或附載體銅箔，進行如以下所示之各種評估。

【0057】

(a)粗化處理面之三維圖像解析參數

藉由對於粗化處理銅箔或附載體銅箔之粗化處理面(例5中為極薄銅箔側之表面)進行三維圖像解析，而分別算出粗化粒子之平均高度、球狀粒子之比例、及底面積比之平均值。具體之程序如以下所述般。

【0058】

(a-1)3D-SEM觀察

使用FIB-SEM裝置(Carl Zeiss公司製、Crossbeam540、SEM及FIB同時控制：Atlas Engine v5.5.3)，在下述測定條件下進行三維形狀資料之取得。該三維形狀資料之取得如圖5所示般在將x軸及z軸設為粗化處理銅箔10之面內方向、且將y軸規定為粗化處理銅箔10之厚度方向後，取得與x-y面平行之切割面S處之粗化處理銅箔10之剖面圖像，使該切割面沿z軸方

向逐次平行移動5nm，且取得剖面圖像。再者，此次在下述條件下觀察，但觀察條件可根據裝置之狀態(機型等)而適當選擇或變更。

【0059】

<SEM條件>

- 加速電壓：1.0 kV
- 工作距離(Working distance)：5mm
- 傾斜(Tilt)：54°(有SEM像之傾斜修正)
- 檢測器：SESI檢測器
- 行模式(Column Mode)：高解析度(High Resolution)
- 視場(Field of view)：x=3.2 μ m(y為任意設定)

<FIB條件>

- 加速電壓：30 kV
- 切割厚度：5 nm(切割面S之間隔)
- 體元尺寸之設定：

輸入欲設定為FIB-SEM之測定條件之 (x、y、z)=(3 nm、3 nm、5nm)而設定體元，此時，x、y作為像素尺寸而輸入3 nm。又，z在切割厚度上輸入5 nm。

【0060】

(a-2)3D-SEM圖像解析

自藉由3D-SEM獲得之粗化處理銅箔之三維形狀資料之切割圖像利用三維定位軟體「ExFact Slice Aligner(版本2.0)」(日本VISUAL SCIENCE株式會社製)以z軸之解析長度成為2400 nm以上之方式進行漂移之修正。對於漂移修正後之切割圖像，使用三維圖像解析軟體「ExFact

VR(版本2.2)」(日本VISUAL SCIENCE株式會社製)進行三維再構建，解析區域將俯視粗化處理銅箔10時之x-z面之大小設為2400 nm×2400 nm，y方向之長度設為能夠進行粗化處理之解析之任意長度。進而，在如圖6所示般以粗化處理面成為x-y面之方式使軸旋轉後，藉由利用「foil Analysis(版本1.0)」(日本VISUAL SCIENCE株式會社製)進行圖像解析，而如下述般取得與粗化處理面相關之各種資料。

【0061】

於三維圖像解析軟體「foil Analysis(版本1.0)」之圖像解析中，將矩陣尺寸設為77。然後，使用藉由解析而產生之「ichijiBg」檔案夾內之excel資料，進行如下述所示之各種三維圖像解析參數之計算。再者，因在上述解析軟體中藉由亮度值將粒子及空隙等進行分類，故將excel資料中之「average_brightness(平均_亮度)」為150之凸部視為粗化粒子而作為計算對象。又，為了去除雜訊，而僅使用excel資料中之「Volume(voxels) (體積(體元))」大於10之資料，將體積小之凸部自計算中除外。

【0062】

<粗化粒子之平均高度>

將各凸部之「size Z (voxels)(尺寸Z (體元))」之數值作為各粗化粒子之高度(體元數)。藉由將該數值乘以體元尺寸之高度(5 nm)，而算出各粗化粒子之高度，將該平均值作為粗化粒子之平均高度。結果如表3所示般。

