



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107921749 A

(43)申请公布日 2018.04.17

(21)申请号 201680049528.5

(22)申请日 2016.09.23

(30)优先权数据

2015-187537 2015.09.25 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2018.02.26

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2016/078117 2016.09.23

(87)PCT国际申请的公布数据

W02017/051905 JA 2017.03.30

(71)申请人 JX金属株式会社

地址 日本东京都

(72)发明人 森山晃正 石井雅史

(74)专利代理机构 北京戈程知识产权代理有限公司 11314

代理人 程伟 李兵霞

(51)Int.Cl.

B32B 15/08(2006.01)

B32B 9/00(2006.01)

B32B 15/20(2006.01)

G23C 28/00(2006.01)

G25D 1/04(2006.01)

G25D 7/06(2006.01)

H05K 3/38(2006.01)

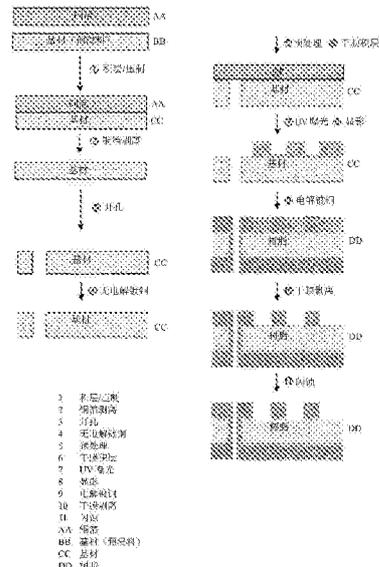
权利要求书2页 说明书24页 附图1页

(54)发明名称

表面处理金属箔、积层体、印刷配线板、半导体封装、电子机器及印刷配线板的制造方法

(57)摘要

本发明提供一种金属箔,其是通过于金属箔设置脱模层而使将该金属箔贴合于树脂基材时的树脂基材可物理性剥离,从而于将金属箔自树脂基材去除的步骤中,可于不损伤转印至树脂基材的表面的金属箔表面的轮廓的情况下以较佳的成本将金属箔去除,又,可将树脂成分不同的树脂彼此以良好的密接性贴合。本发明的表面处理金属箔于至少一表面具有表面处理层,且表面处理层侧表面的水接触角为90度以上。



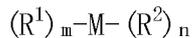
1. 一种表面处理金属箔,其于至少一表面具有表面处理层,且上述表面处理层侧表面的水接触角为90度以上。

2. 根据权利要求1所述的表面处理金属箔,其中,上述表面处理层侧表面的由JIS B 0601所定义的峰度Rku为2.0~4.0。

3. 根据权利要求1或2所述的表面处理金属箔,其中,上述表面处理层具备脱模层,且上述脱模层使自上述脱模层侧向上述金属箔贴合有树脂基材时的上述树脂基材可剥离。

4. 根据权利要求3所述的表面处理金属箔,其中,上述脱模层是单独使用或组合使用数种下式所表示的铝酸盐化合物、钛酸盐化合物、锆酸盐化合物、这些的水解生成物、该水解生成物的缩合物而成,

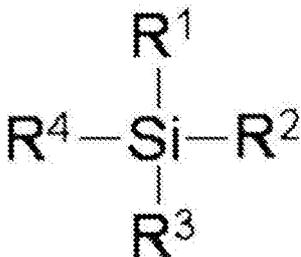
[化学式1]



(式中, R^1 为烷氧基或卤素原子, R^2 为选自由烷基、环烷基及芳基所组成的群中的烃基、或一个以上的氢原子被取代为卤素原子的这些基中的任一烃基,M为Al、Ti、Zr中的任一者, n 为0、1或2, m 为1以上且M的价数以下的整数,至少一个 R^1 为烷氧基;再者, $m+n$ 为M的价数,即,于Al的情形时为3,于Ti、Zr的情形时为4)。

5. 根据权利要求3所述的表面处理金属箔,其中,上述脱模层是单独使用或组合使用数种下式所表示的硅烷化合物、其水解生成物、该水解生成物的缩合物而成,

[化学式2]



(式中, R^1 为烷氧基或卤素原子, R^2 为选自由烷基、环烷基及芳基所组成的群中的烃基、或一个以上的氢原子被取代为卤素原子的这些基中的任一烃基, R^3 及 R^4 分别独立地为卤素原子、或烷氧基、或者选自由烷基、环烷基及芳基所组成的群中的烃基、或一个以上的氢原子被取代为卤素原子的这些基中的任一烃基)。

6. 根据权利要求3所述的表面处理金属箔,其中,上述脱模层是使用分子内具有2个以下的巯基的化合物而成。

7. 根据权利要求3所述的表面处理金属箔,其中,于上述金属箔与上述脱模层之间,设置有选自由粗化处理层、耐热层、防锈层、铬酸盐处理层及硅烷偶合处理层所组成的群中的一种以上的层。

8. 根据权利要求7所述的表面处理金属箔,其中,于上述选自由粗化处理层、耐热层、防锈层、铬酸盐处理层及硅烷偶合处理层所组成的群中的一种以上的层的表面设置有树脂层。

9. 根据权利要求3至8中任一项所述的表面处理金属箔,其中,于上述脱模层侧表面设置有树脂层。

10. 根据权利要求8或9所述的表面处理金属箔,其中,上述树脂层是附着用树脂、底涂

剂或半硬化状态的树脂。

11. 根据权利要求1至10中任一项所述的表面处理金属箔,其厚度为5~210 μm 。

12. 根据权利要求1至11中任一项所述的表面处理金属箔,其中,上述金属箔为铜箔。

13. 一种积层体,其具备:根据权利要求1至12中任一项所述的表面处理金属箔、及设置于上述表面处理金属箔的脱模层侧的树脂基材。

14. 根据权利要求13所述的积层体,其中,上述树脂基材为预浸料,或者含有热硬化性树脂。

15. 一种印刷配线板,其具备根据权利要求1至12中任一项所述的表面处理金属箔。

16. 一种半导体封装,其具备根据权利要求15所述的印刷配线板。

17. 一种电子机器,其具备根据权利要求15所述的印刷配线板或根据权利要求16所述的半导体封装。

18. 一种印刷配线板的制造方法,其具备下述步骤:于根据权利要求1至12中任一项所述的表面处理金属箔自上述表面处理层侧贴合树脂基材的步骤;

通过不进行蚀刻而将上述表面处理金属箔自上述树脂基材剥离,而获得于剥离面转印有上述金属箔的表面轮廓的树脂基材的步骤;及

于上述转印有表面轮廓的树脂基材的上述剥离面侧形成电路的步骤。

19. 根据权利要求18所述的印刷配线板的制造方法,其中,形成于上述转印有表面轮廓的树脂基材的上述剥离面侧的电路为镀覆图案或印刷图案。

20. 一种印刷配线板的制造方法,其具备下述步骤:于根据权利要求1至12中任一项所述的表面处理金属箔自上述表面处理层侧贴合树脂基材的步骤;

通过不进行蚀刻而将上述表面处理金属箔自上述树脂基材剥离,而获得于剥离面转印有上述金属箔的表面轮廓的树脂基材的步骤;及

于上述转印有表面轮廓的树脂基材的上述剥离面侧设置增层的步骤。

21. 根据权利要求20所述的印刷配线板的制造方法,其中,构成上述增层的树脂含有液晶聚合物或聚四氟乙烯。

表面处理金属箔、积层体、印刷配线板、半导体封装、电子机器 及印刷配线板的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种表面处理金属箔、积层体、印刷配线板、半导体封装、电子机器及印刷配线板的制造方法。

背景技术

[0002] 印刷配线基板及半导体封装基板的电路形成工艺方法的主流是减成法,但因近年来进一步的微细配线化,而M-SAP (Modified Semi-Additive Process)、或使用金属箔的表面轮廓的半加成法等新工艺方法兴起。

[0003] 这些新电路形成工艺方法中,作为后者的使用金属箔的表面轮廓的半加成法之一例,列举如下方法。即,首先,对积层于树脂基材的金属箔的整个面进行蚀刻,利用激光等对转印有金属箔表面轮廓的蚀刻基材面进行开孔,施加用以使开孔部导通的无电解镀铜层,利用干膜覆盖无电解镀铜表面,通过UV曝光及显影将电路形成部的干膜去除,对未被干膜覆盖的无电解镀铜面实施电解镀铜,将干膜剥离,最后利用含有硫酸、过氧化氢水的蚀刻液等对无电解镀铜层进行蚀刻(闪蚀、快速蚀刻),由此形成微细的电路(专利文献1、专利文献2)。

[0004] [背景技术文献]

[0005] [专利文献]

[0006] [专利文献1]日本特开2006-196863号公报

[0007] [专利文献2]日本特开2007-242975号公报。

发明内容

[0008] [发明所欲解决的课题]

[0009] 然而,现有的使用金属箔表面的轮廓的半加成法中,关于在不损伤金属箔表面的轮廓的情况下良好地转印至树脂基材的表面的方面、以及以较佳的成本将该金属箔去除的方面上仍存在研究的余地。

[0010] 又,近年来,对于树脂积层电路或树脂等增层而制造积层体的技术进行了研究、开发。此时,存在于电路或树脂等增层与树脂之间无法获得充分的密接性的情形,必须使单侧的树脂具有凹凸而谋求锚固效应所带来的密接性提高。于硬化的树脂表面留下凹凸的方法存在物理加工、化学加工等,但根据树脂的物理性质或化学性质,存在这些方法不合适的情形。因此,对于在树脂以良好的密接性设置电路或树脂等增层的技术,亦期待进一步的开发。

[0011] [解决课题的技术手段]

[0012] 本发明人等努力进行研究,结果发现:通过于金属箔表面设置脱模层等表面处理层而使金属箔具有特定的拨水表面,由此,于将该金属箔贴合于树脂基材时,可将金属箔自树脂基材物理性剥离。并且发现:通过如上所述般使金属箔可自树脂基材物理性剥离,而于

将金属箔自树脂基材去除的步骤中,可于不损伤转印至树脂基材的表面的金属箔表面的轮廓的情况下以较佳的成本将金属箔去除。进而发现:通过将具有特定的拨水表面的金属箔与树脂基材贴合并使其硬化,其后将金属箔去除,而使轮廓转印至树脂基材表面,由此,可将树脂基材与增层以良好的密接性积层。

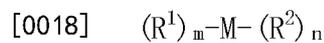
[0013] 基于以上见解而完成的本发明于一方面中为一种表面处理金属箔,其于至少一表面具有表面处理层,且上述表面处理层侧表面的水接触角为90度以上。

[0014] 本发明的金属箔于一实施方案中,上述表面处理层侧表面的由JIS B 0601所定义的峰度Rku为2.0~4.0。

[0015] 本发明的金属箔于另一实施方案中,上述表面处理层具备上述脱模层,且上述脱模层使自上述脱模层侧向上述金属箔贴合有树脂基材时的上述树脂基材可剥离。

[0016] 本发明的表面处理金属箔于又一实施方案中,上述脱模层是单独使用或组合使用数种下式所表示的铝酸盐化合物、钛酸盐化合物、锆酸盐化合物、这些的水解生成物、该水解生成物的缩合物而成,

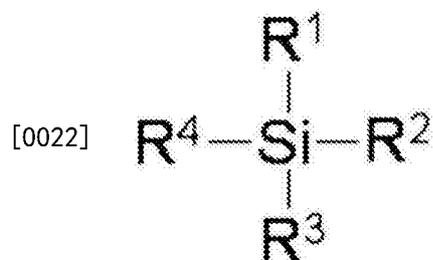
[0017] [化学式1]



[0019] (式中, R^1 为烷氧基或卤素原子, R^2 为选自由烷基、环烷基及芳基所组成的群中的烷基、或一个以上的氢原子被取代为卤素原子的这些基中的任一烷基,M为Al、Ti、Zr中的任一者,n为0、1或2,m为1以上且M的价数以下的整数,至少一个 R^1 为烷氧基;再者,m+n为M的价数,即,于Al的情形时为3,于Ti、Zr的情形时为4)。

[0020] 本发明的表面处理金属箔于又一实施方案中,上述脱模层是单独使用或组合使用数种下式所表示的硅烷化合物、其水解生成物、该水解生成物的缩合物而成,

[0021] [化学式2]



[0023] (式中, R^1 为烷氧基或卤素原子, R^2 为选自由烷基、环烷基及芳基所组成的群中的烷基、或一个以上的氢原子被取代为卤素原子的这些基中的任一烷基, R^3 及 R^4 分别独立地为卤素原子、或烷氧基、或者选自由烷基、环烷基及芳基所组成的群中的烷基、或一个以上的氢原子被取代为卤素原子的这些基中的任一烷基)。

[0024] 本发明的表面处理金属箔于又一实施方案中,上述脱模层是使用分子内具有2个以下的巯基的化合物而成。

[0025] 本发明的表面处理金属箔于又一实施方案中,于上述金属箔与上述脱模层之间,设置有选自由粗化处理层、耐热层、防锈层、铬酸盐处理层及硅烷偶合处理层所组成的群中的一种以上的层。

[0026] 本发明的表面处理金属箔于又一实施方案中,于上述选自由粗化处理层、耐热层、防锈层、铬酸盐处理层及硅烷偶合处理层所组成的群中的一种以上的层的表面设置有树脂

层。

[0027] 本发明的表面处理金属箔于又一实施方案中,于上述脱模层侧表面设置有树脂层。

[0028] 本发明的表面处理金属箔于又一实施方案中,上述树脂层为附着用树脂、底涂剂或半硬化状态的树脂。

[0029] 本发明的表面处理金属箔于又一实施方案中,厚度为5~210 μm 。

[0030] 本发明的表面处理金属箔于又一实施方案中,上述金属箔为铜箔。

[0031] 本发明于又一方面中为一种积层体,其具备本发明的表面处理金属箔、及设置于上述表面处理金属箔的脱模层侧的树脂基材。

[0032] 本发明的积层体于一实施方案中,上述树脂基材为预浸料,或者含有热硬化性树脂。

[0033] 本发明于又一方面中为一种印刷配线板,其具备本发明的表面处理金属箔。

[0034] 本发明于又一方面中为一种半导体封装,其具备本发明的印刷配线板。

[0035] 本发明于又一方面中为一种电子机器,其具备本发明的印刷配线板或本发明的半导体封装。

[0036] 本发明于又一方面中为一种印刷配线板的制造方法,其具备:于本发明的表面处理金属箔自上述表面处理层侧贴合树脂基材的步骤;通过不进行蚀刻而将上述表面处理金属箔自上述树脂基材剥离,而获得于剥离面转印有上述金属箔的表面轮廓的树脂基材的步骤;及于上述转印有表面轮廓的树脂基材的上述剥离面侧形成电路的步骤。

[0037] 本发明的印刷配线板的制造方法于一实施方案中,形成于上述转印有表面轮廓的树脂基材的上述剥离面侧的电路为镀覆图案或印刷图案。

[0038] 本发明于又一方面中为一种印刷配线板的制造方法,其具备:于本发明的表面处理金属箔自上述表面处理层侧贴合树脂基材的步骤;通过不进行蚀刻而将上述表面处理金属箔自上述树脂基材剥离,而获得于剥离面转印有上述金属箔的表面轮廓的树脂基材的步骤;及于上述转印有表面轮廓的树脂基材的上述剥离面侧设置增层的步骤。

[0039] 本发明的印刷配线板的制造方法于又一实施方案中,构成上述增层的树脂含有液晶聚合物或聚四氟乙烯。

[0040] [发明的效果]

[0041] 通过于金属箔设置脱模层而使将该金属箔贴合于树脂基材时的树脂基材可物理性剥离,从而于将金属箔自树脂基材去除的步骤中,可于不损伤转印至树脂基材的表面的金属箔表面的轮廓的情况下以较佳的成本将金属箔去除。又,能够以良好的密接性于树脂基材上设置增层。

附图说明

[0042] 图1表示使用铜箔的轮廓的半加成法的概略例。

具体实施方式

[0043] (表面处理金属箔)

[0044] 本发明的表面处理金属箔于至少一表面、即一表面或两表面具有表面处理层,且

上述表面处理层侧表面的水接触角为90度以上。又,本发明的表面处理金属箔于一实施方案中,上述表面处理层具备脱模层,且上述脱模层使自上述脱模层侧向上述金属箔贴合有树脂基材时的上述树脂基材可剥离。如此,通过将脱模层等表面处理层设置于金属箔表面,而使金属箔具有水接触角为90度以上的拨水表面,其结果,于将该金属箔贴合于树脂基材时,金属箔能够自树脂基材物理性剥离。并且,通过使金属箔可自树脂基材物理性剥离,而于将金属箔自树脂基材去除的步骤中,可于不损伤转印至树脂基材的表面的金属箔表面的轮廓的情况下以较佳的成本将金属箔去除。进而,通过将具有水接触角为90度以上的拨水表面的金属箔与树脂基材贴合并使其硬化,其后将金属箔去除,从而使轮廓转印至树脂基材表面,由此,能够以良好的密接性于树脂基材上积层电路或树脂等增层等。

[0045] 表面处理金属箔由于具有水接触角为90度以上的拨水表面,故而可良好地保持将金属箔与树脂基材贴合后的剥离性,并且能够以良好的密接性设置将金属箔剥离后的转印有金属箔表面的凹凸轮廓的树脂基材表面与电路或树脂等增层。

[0046] 若表面处理金属箔的拨水表面的水接触角未达90度,则会产生将金属箔贴合于树脂时的剥离强度变得过高的问题。金属箔的拨水表面的水接触角优选为90度以上,更优选为110度以上。又,若表面处理金属箔的拨水表面的水接触角为120度以下,则于金属箔不会自然地剥离而剥离性为适度的范围内的方面上较佳。

[0047] 又,表面处理金属箔表面的凹凸形状亦作为影响剥离强度的因素而较重要。若供设置脱模层的金属箔表面的峰度 Rku 为2.0~4.0的范围,则可兼顾金属箔的良好的脱模性、及于将金属箔剥离后设置的电路或树脂等增层的良好的密接性。

[0048] 再者,于本说明书中,所谓“表面”、“金属箔的表面”及“金属箔表面”,于在金属箔表面设置有粗化处理层、耐热层、防锈层、铬酸盐处理层、硅烷偶合处理层、脱模层等表面处理层的情形时,是指设置该表面处理层后的表面(最外层的表面)。

[0049] 再者,脱模层亦可设置于金属箔的两面。又,贴合亦可进行压接而贴合。又,脱模层亦可设置于金属箔的两面。

[0050] 金属箔(亦称作生箔)并无特别限定,可使用铜箔、铝箔、镍箔、铜合金箔、镍合金箔、铝合金箔、不锈钢箔、铁箔、铁合金箔等。

[0051] 金属箔(生箔)的厚度并无特别限定,例如可设为5~105 μm 。又,就自树脂基材的剥离变得容易的方面而言,金属箔的厚度优选为9~70 μm ,更优选为12~35 μm ,进而更优选为18~35 μm 。

[0052] 以下,作为金属箔(生箔)的例子,对铜箔进行说明。作为铜箔(生箔)的制造方法,并无特别限定,例如可以下述的电解条件制作电解铜箔。

[0053] 电解生箔的电解条件:

[0054] Cu : 30~190g/L

[0055] H_2SO_4 : 100~400g/L

[0056] 氯化物离子(Cl^-): 60~200质量ppm

[0057] 动物胶: 1~10ppm

[0058] 电解液温度: 25~80 $^{\circ}\text{C}$

[0059] 电解时间: 10~300秒(根据析出的铜厚、电流密度进行调整)

[0060] 电流密度: 50~150A/dm²

[0061] 电解液线速度:1.5~5m/sec

[0062] 于本发明中,将金属箔自树脂基材去除,意指通过利用蚀刻等的化学处理将金属箔自树脂基材去除、或通过剥离等物理性地将树脂基材自金属箔剥离。于将树脂基材如上所述般于与本发明的表面处理金属箔贴合后去除时,树脂基材与表面处理金属箔于脱模层分离。此时,于树脂基材的剥离面亦可残留有剥离层、下述金属箔的粗化粒子、耐热层、防锈层、铬酸盐处理层、硅烷偶合处理层等的一部分,但优选为不存在残留物。

[0063] 关于本发明的表面处理金属箔,优选为于自脱模层侧向金属箔贴合有树脂基材时将树脂基材剥离时的剥离强度为200gf/cm以下。若以此方式进行控制,则树脂基材的物理性剥离变得容易,金属箔表面的轮廓被更良好地转印至树脂基材。该剥离强度更优选为150gf/cm以下,进而更优选为100gf/cm以下,进而更优选为50gf/cm以下,典型而言为1~200gf/cm,更典型而言为1~150gf/cm。