【0063】

<球狀粒子之比例>

自各凸部中之在以長軸之長度L為1.0時之短軸之長度S及中軸之長度M之各數值，依照表2所示之基準，對於各凸部相當於球狀粒子、平粒子、及細長粒子之3種粒子中之何一者之粒子進行了分類。再者，對於因像素數少等之理由而不能進行形狀之判定(S、M、L之算出)之凸部，作為雜訊而自計算中除外。

【0064】

[表2]

表2

分類	條件
球狀粒子	$0.3 \leq M \leq 1.0$ 、 $0.3 \leq S \leq 1.0$
平粒子	$0.3 < M \leq 1.0$ 、 $S < 0.3$
細長粒子	$M \leq 0.3$ 、 $S < 0.3$

【0065】

藉由將經分類之粒子中之球狀粒子之個數 N_s 除以各粒子之個數之和(即球狀粒子之個數 N_s 、平粒子之個數 N_F 及細長粒子之個數 N_E 之和)而得之值乘以100(= $100 \times N_s / (N_s + N_F + N_E)$)，而算出球狀粒子之比例。結果如表3所示般。

【0066】

再者，於三維圖像解析軟體「foil Analysis(版本1.0)」之圖像解析中，

對於各凸部設定相互正交之慣性主軸，算出各自之重心力矩S、M、L(其中， $S \leq M \leq L$)。然後，將在將重心力矩L設為1.0時之重心力矩S之數值(比率)及重心力矩M之數值(比率)顯示於excel資料。即，重心力矩S、M、L分別對應於短軸之長度S、中軸之長度M、長軸之長度L。

【0067】

<底面積比之平均值>

將各凸部之「Surface_voxels (voxels)(表面_體元(體元))」之數值作為構成各粗化粒子之底面之體元之x-y平面積值(亦即底面積)。又，將各凸部之「Size_X (voxels) (尺寸_X (體元))」之數值作為各粗化粒子之x軸方向之最大體元之x值，將「Size_Y (voxels) (尺寸_Y (體元))」之數值作為y軸方向之最大體元之y值。然後，將該x值及y值之積作為各粗化粒子之投影面積。將各粗化粒子之投影面積相對於底面積之比求作底面積比，並算出其平均值。結果如表3所示般。

【0068】

(b)抗剪強度

使用獲得之粗化處理銅箔或附載體銅箔製作評估用積層體。亦即，在內層基板之表面，隔著預浸體(三菱瓦斯化學株式會社製、GHPL-830NSF、厚度30 μm)以抵接粗化處理面(例5中為極薄銅箔側之表面)之方式積層附載體銅箔或粗化處理銅箔，在壓力4.0 MPa、溫度220℃下熱壓接90分鐘。其後，若為附載體銅箔則剝離載體，而獲得評估用積層體。

【0069】

在上述之評估用積層體貼合乾膜，進行曝光及顯影。在使由經顯影之乾膜遮罩之積層體藉由圖案鍍敷而析出銅層後，剝離乾膜。對藉由硫酸-過氧化氫系蝕刻液而露出之銅部分進行蝕刻，製作高度15 μm 、寬度14 μm 、長度150 μm 之抗剪強度測定用樣品。使用接合強度試驗機(Nordson DAGE公司製 4000Plus Bond tester)，測定將抗剪強度測定用樣品自橫向推倒時之抗剪強度。此時，測試種類設為破壞試驗，在測試高度5 μm 、

下降速度0.05 mm/s、測試速度200 $\mu\text{m/s}$ 、工具移動量0.03 mm、破壞辨識點10%之條件下進行測定。對獲得之抗剪強度按照以下之基準進行分等級評估，將評估A及B判定為合格。結果如表2所示般。

<抗剪強度評估基準>

-評估A：抗剪強度為21.3 gf/cm以上

-評估B：抗剪強度超過19.9 gf/cm、未達21.3 gf/cm

-評估C：抗剪強度為19.9 gf/cm以下

【0070】

(c)傳送特性

重疊2個預浸體(Panasonic株式會社製、MEGTRON6、實際厚度68 μm)，將附載體銅箔或粗化處理銅箔之粗化處理面(例5中為極薄銅箔側之表面)抵接於其兩面，使用真空壓製機在溫度190℃下熱壓接90分鐘。其後，若為附載體銅箔則剝離載體而獲得銅箔積層板。以該銅箔積層板之銅厚度成為18 μm 之方式進行銅鍍覆，藉由移除法，獲得形成有微帶電路之傳送特性測定用基板。