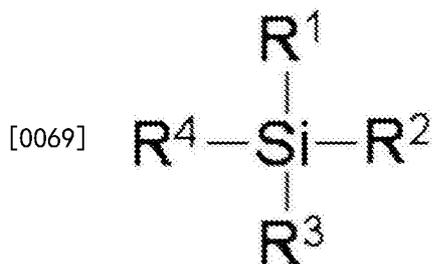
[0064] 继而,对本发明中可使用的脱模层进行说明。

[0065] (1) 硅烷化合物

[0066] 通过单独使用或混合使用数种具有下式所表示的结构的硅烷化合物、或其水解生成物、或该水解生成物的缩合物(以下,简记为硅烷化合物)而形成脱模层,从而于将表面处理金属箔与树脂基材贴合时,密接性会适度地降低,可将剥离强度调节为上述范围。

[0067] 式:

[0068] [化学式3]



[0070] (式中, R^1 为烷氧基或卤素原子, R^2 为选自由烷基、环烷基及芳基所组成的群中的烷基、或一个以上的氢原子被取代为卤素原子的这些基中的任一烷基, R^3 及 R^4 分别独立地为卤素原子、或烷氧基、或者选自由烷基、环烷基及芳基所组成的群中的烷基、或一个以上的氢原子被取代为卤素原子的这些基中的任一烷基)

[0071] 该硅烷化合物必须具有至少一个烷氧基。于不存在烷氧基而仅由选自由烷基、环烷基及芳基所组成的群中的烷基、或一个以上的氢原子被取代为卤素原子的这些基中的任一烷基构成取代基的情形时,存在树脂基材与金属箔的密接性过度降低的倾向。又,该硅烷化合物必须具有至少一个的选自由烷基、环烷基及芳基所组成的群中的烷基、或一个以上的氢原子被取代为卤素原子的这些基中的任一烷基。其原因在于:于不存在该烷基的情形时,存在树脂基材与金属箔的密接性上升的倾向。再者,烷氧基中亦包含一个以上的氢原子被取代为卤素原子的烷氧基。

[0072] 于将树脂基材与金属箔的剥离强度调节为上述范围的方面而言,该硅烷化合物优选为具有三个烷氧基、一个上述烷基(包含一个以上的氢原子被取代为卤素原子的烷基)。若以上式言此,则是指 R^3 及 R^4 两者为烷氧基。

[0073] 作为烷氧基,并无限定,可列举:甲氧基、乙氧基、正或异丙氧基、正、异或第三丁氧

基、正、异或新戊氧基、正己氧基、环己氧基、正庚氧基、及正辛氧基等直链状、支链状、或环状的碳数1~20、优选为碳数1~10、更优选为碳数1~5的烷氧基。

[0074] 作为卤素原子,可列举:氟原子、氯原子、溴原子及碘原子。

[0075] 作为烷基,并无限定,可列举:甲基、乙基、正或异丙基、正、异或第三丁基、正、异或新戊基、正己基、正辛基、正癸基等直链状或支链状的碳数1~20、优选为碳数1~10、更优选为碳数1~5的烷基。

[0076] 作为环烷基,并无限定,可列举:环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基等碳数3~10、优选为碳数5~7的环烷基。

[0077] 作为芳基,可列举苯基、经烷基取代的苯基(例:甲苯基、二甲苯基)、1-或2-萘基、蒽基等碳数6~20、优选为6~14的芳基。

[0078] 这些烃基的一个以上的氢原子亦可被取代为卤素原子,例如可被取代为氟原子、氯原子、或溴原子。

[0079] 作为优选的硅烷化合物的例子,可列举:甲基三甲氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷、正或异丙基三甲氧基硅烷、正、异或第三丁基三甲氧基硅烷、正、异或新戊基三甲氧基硅烷、己基三甲氧基硅烷、辛基三甲氧基硅烷、癸基三甲氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷;烷基取代苯基三甲氧基硅烷(例如对(甲基)苯基三甲氧基硅烷)、甲基三乙氧基硅烷、乙基三乙氧基硅烷、正或异丙基三乙氧基硅烷、正、异或第三丁基三乙氧基硅烷、戊基三乙氧基硅烷、己基三乙氧基硅烷、辛基三乙氧基硅烷、癸基三乙氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、烷基取代苯基三乙氧基硅烷(例如对(甲基)苯基三乙氧基硅烷)、(3,3,3-三氟丙基)三甲氧基硅烷、及十三氟辛基三乙氧基硅烷、甲基三氯硅烷、二甲基二氯硅烷、三甲基氯硅烷、苯基三氯硅烷、三甲基氟硅烷、二甲基二溴硅烷、二苯基二溴硅烷、这些的水解生成物、及这些的水解生成物的缩合物等。这些中,就获取的容易性的观点而言,优选为丙基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、己基三甲氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、癸基三甲氧基硅烷。

[0080] 于脱模层的形成步骤中,硅烷化合物可以水溶液的形式进行使用。为了提高对水的溶解性,亦可添加甲醇或乙醇等醇。醇的添加于使用疏水性较高的硅烷化合物时尤其有效。硅烷化合物的水溶液通过进行搅拌而促进烷氧基的水解,若搅拌时间较长,则会促进水解生成物的缩合。通常,于使用经过充分的搅拌时间而使水解及缩合充分进行的硅烷化合物时,存在树脂基材与金属箔的剥离强度降低的倾向。因此,可通过搅拌时间的调整而调整剥离强度。作为使硅烷化合物溶解于水中后的搅拌时间并无限定,例如可设为1~100小时,典型而言可设为1~30小时。当然,亦存在不进行搅拌而使用的方法。

[0081] 于硅烷化合物在水溶液中的硅烷化合物的浓度较高时,存在金属箔与板状载体的剥离强度降低的倾向,可通过硅烷化合物的浓度调整来调整剥离强度。

[0082] 又,通过提高硅烷化合物在水溶液中的硅烷化合物的浓度,可较现有进一步提高拨水性。硅烷化合物在水溶液中的硅烷化合物的浓度可设为8~15体积%。若该浓度未达8体积%,则会产生拨水性不足(具体而言,存在水接触角未达90度的情形),于超过15体积%的情形时,会产生硅烷化合物的溶解不良,于使该金属箔与树脂基板积层时,有因未反应硅烷化合物而产生鼓起的忧虑。

[0083] 又,优选为于在金属箔的处理表面涂布硅烷化合物后,实施2次干燥步骤。第1次干燥是仅出于使硅烷化合物的水溶液干燥的目的而进行。第2次干燥是通过针对未完全进行

缩合反应的硅烷化合物内的羟基,使缩合反应全部结束而消除残留的OH基(羟基),而具有使拨水性提高的效果。第1次干燥可以 $80\sim 120^{\circ}\text{C}\times 10\text{秒}\sim 2\text{分钟}$ 的条件进行,第2次干燥可以 $120\sim 200^{\circ}\text{C}\times 30\text{秒}\sim 5\text{分钟}$ 的条件进行。

[0084] 又,于使用硅烷化合物的水-醇混合溶液的情形时,为了使难溶于水的硅烷化合物均匀地溶解,该溶液中的醇浓度优选为 $20\sim 80\text{体积}\%$ 。若该溶液中的醇浓度未达 $20\text{体积}\%$,则存在硅烷化合物不溶解的情形,于超过 $80\text{体积}\%$ 的情形时,水解反应变得不完全,故而有硅烷化合物未被水解而直接残留,拨水性降低,水的接触角变小的忧虑。

[0085] 硅烷化合物的水溶液的pH并无特别限制,于酸性侧或碱性侧均可利用。例如可以 $3.0\sim 10.0$ 的范围的pH进行使用。就无需进行特别的pH调整的观点而言,优选为设为中性附近的 $5.0\sim 9.0$ 的范围的pH,更优选为设为 $7.0\sim 9.0$ 的范围的pH。

[0086] (2) 分子内具有2个以下的巯基的化合物

[0087] 脱模层是使用分子内具有2个以上的巯基的化合物而构成,即便通过介隔该脱模层将树脂基材与金属箔贴合,而密接性亦会适度地降低,可调节剥离强度。

[0088] 但是,于使分子内具有3个以上的巯基的化合物或其盐介存于树脂基材与金属箔之间而将其等贴合的情形时,不符合降低剥离强度的目的。认为其原因在于:若分子内存在过量的巯基,则存在通过巯基彼此、或巯基与板状载体、或巯基与金属箔的化学反应而过量地生成硫键、双硫键或多硫键,于树脂基材与金属箔之间形成牢固的三维交联结构,由此剥离强度上升的情形。此种事例揭示于日本特开2000-196207号公报中。

[0089] 作为该分子内具有2个以下的巯基的化合物,可列举:硫醇、二硫醇、硫羧酸或其盐、二硫羧酸或其盐、硫磺酸或其盐、及二硫磺酸或其盐,可使用选自这些中的至少一种。

[0090] 硫醇是分子内具有一个巯基的,例如由 $\text{R}-\text{SH}$ 表示。此处,R表示亦可包含羟基或胺基的脂肪族系或芳香族系烃基或者杂环基。

[0091] 二硫醇是分子内具有两个巯基的,例如由 $\text{R}(\text{SH})_2$ 表示。R表示亦可包含羟基或胺基的脂肪族系或芳香族系烃基或者杂环基。又,两个巯基可分别键结于相同的碳,亦可键结于互相不同的碳或氮。

[0092] 硫羧酸是有机羧酸的羟基被取代为巯基的,例如由 $\text{R}-\text{CO}-\text{SH}$ 表示。R表示亦可包含羟基或胺基的脂肪族系或芳香族系烃基或者杂环基。又,硫羧酸亦可以盐的形态进行使用。再者,亦可使用具有两个硫羧酸基的化合物。

[0093] 二硫羧酸是有机羧酸的羧基中的2个氧原子被取代为硫原子的,例如由 $\text{R}-(\text{CS})-\text{SH}$ 表示。R表示亦可包含羟基或胺基的脂肪族系或芳香族系烃基或者杂环基。又,二硫羧酸亦可以盐的形态进行使用。再者,亦可使用具有两个二硫羧酸基的化合物。