【0071】

對於獲得之傳送特性測定用基板，使用網路分析器(Agilent公司製、PNA-X N5245A)，選定電路之特性阻抗為50 Ω 之圖案，測定直至50 GHz之傳送損失S21(dB/cm)。算出獲得之45～50 GHz下之傳送損失量之平均，對於其絕對值按照以下之基準進行分等級評估。而且在傳送特性評估為A或B時判定為合格。結果如表2所示般。

<傳送特性評估基準>

-評估A：傳送損失量之絕對值為0.455 dB/cm以下

-評估B：傳送損失量之絕對值超過0.455 dB/cm、未達0.465 dB/cm

-評估C：傳送損失量之絕對值為0.465 dB/cm以上

【0072】

(d)電路形成性(蝕刻性評估)

以與上述抗剪強度同樣之程序製作評估用積層體。對於該評估用積層體利用硫酸-過氧化氫系蝕刻液以逐次0.2 μm 進行了蝕刻。計測係藉由在各蝕刻後利用光學顯微鏡(500倍)確認而進行。在進行蝕刻且利用光學顯微鏡觀察評估用積層體時，以開始觀察基材樹脂時為起點，以表面之銅(包含粗化粒子)完全消失時為終點。然後，將起點至終點所需之蝕刻量(深度)作為粗化粒子之蝕刻量。例如，粗化粒子之蝕刻量為0.4 μm ，意指在利用光學顯微鏡初次觀察基材樹脂後，進一步進行2次0.2 μm 之蝕刻之情形下，利用光學顯微鏡檢測不出殘存銅(亦即0.2 $\mu\text{m} \times 2 \text{次} = 0.4 \mu\text{m}$)。亦即，該值愈小意指可藉由愈少次數之蝕刻去除粗化粒子，且意指蝕刻性為良好。對獲得之粗化粒子之蝕刻量按照以下之基準進行分等級評估。結果如表3所示般。

<蝕刻性評估基準>

-評估A：粗化粒子之蝕刻量為0.2 μm 以下

-評估B：粗化粒子之蝕刻量超過0.2 μm 、0.4 μm 以下

-評估C：粗化粒子之蝕刻量超過0.4 μm

【0073】

[表3]

表3

	3D解析參數			特性					
	粗化粒子之 平均高度 (nm)	球狀粒子之比例 (%)	底面積比之 平均值	抗剪強度 (gf/cm) 及其評估		傳送損失量之絕對值 (dB/cm) 及其評估		粗化粒子之蝕刻量 (μm) 及其評估	
例1	61	38	2.5	20.6	B	0.460	B	0.4	B
例2	68	37	3.1	21.5	A	0.456	B	0.6	C
例3*	74	32	2.3	23.9	A	0.465	C	0.4	B
例4*	29	24	2.2	19.2	C	0.455	A	0.2	A
例5*	49	2	2.5	18.2	C	0.450	A	0.4	B

*表示比較例。

【符號說明】

10:粗化處理銅箔

10a:粗化粒子

11:絕緣樹脂基板

11a:基底基材

11b:下層電路

12:預浸體

13: 底塗層

14:導通孔

15:化學銅鍍覆

16:乾膜

17:電鍍銅

17a:配線部分

18:配線

B:體元

N:區域

P:投影面積

S:切割面

x, y, z:軸

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種粗化處理銅箔，其在至少一側具有粗化處理面，且前述粗化處理面具有包含球狀粒子之複數個粗化粒子，

在將使用FIB-SEM針對前述粗化處理面獲得之圖像進行三維圖像解析時，前述粗化粒子之平均高度為70 nm以下、且前述球狀粒子佔前述複數個粗化粒子之比例為30%以上，