[0094] 硫磺酸是有机磺酸的羟基被取代为巯基的,例如由 $\text{R}(\text{SO}_2)-\text{SH}$ 表示。R表示亦可包含羟基或胺基的脂肪族系或芳香族系烃基或者杂环基。又,硫磺酸亦可以盐的形态进行使用。

[0095] 二硫磺酸是有机二磺酸的两个羟基分别被取代为巯基的,例如由 $\text{R}-((\text{SO}_2)-\text{SH})_2$ 表示。R表示亦可包含羟基或胺基的脂肪族系或芳香族系烃基或者杂环基。又,两个硫磺酸基可分别键结于相同的碳,亦可键结于互相不同的碳。又,二硫磺酸亦可以盐的形态进行使用。

[0096] 此处,作为有关R的优选的脂肪族系烃基,可列举:烷基、环烷基,这些烃基可包含

羟基与胺基的任一者或两者。

[0097] 又,作为烷基,并无限定,可列举:甲基、乙基、正或异丙基、正、异或第三丁基、正、异或新戊基、正己基、正辛基、正癸基等直链状或支链状的碳数1~20、优选为碳数1~10、更优选为碳数1~5的烷基。

[0098] 又,作为环烷基,并无限定,可列举:环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基等碳数3~10、优选为碳数5~7的环烷基。

[0099] 又,作为有关R的优选的芳香族烃基,可列举:苯基、经烷基取代的苯基(例:甲基、二甲苯基)、1-或2-萘基、蒽基等碳数6~20、优选为6~14的芳基,所述烃基可包含羟基与胺基的任一者或两者。

[0100] 又,作为有关R的优选的杂环基,可列举:咪唑、三唑、四唑、苯并咪唑、苯并三唑、噻唑、苯并噻唑,可包含羟基与胺基的任一者或两者。

[0101] 作为分子内具有2个以下的巯基的化合物的优选的例子,可列举:3-巯基-1,2-丙二醇、2-巯基乙醇、1,2-乙二硫醇、6-巯基-1-己醇、1-辛硫醇、1-十二烷硫醇、10-羟基-1-十二烷硫醇、10-羧基-1-十二烷硫醇、10-胺基-1-十二烷硫醇、1-十二烷硫醇磺酸钠、苯硫酚、硫代苯甲酸、4-胺基苯硫酚、对甲苯硫醇、2,4-二甲基苯硫醇、3-巯基-1,2,4-三唑、2-巯基苯并噻唑。这些中,就水溶性与废弃物处理上的观点而言,优选为3-巯基-1,2-丙二醇。

[0102] 于脱模层的形成步骤中,分子内具有2个以下的巯基的化合物可以水溶液的形态进行使用。为了提高对水的溶解性,亦可添加甲醇或乙醇等醇。醇的添加于使用疏水性较高的分子内具有2个以下的巯基的化合物时尤其有效。

[0103] 分子内具有2个以下的巯基的化合物于水溶液中的浓度较高时,存在树脂基材与金属箔的剥离强度降低的倾向,可通过调整分子内具有2个以下的巯基的化合物的浓度而调整剥离强度。

[0104] 又,通过提高分子内具有2个以下的巯基的化合物于水溶液中的浓度,可较现有有进一步提高拨水性。分子内具有2个以下的巯基的化合物于水溶液中的浓度可设为8~15体积%。若该浓度未达8体积%,则会产生拨水性不足(具体而言,存在水接触角未达90度的情形),于超过15体积%的情形时,会产生分子内具有2个以下的巯基的化合物的溶解不良,于使该金属箔与树脂基板积层时,有因未反应化合物而产生鼓起的忧虑。

[0105] 又,优选为于在金属箔的处理表面涂布分子内具有2个以下的巯基的化合物后,实施2次干燥步骤。第1次干燥是仅出于使分子内具有2个以下的巯基的化合物的水溶液干燥的目的而进行。第2次干燥是通过调整配位于金属箔表面的分子内具有2个以下的巯基的化合物的排列,而具有使拨水性提高的效果。第1次干燥可以80~120℃×10秒~2分钟的条件进行,第2次干燥可以120~200℃×30秒~5分钟的条件进行。

[0106] 又,于使用分子内具有2个以下的巯基的化合物的水-醇混合溶液的情形时,为了使难溶于水的分子内具有2个以下的巯基的化合物均匀地溶解,该溶液中的醇浓度优选为20~80体积%。若该溶液中的醇浓度未达20体积%,则存在分子内具有2个以下的巯基的化合物不溶解的情形,于超过80体积%的情形时,有致密地配位于金属箔表面的分子内具有2个以下的巯基的化合物的排列混乱,拨水性降低,水的接触角变小的忧虑。

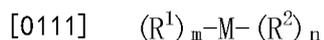
[0107] 分子内具有2个以下的巯基的化合物的水溶液的pH并无特别限制,于酸性侧或碱

性侧均可利用。例如可以3.0~10.0的范围的pH进行使用。就无需进行特别的pH调整的观点而言,优选为设为中性附近的5.0~9.0的范围的pH,更优选为设为7.0~9.0的范围的pH。

[0108] (3) 金属烷氧化物

[0109] 可单独使用或混合使用数种具有下式所表示的结构铝酸盐化合物、钛酸盐化合物、锆酸盐化合物、或其水解生成物、或该水解生成物的缩合物(以下,简记为金属烷氧化物)而构成脱模层。通过介隔该脱模层将树脂基材与金属箔贴合,而使密接性适度地降低,可调节剥离强度。

[0110] [化学式4]



[0112] 式中, R^1 为烷氧基或卤素原子, R^2 为选自由烷基、环烷基及芳基所组成的群中的烷基、或一个以上的氢原子被取代为卤素原子的这些基中的任一烷基, M 为Al、Ti、Zr中的任一者, n 为0、1或2, m 为1以上且 M 的价数以下的整数,至少一个 R^1 为烷氧基。再者, $m+n$ 为 M 的价数,即,于Al的情形时为3,于Ti、Zr的情形时为4。

[0113] 该金属烷氧化物必须具有至少一个烷氧基。于不存在烷氧基而仅由选自由烷基、环烷基及芳基所组成的群中的烷基、或一个以上的氢原子被取代为卤素原子的这些基中的任一烷基构成取代基的情形时,存在树脂基材与金属箔的密接性过度降低的倾向。又,该金属烷氧化物必须具有0~2个选自由烷基、环烷基及芳基所组成的群中的烷基、或一个以上的氢原子被取代为卤素原子的这些基中的任一烷基。其原因在于:于具有3个以上的该烷基的情形时,存在树脂基材与金属箔的密接性过度降低的倾向。再者,烷氧基中亦包含一个以上的氢原子被取代为卤素原子的烷氧基。于将树脂基材与金属箔的剥离强度调节为上述范围的方面而言,该金属烷氧化物优选为具有两个以上的烷氧基、一个或两个上述烷基(包含一个以上的氢原子被取代为卤素原子的烷基)。

[0114] 又,作为烷基,并无限定,可列举:甲基、乙基、正或异丙基、正、异或第三丁基、正、异或新戊基、正己基、正辛基、正癸基等直链状或支链状的碳数1~20、优选为碳数1~10、更优选为碳数1~5的烷基。

[0115] 又,作为环烷基,并无限定,可列举:环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基等碳数3~10、优选为碳数5~7的环烷基。

[0116] 又,作为有关 R^2 的优选的芳香族烷基,可列举:苯基、经烷基取代的苯基(例:甲基苯基、二甲苯基)、1-或2-萘基、蒽基等碳数6~20、优选为6~14的芳基,所述烷基可包含羟基与胺基的任一者或两者。这些烷基的一个以上的氢原子亦可被取代为卤素原子,例如可被取代为氟原子、氯原子、或溴原子。

[0117] 作为优选的铝酸盐化合物的例子,可列举:三甲氧基铝、甲基二甲氧基铝、乙基二甲氧基铝、正或异丙基二甲氧基铝、正、异或第三丁基二甲氧基铝、正、异或新戊基二甲氧基铝、己基二甲氧基铝、辛基二甲氧基铝、癸基二甲氧基铝、苯基二甲氧基铝;烷基取代苯基二甲氧基铝(例如对(甲基)苯基二甲氧基铝)、二甲基甲氧基铝、三乙氧基铝、甲基二乙氧基铝、乙基二乙氧基铝、正或异丙基二乙氧基铝、正、异或第三丁基二乙氧基铝、戊基二乙氧基铝、己基二乙氧基铝、辛基二乙氧基铝、癸基二乙氧基铝、苯基二乙氧基铝;烷基取代苯基二乙氧基铝(例如对(甲基)苯基二乙氧基铝)、二甲基乙氧基铝、三异丙氧基铝、甲基二异丙氧基铝、乙基二异丙氧基铝、正或异丙基二乙氧基铝、正、异或第三丁基二异丙氧基铝、戊基二

异丙氧基铝、己基二异丙氧基铝、辛基二异丙氧基铝、癸基二异丙氧基铝、苯基二异丙氧基铝、烷基取代苯基二异丙氧基铝(例如对(甲基)苯基二异丙氧基铝)、二甲基异丙氧基铝、(3,3,3-三氟丙基)二甲氧基铝、及十三氟辛基二乙氧基铝、甲基二氯铝、二甲基氯铝、二甲基氟铝、苯基二氯铝、二甲基氟铝、二甲基溴铝、二苯基溴铝、这些的水解生成物、及这些的水解生成物的缩合物等。这些中,就获取的容易性的观点而言,优选为三甲氧基铝、三乙氧基铝、三异丙氧基铝。

[0118] 作为优选的钛酸盐化合物的例子,可列举:四甲氧基钛、甲基三甲氧基钛、乙基三甲氧基钛、正或异丙基三甲氧基钛、正、异或第三丁基三甲氧基钛、正、异或新戊基三甲氧基钛、己基三甲氧基钛、辛基三甲氧基钛、癸基三甲氧基钛、苯基三甲氧基钛;烷基取代苯基三甲氧基钛(例如对(甲基)苯基三甲氧基钛)、二甲基二甲氧基钛、四乙氧基钛、甲基三乙氧基钛、乙基三乙氧基钛、正或异丙基三乙氧基钛、正、异或第三丁基三乙氧基钛、戊基三乙氧基钛、己基三乙氧基钛、辛基三乙氧基钛、癸基三乙氧基钛、苯基三乙氧基钛、烷基取代苯基三乙氧基钛(例如对(甲基)苯基三乙氧基钛)、二甲基二乙氧基钛、四异丙氧基钛、甲基三异丙氧基钛、乙基三异丙氧基钛、正或异丙基三乙氧基钛、正、异或第三丁基三异丙氧基钛、戊基三异丙氧基钛、己基三异丙氧基钛、辛基三异丙氧基钛、癸基三异丙氧基钛、苯基三异丙氧基钛、烷基取代苯基三异丙氧基钛(例如对(甲基)苯基三异丙氧基钛)、二甲基二异丙氧基钛、(3,3,3-三氟丙基)三甲氧基钛、及十三氟辛基三乙氧基钛、甲基三氯钛、二甲基二氯钛、三甲基氯钛、苯基三氯钛、二甲基二氟钛、二甲基二溴钛、二苯基二溴钛、这些的水解生成物、及这些的水解生成物的缩合物等。这些中,就获取的容易性的观点而言,优选为四甲氧基钛、四乙氧基钛、四异丙氧基钛。

[0119] 作为优选的锆酸盐化合物的例子,可列举:四甲氧基锆、甲基三甲氧基锆、乙基三甲氧基锆、正或异丙基三甲氧基锆、正、异或第三丁基三甲氧基锆、正、异或新戊基三甲氧基锆、己基三甲氧基锆、辛基三甲氧基锆、癸基三甲氧基锆、苯基三甲氧基锆;烷基取代苯基三甲氧基锆(例如对(甲基)苯基三甲氧基锆)、二甲基二甲氧基锆、四乙氧基锆、甲基三乙氧基锆、乙基三乙氧基锆、正或异丙基三乙氧基锆、正、异或第三丁基三乙氧基锆、戊基三乙氧基锆、己基三乙氧基锆、辛基三乙氧基锆、癸基三乙氧基锆、苯基三乙氧基锆、烷基取代苯基三乙氧基锆(例如对(甲基)苯基三乙氧基锆)、二甲基二乙氧基锆、四异丙氧基锆、甲基三异丙氧基锆、乙基三异丙氧基锆、正或异丙基三乙氧基锆、正、异或第三丁基三异丙氧基锆、戊基三异丙氧基锆、己基三异丙氧基锆、辛基三异丙氧基锆、癸基三异丙氧基锆、苯基三异丙氧基锆、烷基取代苯基三异丙氧基锆(例如对(甲基)苯基三异丙氧基锆)、二甲基二异丙氧基锆、(3,3,3-三氟丙基)三甲氧基锆、及十三氟辛基三乙氧基锆、甲基三氯锆、二甲基二氯锆、三甲基氯锆、苯基三氯锆、二甲基二氟锆、二甲基二溴锆、二苯基二溴锆、这些的水解生成物、及这些的水解生成物的缩合物等。这些中,就获取的容易性的观点而言,优选为四甲氧基锆、四乙氧基锆、四异丙氧基锆。

[0120] 于脱模层的形成步骤中,金属烷氧化物可以水溶液的形态进行使用。为了提高对水的溶解性,亦可添加甲醇或乙醇等醇。醇的添加于使用疏水性较高的金属烷氧化物时尤其有效。

[0121] 金属烷氧化物于水溶液中的浓度较高时,存在树脂基材与金属箔的剥离强度降低的倾向,可通过调整金属烷氧化物浓度而调整剥离强度。

[0122] 又,通过提高金属烷氧化物于水溶液中的浓度,可较现有进一步提高拨水性。金属烷氧化物于水溶液中的浓度可设为8~15体积%。若该浓度未达8体积%,则会产生拨水性不足(具体而言,存在水接触角未达90度的情形),于超过15体积%的情形时,会产生金属烷氧化物的溶解不良,于使该金属箔与树脂基板积层时,有因未反应化合物而产生鼓起的忧虑。

[0123] 又,优选为于在金属箔的处理表面涂布金属烷氧化物后,实施2次干燥步骤。第1次干燥是仅出于使金属烷氧化物的水溶液干燥的目的而进行。第2次干燥是通过针对未完全进行缩合反应的金属烷氧化物内的羟基,使缩合反应全部结束而消除残留的OH基(羟基),而具有使拨水性提高的效果。第1次干燥可以80~120℃×10秒~2分钟的条件进行,第2次干燥可以120~200℃×30秒~5分钟的条件进行。

[0124] 又,于使用金属烷氧化物的水-醇混合溶液的情形时,为了使难溶于水的金属烷氧化物均匀地溶解,该溶液中的醇浓度优选为20~80体积%。若该溶液中的醇浓度未达20体积%,则存在金属烷氧化物不溶解的情形,于超过80体积%的情形时,水解反应变得不完全,故而有金属烷氧化物未被水解而直接残留,拨水性降低,水的接触角变小的忧虑。

[0125] 金属烷氧化物的水溶液的pH并无特别限制,于酸性侧或碱性侧均可利用。例如可以3.0~10.0的范围的pH进行使用。就无需进行特别的pH调整的观点而言,优选为设为中性附近的5.0~9.0的范围的pH,更优选为设为7.0~9.0的范围的pH。

[0126] (4) 其他

[0127] 可将硅系脱模剂、具有脱模性的树脂被膜等公知的具有脱模性的物质用于脱模层。

[0128] 关于本发明的表面处理金属箔,亦可于金属箔与脱模层之间设置有选自粗化处理层、耐热层、防锈层、铬酸盐处理层及硅烷偶合处理层所组成的群中的1种以上的层。此处,所谓铬酸盐处理层,是指经包含铬酸酐、铬酸、重铬酸、铬酸盐或重铬酸盐的液体处理后的层。铬酸盐处理层亦可包含钴、铁、镍、钼、锌、钽、铜、铝、磷、钨、锡、砷及钛等元素(可为金属、合金、氧化物、氮化物、硫化物等任意形态)。作为铬酸盐处理层的具体例,可列举经铬酸酐或重铬酸钾水溶液处理的铬酸盐处理层、或经含有铬酸酐或重铬酸钾及锌的处理液处理的铬酸盐处理层等。

[0129] 粗化处理层例如可通过以下的处理而形成。

[0130] [球状粗化]

[0131] 使用由Cu、H₂SO₄、As所构成的以下所记载的铜粗化镀浴形成球状粗化粒子。

[0132] • 液组成1

[0133] CuSO₄·5H₂O 78~196g/L

[0134] Cu 20~50g/L

[0135] H₂SO₄ 50~200g/L

[0136] 砷0.7~3.0g/L

[0137] (电解镀覆温度1) 30~76℃

[0138] (电流条件1) 电流密度35~105A/dm²(浴的极限电流密度以上)

[0139] (镀覆时间1) 1~240秒

[0140] 继而,为了防止粗化粒子的脱落及提高剥离强度,利用由硫酸、硫酸铜所构成的铜

电解浴进行被覆镀覆。将被覆镀覆条件记载于下文。

[0141] • 液组成2

[0142] $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 88~352g/L

[0143] Cu 22~90g/L

[0144] H_2SO_4 50~200g/L

[0145] (电解镀覆温度2) 25~80℃

[0146] (电流条件2) 电流密度:15~32A/dm² (未达浴的极限电流密度)

[0147] (镀覆时间1) 1~240秒

[0148] 又,作为耐热层、防锈层,可使用公知的耐热层、防锈层。例如,耐热层及/或防锈层可为包含选自镍、锌、锡、钴、钼、铜、钨、磷、砷、铬、钒、钛、铝、金、银、铂族元素、铁、钽的群中的1种以上的元素的层,亦可为由选自镍、锌、锡、钴、钼、铜、钨、磷、砷、铬、钒、钛、铝、金、银、铂族元素、铁、钽的群中的1种以上的元素所构成的金属层或合金层。又,耐热层及/或防锈层亦可包含含有选自镍、锌、锡、钴、钼、铜、钨、磷、砷、铬、钒、钛、铝、金、银、铂族元素、铁、钽的群中的1种以上的元素的氧化物、氮化物、硅化物。又,耐热层及/或防锈层亦可为包含镍-锌合金的层。又,耐热层及/或防锈层亦可为镍-锌合金层。上述镍-锌合金层亦可为除了无法避免的杂质以外,含有50wt%~99wt%的镍、50wt%~1wt%的锌者。上述镍-锌合金层的锌及镍的合计附着量可为5~1000mg/m²,优选为10~500mg/m²,优选为20~100mg/m²。又,上述包含镍-锌合金的层或上述镍-锌合金层的镍的附着量与锌的附着量之比(=镍的附着量/锌的附着量)优选为1.5~10。又,上述包含镍-锌合金的层或上述镍-锌合金层的镍的附着量优选为0.5mg/m²~500mg/m²,更优选为1mg/m²~50mg/m²。

[0149] 例如,耐热层及/或防锈层亦可为依次积层附着量为1mg/m²~100mg/m²、优选为5mg/m²~50mg/m²的镍或镍合金层、与附着量为1mg/m²~80mg/m²、优选为5mg/m²~40mg/m²的锡层而成者,上述镍合金层亦可由镍-钼、镍-锌、镍-钼-钴中的任一种构成。又,耐热层及/或防锈层中,镍或镍合金与锡的合计附着量优选为2mg/m²~150mg/m²,更优选为10mg/m²~70mg/m²。又,耐热层及/或防锈层中,[镍或镍合金中的镍附着量]/[锡附着量]优选为0.25~10,更优选为0.33~3。

[0150] 再者,于硅烷偶合处理中所使用的硅烷偶合剂可使用公知的硅烷偶合剂,例如可使用胺基系硅烷偶合剂或环氧系硅烷偶合剂、巯基系硅烷偶合剂。又,对于硅烷偶合剂,亦可使用乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基苯基三甲氧基硅烷、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、 γ -缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷、4-缩水甘油基丁基三甲氧基硅烷、 γ -胺基丙基三乙氧基硅烷、N- β (胺基乙基) γ -胺基丙基三甲氧基硅烷、N-3-(4-(3-胺基丙氧基)丁氧基)丙基-3-胺基丙基三甲氧基硅烷、咪唑硅烷、三嗪硅烷、 γ -巯基丙基三甲氧基硅烷等。