關於前述球狀粒子，在對於前述粗化粒子設定相互正交之長軸、中軸及短軸、且將前述長軸之長度L設為1.0時，為前述中軸之長度M滿足 $0.3 \leq M \leq 1.0$ 、且前述短軸之長度S滿足 $0.3 \leq S \leq 1.0$ 之粒子。

【請求項2】

如請求項1之粗化處理銅箔，其中前述平均高度為20 nm以上70 nm以下。

【請求項3】

如請求項1或2之粗化處理銅箔，其中前述球狀粒子之比例為30%以上90%以下。

【請求項4】

如請求項1或2之粗化處理銅箔，其中在將使用FIB-SEM針對前述粗化處理面獲得之圖像以z軸相對於前述粗化處理面垂直、且x-y面與前述粗化處理面平行之方式分配x軸、y軸及z軸而進行三維圖像解析且將前述粗化粒子分割成複數個體元時，前述複數個粗化粒子之底面積比之平均值為3.0以下，

前述底面積比為各粗化粒子之投影面積相對於底面積之比，前述底面

積定義為構成前述各粗化粒子之底面之體元之x-y平面積值，前述投影面積定義為前述各粗化粒子之x軸方向之最大體元之x值及y軸方向之最大體元之y值之積。

【請求項5】

如請求項4之粗化處理銅箔，其中前述底面積比之平均值為2.0以上3.0以下。

【請求項6】

如請求項1或2之粗化處理銅箔，其中在前述粗化處理面進一步具備防鏽處理層及/或矽烷偶合劑層。

【請求項7】

一種附載體銅箔，其具備：載體；剝離層，其設置於該載體上；及如請求項1之粗化處理銅箔，其以前述粗化處理面為外側設置於該剝離層上。