[0151] 上述硅烷偶合处理层亦可使用环氧系硅烷、胺基系硅烷、甲基丙烯酰氧基系硅烷、巯基系硅烷等硅烷偶合剂等而形成。再者,此种硅烷偶合剂亦可混合2种以上而使用。其中,优选为使用胺基系硅烷偶合剂或环氧系硅烷偶合剂而形成的。

[0152] 所谓此处所言的胺基系硅烷偶合剂,亦可为选自由N-(2-胺基乙基)-3-胺基丙基三甲氧基硅烷、3-(N-苯乙基甲基-2-胺基乙基胺基)丙基三甲氧基硅烷、3-胺基丙基三乙氧基硅烷、双(2-羟基乙基)-3-胺基丙基三乙氧基硅烷、胺基丙基三甲氧基

硅烷、N-甲基胺基丙基三甲氧基硅烷、N-苯基胺基丙基三甲氧基硅烷、N-(3-丙烯酰氧基-2-羟基丙基)-3-胺基丙基三乙氧基硅烷、4-胺基丁基三乙氧基硅烷、(胺基乙基胺基甲基)苯乙基三甲氧基硅烷、N-(2-胺基乙基-3-胺基丙基)三甲氧基硅烷、N-(2-胺基乙基-3-胺基丙基)三(2-乙基己氧基)硅烷、6-(胺基己基胺基丙基)三甲氧基硅烷、胺基苯基三甲氧基硅烷、3-(1-胺基丙氧基)-3,3-二甲基-1-丙烯基三甲氧基硅烷、3-胺基丙基三(甲氧基乙氧基乙氧基)硅烷、3-胺基丙基三乙氧基硅烷、3-胺基丙基三甲氧基硅烷、 ω -胺基十一烷基三甲氧基硅烷、3-(2-N-苄基胺基乙基胺基丙基)三甲氧基硅烷、双(2-羟基乙基)-3-胺基丙基三乙氧基硅烷、(N,N-二乙基-3-胺基丙基)三甲氧基硅烷、(N,N-二甲基-3-胺基丙基)三甲氧基硅烷、N-甲基胺基丙基三甲氧基硅烷、N-苯基胺基丙基三甲氧基硅烷、3-(N-苯乙烯基甲基-2-胺基乙基胺基)丙基三甲氧基硅烷、 γ -胺基丙基三乙氧基硅烷、N- β (胺基乙基) γ -胺基丙基三甲氧基硅烷、N-3-(4-(3-胺基丙氧基)丁氧基)丙基-3-胺基丙基三甲氧基硅烷所组成的群中的硅烷偶合剂。

[0153] 硅烷偶合处理层较理想为以硅原子换算计以 $0.05\text{mg}/\text{m}^2\sim 200\text{mg}/\text{m}^2$ 、优选为 $0.15\text{mg}/\text{m}^2\sim 20\text{mg}/\text{m}^2$ 、优选为 $0.3\text{mg}/\text{m}^2\sim 2.0\text{mg}/\text{m}^2$ 的范围设置。于上述范围的情形时,可进一步提高树脂基材与金属箔的密接性。

[0154] 又,可对金属箔、粗化粒子层、耐热层、防锈层、硅烷偶合处理层、铬酸盐处理层或脱模层的表面,进行国际公开编号W02008/053878、日本特开2008-111169号、日本专利第5024930号、国际公开编号W02006/028207、日本专利第4828427号、国际公开编号W02006/134868、日本专利第5046927号、国际公开编号W02007/105635、日本专利第5180815号、日本特开2013-19056号中所记载的表面处理。

[0155] 于本发明的表面处理金属箔的表面亦可设置树脂层。树脂层通常设置于脱模层上。

[0156] 上述表面处理金属箔的表面的树脂层可为附着用树脂、即附着剂,亦可为底涂剂,亦可为半硬化状态(B阶段状态)的附着用绝缘树脂层。所谓半硬化状态(B阶段状态),包括如下状态:即使用手指触碰其表面,亦无粘着感,可将该绝缘树脂层重迭来保管,进而,若受到加热处理,则会产生硬化反应。上述表面处理金属箔的表面的树脂层优选为于与脱模层接触时表现出适度的剥离强度(例如 $2\text{gf}/\text{cm}\sim 200\text{gf}/\text{cm}$)的树脂层。又,优选为使用追随金属箔的表面的凹凸而难以产生有可能导致鼓起的空隙或气泡的混入的树脂。例如,于在金属箔表面设置该树脂层时,优选为使用树脂粘度为 $10000\text{mPa}\cdot\text{s}$ (25°C)以下、更优选为树脂粘度为 $5000\text{mPa}\cdot\text{s}$ (25°C)以下等粘度较低的树脂而设置树脂层。通过于表面处理金属箔所积层的绝缘基板与表面处理金属箔之间设置上述树脂层,而即便于使用难以追随金属箔的表面的凹凸的绝缘基板的情形时,树脂层亦追随金属箔表面,因此,可使表面处理金属箔与绝缘基板之间难以产生空隙或气泡,故而有效。

[0157] 又,上述表面处理金属箔的表面的树脂层可含有热硬化性树脂,亦可为热塑性树脂。又,上述表面处理金属箔的表面的树脂层亦可包含热塑性树脂。上述表面处理金属箔的表面的树脂层可包含公知的树脂、树脂硬化剂、化合物、硬化促进剂、介电体、反应触媒、交联剂、聚合物、预浸料、骨架材料等。又,上述表面处理金属箔的表面的树脂层亦可使用例如国际公开编号W02008/004399、国际公开编号W02008/053878、国际公开编号W02009/

084533、日本特开平11-5828号、日本特开平11-140281号、日本专利第3184485号、国际公开编号W097/02728、日本专利第3676375号、日本特开2000-43188号、日本专利第3612594号、日本特开2002-179772号、日本特开2002-359444号、日本特开2003-304068号、日本专利第3992225号、日本特开2003-249739号、日本专利第4136509号、日本特开2004-82687号、日本专利第4025177号、日本特开2004-349654号、日本专利第4286060号、日本特开2005-262506号、日本专利第4570070号、日本特开2005-53218号、日本专利第3949676号、日本专利第4178415号、国际公开编号W02004/005588、日本特开2006-257153号、日本特开2007-326923号、日本特开2008-111169号、日本专利第5024930号、国际公开编号W02006/028207、日本专利第4828427号、日本特开2009-67029号、国际公开编号W02006/134868、日本专利第5046927号、日本特开2009-173017号、国际公开编号W02007/105635、日本专利第5180815号、国际公开编号W02008/114858、国际公开编号W02009/008471、日本特开2011-14727号、国际公开编号W02009/001850、国际公开编号W02009/145179、国际公开编号W02011/068157、日本特开2013-19056号中所记载的物质(树脂、树脂硬化剂、化合物、硬化促进剂、介电体、反应触媒、交联剂、聚合物、预浸料、骨架材料等)及/或树脂层的形成方法、形成装置而形成。

[0158] (积层体、半导体封装、电子机器)

[0159] 可于本发明的表面处理金属箔的脱模层侧设置树脂基材而制作积层体。该积层体可利用纸基材酚树脂、纸基材环氧树脂、合成纤维布基材环氧树脂、玻璃布-纸复合基材环氧树脂、玻璃布-玻璃不织布复合基材环氧树脂及玻璃布基材环氧树脂等形成树脂基材。树脂基材可为预浸料,亦可含有热硬化性树脂。又,通过于该积层体的表面处理金属箔形成电路,可制作印刷配线板。进而,可通过于印刷配线板搭载电子零件类而制作印刷电路板。于本发明中,“印刷配线板”中亦包含以此种方式搭载有电子零件类的印刷配线板、印刷电路板及印刷基板。又,可使用该印刷配线板制作电子机器,亦可使用搭载有该电子零件类的印刷电路板制作电子机器,亦可使用搭载有该电子零件类的印刷基板制作电子机器。又,上述“印刷电路板”中,亦包含半导体封装用电路形成基板。进而,可于半导体封装用电路形成基板搭载电子零件类而制作半导体封装。进而,亦可使用该半导体封装制作电子机器。

[0160] (印刷配线板的制造方法)

[0161] 本发明的印刷配线板的制造方法于一方面中具备:于本发明的表面处理金属箔自上述脱模层侧贴合树脂基材的步骤;通过不进行蚀刻而将上述表面处理金属箔自上述树脂基材剥离,而获得于剥离面转印有上述金属箔的表面轮廓的树脂基材的步骤;及于上述转印有表面轮廓的树脂基材的上述剥离面侧形成电路的步骤。通过此种构成,于金属箔设置脱模层并将该金属箔贴合于树脂基材时的树脂基材可物理性剥离,于将金属箔自树脂基材去除的步骤中,可于不损伤转印至树脂基材的表面的金属箔表面的轮廓的情况下以较佳的成本将金属箔去除。该制造方法中,亦可利用镀覆图案形成电路。于此情形时,可于形成镀覆图案后,利用该镀覆图案形成所需的电路而制作印刷配线板。又,亦可利用印刷图案形成电路。于此情形时,例如可于使用油墨中含有导电膏等的喷墨形成印刷图案后,利用该印刷图案形成所需的印刷电路而制作印刷配线板。

[0162] 进而,本发明的印刷配线板的制造方法于又一方面中具备:于本发明的表面处理金属箔自上述脱模层侧贴合树脂基材的步骤;通过不进行蚀刻而将上述表面处理金属箔自

上述树脂基材剥离,而获得于剥离面转印有上述金属箔的表面轮廓的树脂基材的步骤;及于上述转印有表面轮廓的树脂基材的上述剥离面侧设置增层的步骤。通过此种构成,于金属箔设置脱模层并将该金属箔贴合于树脂基材时的树脂基材可物理性剥离,于将金属箔自树脂基材去除的步骤中,可于不损伤转印至树脂基材的表面的金属箔表面的轮廓的情况下以较佳的成本将金属箔去除。又,通过转印至树脂基材的特定的表面形状,即便树脂基材的树脂成分与增层的树脂成分不同,亦可将两者以良好的密接性贴合。

[0163] 此处,关于构成设置于树脂基材的表面的增层的树脂,将该树脂及树脂基材于分别未进行任何处理的情况下相互贴合(将构成上述增层的树脂及上述树脂基材的未处理表面彼此贴合),进行拉伸而使其剥离,此时的强度(拉伸强度)亦可为 $500\text{g}/\text{cm}^2$ 以下。

[0164] 此处,所谓“增层”,是指具有导电层、配线图案或电路、及树脂的层。该树脂的形状亦可为层状。又,上述导电层、配线图案或电路、及树脂可以任何方式设置。

[0165] 增层可通过于在剥离面转印有上述金属箔的表面轮廓的树脂基材的剥离面侧设置导电层、配线图案或电路、及树脂而制作。作为导电层、配线图案或电路的形成方法,可使用半加成法、全加成法、减成法、部分加成法等公知的方法。

[0166] 增层亦可具有数层,亦可具有复数的导电层、配线图案或电路、及树脂(层)。

[0167] 复数的导电层、配线图案或电路亦可通过树脂而电性绝缘。亦可于通过激光及/或钻孔器于树脂上形成通孔及/或盲孔后,于该通孔及/或盲孔形成镀铜等导电镀覆,由此,使电性绝缘的复数的导电层、配线图案或电路电性连接。

[0168] 再者,亦可将于表面设置有脱模层的表面处理金属箔自上述脱模层侧贴合于树脂基材的两面,其后,将表面处理金属箔去除,并将表面处理金属箔的表面轮廓转印至树脂基材的两面,于该树脂基材的两面设置电路、配线图案或增层,由此制造印刷配线板。

[0169] 构成此种增层的树脂可使用本说明书中所记载的树脂、树脂层、树脂基材,可使用公知的树脂、树脂层、树脂基材、绝缘体、预浸料、使玻璃布含浸树脂而成的基材等。树脂亦可含有无机物及/或有机物。又,构成增层的树脂亦可由LCP(液晶聚合物)或聚四氟乙烯等具有低相对介电常数的材料形成。近年来,随着高频制品的扩大,将LCP(液晶聚合物)或聚四氟乙烯(Teflon:注册商标)等具有低相对介电常数的材料引入印刷基板的构造中的动向活跃。此时,由于所述材料为热塑性,故而于热压加工时无法避免形状变化,利用LCP(液晶聚合物)或聚四氟乙烯单独成分的基板构成中,存在生产良率未得到提高的基本量产上的课题。上述本发明的制造方法中,对于此种问题,通过使用环氧树脂般的热硬化性树脂作为树脂基板,并与此贴合,亦可提供一种高频特性优异、且可防止加热时的形状变形的印刷配线板。

[0170] 使用本发明的金属箔并通过半加成法,可形成微细电路。图1中表示使用金属箔(例如铜箔)的轮廓的半加成法的概略例。该半加成法中,使用金属箔的表面轮廓。具体而言,首先,使本发明的表面处理金属箔自脱模层侧积层于树脂基材而制作积层体。继而,通过蚀刻将积层体的金属箔去除或剥离。继而,利用稀硫酸等将转印有金属箔表面轮廓的树脂基材的表面洗净后,实施无电解镀铜。继而,利用干膜等覆盖树脂基材的不形成电路的部分,对未被干膜覆盖的无电解镀铜层的表面实施电(电解)镀铜。其后,将干膜去除后,将在不形成电路的部分所形成的无电解镀铜层去除,由此形成微细的电路。本发明中所形成的微细电路与转印有本发明的金属箔表面轮廓的树脂基材的剥离面密接,故而其密接力(剥

离强度)良好。

[0171] 又,半加成法的另一实施方案为如下所述。

[0172] 所谓半加成法,是指如下方法:于树脂基材或金属箔上进行较薄的无电解镀覆,形成图案后,利用电解镀覆及蚀刻形成导体图案。因此,于使用半加成法的本发明的印刷配线板的制造方法的一实施方案中,包括:准备本发明的表面处理金属箔及树脂基材的步骤;

[0173] 于上述表面处理金属箔自脱模层侧积层树脂基材的步骤;

[0174] 于将上述表面处理金属箔与树脂基材积层后,通过蚀刻将上述表面处理金属箔去除或剥离的步骤;

[0175] 于将上述表面处理金属箔剥离而产生的树脂基材的剥离面设置通孔或/及盲孔的步骤;

[0176] 对包含上述通孔或/及盲孔的区域进行除胶渣处理的步骤;

[0177] 对于上述树脂基材及包含上述通孔或/及盲孔的区域,利用稀硫酸等将树脂基材表面洗净,并设置无电解镀覆层(例如无电解镀铜层)的步骤;

[0178] 于上述无电解镀覆层上设置抗镀覆层的步骤;

[0179] 对上述抗镀覆层进行曝光,其后,将形成电路的区域的抗镀覆层去除的步骤;

[0180] 于上述抗镀覆层被去除的上述形成电路的区域设置电解镀覆层(例如电解镀铜层)的步骤;

[0181] 将上述抗镀覆层去除的步骤;及

[0182] 通过闪蚀等将上述形成电路的区域以外的区域中存在的无电解镀覆层去除的步骤。

[0183] 于使用半加成法的本发明的印刷配线板的制造方法的另一实施方案中,包括:准备本发明的表面处理金属箔及树脂基材的步骤;

[0184] 于上述表面处理金属箔自脱模层侧积层树脂基材的步骤;

[0185] 于将上述表面处理金属箔与树脂基材积层后,通过蚀刻将上述表面处理金属箔去除或剥离的步骤;

[0186] 对于将上述表面处理金属箔剥离而产生的树脂基材的剥离面,利用稀硫酸等将树脂基材表面洗净,并设置无电解镀覆层(例如无电解镀铜层)的步骤;

[0187] 于上述无电解镀覆层上设置抗镀覆层的步骤;

[0188] 对上述抗镀覆层进行曝光,其后,将形成电路的区域的抗镀覆层去除的步骤;

[0189] 于上述抗镀覆层被去除的上述形成电路的区域设置电解镀覆层(例如电解镀铜层)的步骤;

[0190] 将上述抗镀覆层去除的步骤;及

[0191] 通过闪蚀等将上述形成电路的区域以外的区域中存在的无电解镀覆层去除的步骤。

[0192] 如此,于将表面处理金属箔剥离后的树脂基材的剥离面形成电路,而可制作印刷电路形成基板、半导体封装用电路形成基板。进而,可使用该电路形成基板制作印刷配线板、半导体封装。进而,可使用该印刷配线板、半导体封装制作电子机器。

[0193] 另一方面,于使用全加成法的本发明的印刷配线板的制造方法的另一实施方案中,包括:准备本发明的表面处理金属箔及树脂基材的步骤;

- [0194] 于上述表面处理金属箔自脱模层侧积层树脂基材的步骤；
- [0195] 于将上述表面处理金属箔与树脂基材积层后，通过蚀刻将上述表面处理金属箔去除或剥离的步骤；
- [0196] 对于将上述表面处理金属箔剥离而产生的树脂基材的剥离面，利用稀硫酸等将树脂基材表面洗净的步骤；
- [0197] 于上述洗净的树脂基材表面设置抗镀覆层的步骤；
- [0198] 对上述抗镀覆层进行曝光，其后，将形成电路的区域的抗镀覆层去除的步骤；
- [0199] 于上述抗镀覆层被去除的上述形成电路的区域设置无电解镀覆层(例如亦可为无电解镀铜层、厚的无电解镀覆层)的步骤；及
- [0200] 将上述抗镀覆层去除的步骤。
- [0201] 再者，于半加成法及全加成法中，存在通过将上述树脂基材表面洗净而发挥容易设置无电解镀覆层的效果的情形。尤其于脱模层残留于树脂基材表面的情形时，通过该洗净而将脱模层的一部分或全部自树脂基材表面去除，故而存在通过上述树脂基材表面的洗净而发挥更容易设置无电解镀覆层的效果的情形。该洗净可使用利用公知的洗净方法(所使用的液体的种类、温度、液体的涂布方法等)进行的洗净。又，优选为使用可将本发明的脱模层的一部分或全部去除的洗净方法。
- [0202] 如此，通过全加成法，可于将表面处理金属箔剥离后的树脂基材的剥离面形成电路，而制作印刷电路形成基板、半导体封装用电路形成基板。进而，使用该电路形成基板可制作印刷配线板、半导体封装。进而，使用该印刷配线板、半导体封装可制作电子机器。
- [0203] 再者，利用具备XPS(X射线光电子光谱装置)、EPMA(电子探针微量分析器)、EDX(能量分散型X射线分析)的扫描电子显微镜等机器测定表面处理金属箔的表面，若检测出Si，则可推测于表面处理金属箔的表面存在硅烷化合物。又，于表面处理金属箔与树脂基板的剥离强度(ピール強度)处于200gf/cm以下的情形时，可推定使用了本发明的脱模层所使用的上述硅烷化合物。
- [0204] 又，利用具备XPS(X射线光电子光谱装置)、EPMA(电子探针微量分析器)、EDX(能量分散型X射线分析)的扫描电子显微镜等机器测定表面处理金属箔的表面，于检测出S，并且表面处理金属箔与树脂基板的剥离强度(ピール強度)处于200gf/cm以下的情形时，可推测于表面处理金属箔的表面存在本申请发明的脱模层所使用的上述分子内具有2个以下的巯基的化合物。
- [0205] 又，利用具备XPS(X射线光电子光谱装置)、EPMA(电子探针微量分析器)、EDX(能量分散型X射线分析)的扫描电子显微镜等机器测定表面处理金属箔的表面，于检测出Al、Ti、Zr，并且表面处理金属箔与树脂基板的剥离强度(ピール強度)处于200gf/cm以下的情形时，可推测于表面处理金属箔的表面存在本申请发明的脱模层所使用的上述金属烷氧化物。
- [0206] [实施例]
- [0207] 以下，示出实验例作为本发明的实施例及比较例，但这些实施例是为了使本发明及其优点更好理解而提供者，并不意图限定发明。
- [0208] • 生箔(表面处理前的金属箔(铜箔))的制造
- [0209] 以如下的电解条件制作表1中所记载的厚度的电解生箔。

[0210] (电解液组成)

[0211] Cu 120g/L

[0212] H₂SO₄ 100g/L

[0213] 氯化物离子(Cl⁻) 70ppm

[0214] 鱼胶6ppm

[0215] 电解液温度60℃

[0216] 电流密度70A/dm²

[0217] 电解液线速度2m/sec

[0218] • 表面处理

[0219] 继而,作为表面处理,以下文所示的各条件对生箔的M面(无光泽面)进行粗化处理、障壁处理(耐热处理)、防锈处理、硅烷偶合处理、树脂层形成处理中的任一者或组合进行各处理。继而,以下文所示的条件于铜箔的该处理侧表面形成脱模层。再者,于未特别言及的情形时,各处理是以该记载顺序进行。又,于表1中,各处理的栏中记载为“无”者表示未实施这些处理。