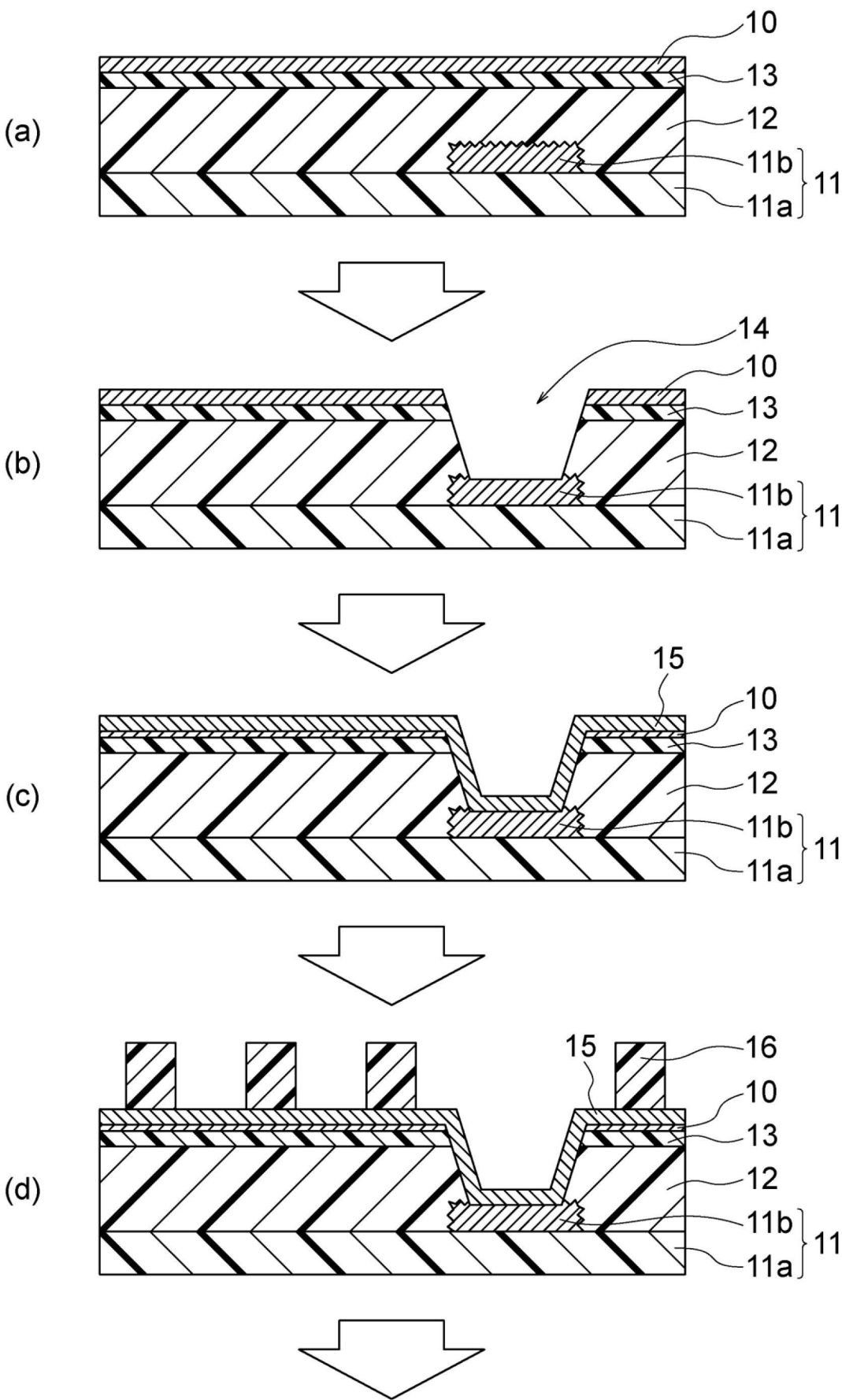
【請求項8】

一種銅箔積層板，其具備如請求項1或2之粗化處理銅箔或請求項7之附載體銅箔。

【請求項9】

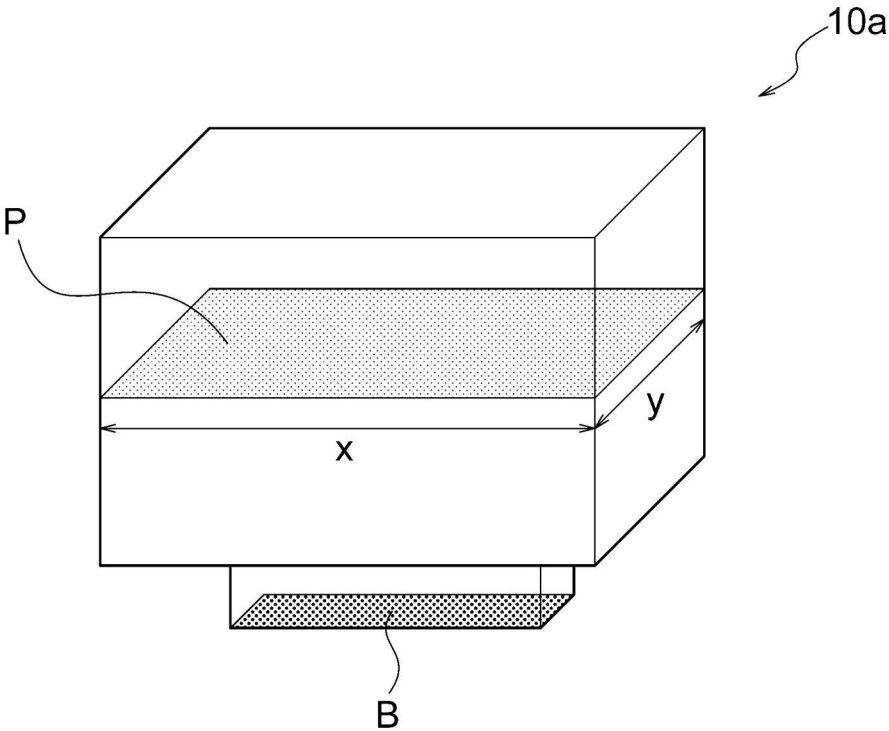
一種印刷配線板，其具備如請求項1或2之粗化處理銅箔或請求項7之附載體銅箔。

【發明圖式】

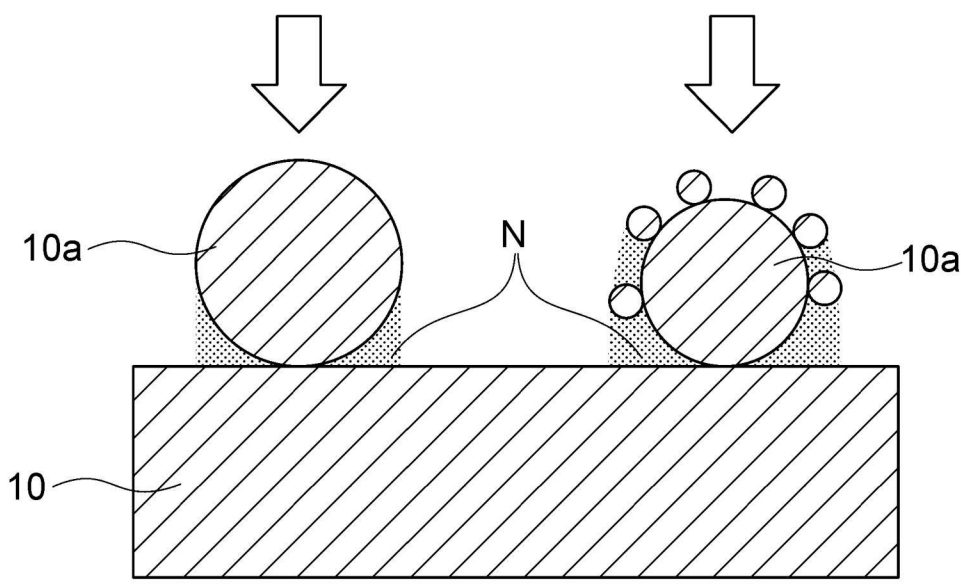


【圖1】

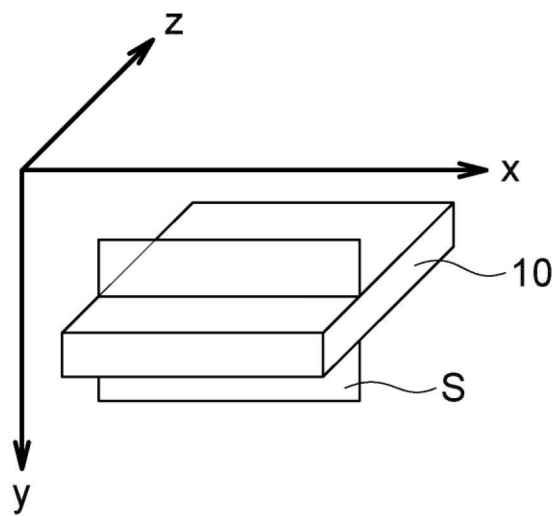




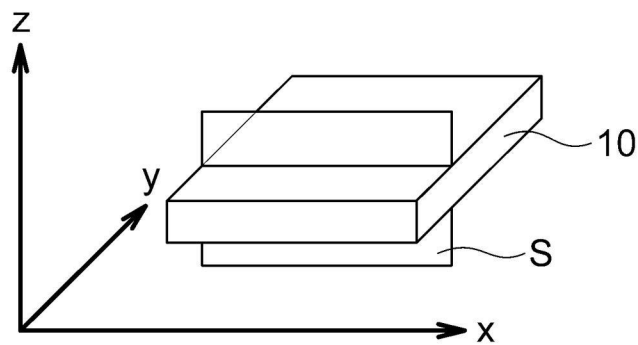
【圖3】



【圖4】



【圖5】



【圖6】