[0220] (1) 粗化处理

[0221] [球状粗化]

[0222] 使用由Cu、H₂SO₄、As所构成的以下所记载的铜粗化镀浴形成球状粗化粒子。

[0223] • 液组成1

[0224] CuSO₄ • 5H₂O 78~118g/L

[0225] Cu 20~30g/L

[0226] H₂SO₄ 12g/L

[0227] 砷1.0~3.0g/L

[0228] (电解镀覆温度1) 25~33℃

[0229] (电流条件1) 电流密度78A/dm²(浴的极限电流密度以上)

[0230] (镀覆时间1) 1~45秒

[0231] 继而,为了防止粗化粒子的脱落及提高剥离强度,利用由硫酸、硫酸铜所构成的铜电解浴进行被覆镀覆。将被覆镀覆条件记载于下文。

[0232] • 液组成2

[0233] CuSO₄ • 5H₂O 156g/L

[0234] Cu 40g/L

[0235] H₂SO₄ 120g/L

[0236] (电解镀覆温度2) 40℃

[0237] (电流条件2) 电流密度:20A/dm²(未达浴的极限电流密度)

[0238] (镀覆时间2) 1~60秒

[0239] (2) 障壁处理(耐热处理)

[0240] (液组成)

[0241] Ni 13g/L

[0242] Zn 5g/L

[0243] pH 2

[0244] (电解镀覆条件)

[0245] 温度40℃

[0246] 电流密度8A/dm²

[0247] (3) 防锈处理

[0248] (液组成)

[0249] CrO₃ 2.5g/L

[0250] Zn 0.7g/L

[0251] Na₂SO₄ 10g/L

[0252] pH 4.8

[0253] (锌铬酸盐条件)

[0254] 温度54℃

[0255] 电流密度0.7As/dm²

[0256] (4) 硅烷偶合处理

[0257] (液组成)

[0258] 四乙氧基硅烷含量0.4%

[0259] pH 7.5

[0260] 涂布方法溶液的喷雾

[0261] (5) 脱模层的形成

[0262] [脱模层A]

[0263] 于使用喷涂机将以体积比计含有8体积%硅烷化合物(正丙基三甲氧基硅烷)的水—甲醇混合溶液涂布于金属箔(铜箔)的处理表面后,于100℃的空气中使铜箔表面干燥1分钟,其后于150℃的空气中进行1分钟加热处理而形成脱模层A。使硅烷化合物溶解于水中后至进行涂布前的搅拌时间设为30小时,溶液中的甲醇浓度设为以体积比计为40体积%,水溶液的pH设为3.8~4.2。

[0264] [脱模层B]

[0265] 于使用喷涂机将以体积比计含有8体积%硅烷化合物(正己基三甲氧基硅烷)的水—甲醇混合溶液涂布于金属箔(铜箔)的处理表面后,于100℃的空气中使铜箔表面干燥1分钟,其后于150℃的空气中进行1分钟加热处理而形成脱模层B。使硅烷化合物溶解于水中后至进行涂布前的搅拌时间设为30小时,溶液中的甲醇浓度设为以体积比计为40体积%,水溶液的pH设为3.8~4.2。

[0266] [脱模层C]

[0267] 于使用喷涂机将以体积比计含有8体积%硅烷化合物(正癸基三甲氧基硅烷)的水—甲醇混合溶液涂布于金属箔(铜箔)的处理表面后,于100℃的空气中使铜箔表面干燥1分钟,其后于150℃的空气中进行1分钟加热处理而形成脱模层C。使硅烷化合物溶解于水中后至进行涂布前的搅拌时间设为30小时,溶液中的甲醇浓度设为以体积比计为40体积%,水溶液的pH设为3.8~4.2。

[0268] [脱模层D]

[0269] 于使用喷涂机将以体积比计含有8体积%硅烷化合物(二甲基二甲氧基硅烷)的水—甲醇混合溶液涂布于金属箔(铜箔)的处理表面后,于100℃的空气中使铜箔表面干燥1

分钟,其后于150℃的空气中进行1分钟加热处理而形成脱模层B。使硅烷化合物溶解于水中后至进行涂布前的搅拌时间设为30小时,溶液中的甲醇浓度设为以体积比计为40体积%,水溶液的pH设为3.8~4.2。

[0270] [脱模层E]

[0271] 于使用喷涂机将以体积比计含有8体积%硅烷化合物(三氟丙基三甲氧基硅烷)的水-甲醇混合溶液涂布于金属箔(铜箔)的处理表面后,于100℃的空气中使铜箔表面干燥1分钟,其后于150℃的空气中进行1分钟加热处理而形成脱模层B。使硅烷化合物溶解于水中后至进行涂布前的搅拌时间设为30小时,溶液中的甲醇浓度设为以体积比计为40体积%,水溶液的pH设为3.8~4.2。

[0272] [脱模层F]

[0273] 使用1-十二烷硫醇磺酸钠作为分子内具有2个以下的巯基的化合物,使用喷涂机将1-十二烷硫醇磺酸钠的水-甲醇混合溶液(1-十二烷硫醇磺酸钠浓度:8体积%)涂布于金属箔(铜箔)的处理面,然后,于100℃的空气中使铜箔表面干燥1分钟,其后于150℃的空气中进行1分钟加热处理而形成脱模层F。溶液中的甲醇浓度设为以体积比计为40体积%,溶液的pH设为5~9。

[0274] [脱模层G]

[0275] 使用作为铝酸盐化合物的三异丙氧基铝作为金属烷氧化物,使用喷涂机将三异丙氧基铝的水-甲醇混合溶液(三异丙氧基铝浓度:8体积%)涂布于金属箔(铜箔)的处理面,然后,于100℃的空气中使铜箔表面干燥1分钟,其后于150℃的空气中进行1分钟加热处理而形成脱模层G。使铝酸盐化合物溶解于水中后至进行涂布前的搅拌时间设为2小时,溶液中的醇浓度设为以体积比计为40体积%,溶液的pH设为5~9。

[0276] [脱模层H]

[0277] 使用作为钛酸盐化合物的正癸基三异丙氧基钛作为金属烷氧化物,使用喷涂机将正癸基三异丙氧基钛的水-甲醇混合溶液(正癸基三异丙氧基钛浓度:8体积%)涂布于金属箔(铜箔)的处理面,然后,于100℃的空气中使铜箔表面干燥1分钟,其后于150℃的空气中进行1分钟加热处理而形成脱模层H。使钛酸盐化合物溶解于水中后至进行涂布前的搅拌时间设为24小时,溶液中的醇浓度设为以体积比计为40体积%,水溶液的pH设为5~9。

[0278] [脱模层I]

[0279] 使用作为锆酸盐化合物的正丙基三正丁氧基锆作为金属烷氧化物,使用喷涂机将正丙基三正丁氧基锆的水-甲醇混合溶液(正丙基三正丁氧基锆浓度:8体积%)涂布于金属箔(铜箔)的处理面,然后,于100℃的空气中使铜箔表面干燥1分钟,其后于150℃的空气中进行1分钟加热处理而形成脱模层I。使钛酸盐化合物溶解于水中后至进行涂布前的搅拌时间设为12小时,溶液中的醇浓度设为以体积比计为40体积%,水溶液的pH设为5~9。

[0280] (6) 树脂层形成处理

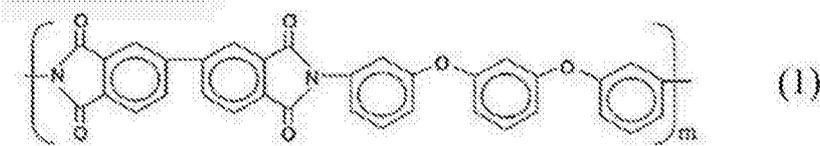
[0281] 关于实施例1,于形成脱模层后,进而以下述的条件形成树脂层。

[0282] (树脂合成例)

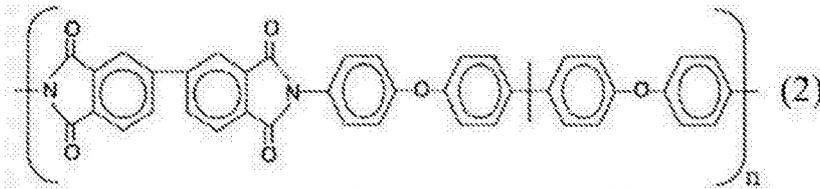
[0283] 向于装附有不锈钢制的碗型搅拌棒、氮气导入管及活栓的捕集器上安装有装上球形冷却管的回流冷却器的2升的三口烧瓶中添加3,4,3',4'-联苯四羧酸二酐117.68g(400mmol)、1,3-双(3-氨基苯氧基)苯87.7g(300mmol)、 γ -戊内酯4.0g(40mmol)、吡啶

4.8g (60mmol)、N-甲基-2-吡咯啉酮(以下记为NMP) 300g、甲苯20g,于180℃加热1小时后冷却至室温附近,其后添加3,4,3',4'-联苯四羧酸二酐29.42g (100mmol)、2,2-双{4-(4-氨基苯氧基)苯基}丙烷82.12g (200mmol)、NMP200g、甲苯40g,于室温下混合1小时后,于180℃加热3小时,获得固形物成分38%的嵌段共聚合聚酰亚胺。关于该嵌段共聚合聚酰亚胺,下文所示的通式(1):通式(2)=3:2,数量平均分子量为70000,重量平均分子量为150000。

[0284] [化学式5]



[0285]



[0286] 利用NMP将合成例中所获得的嵌段共聚合聚酰亚胺溶液进一步稀释,制成固形物成分10%的嵌段共聚合聚酰亚胺溶液。于该嵌段共聚合聚酰亚胺溶液中,将双(4-马来酰亚胺苯基)甲烷(BMI-H,K.IChemical Industry(ケイ・アイ化成))设为固形物成分重量比率35,将嵌段共聚合聚酰亚胺设为固形物成分重量比率65(即,树脂溶液中所含的双(4-马来酰亚胺苯基)甲烷固形物成分重量:树脂溶液中所含的嵌段共聚合聚酰亚胺固形物成分重量=35:65),于60℃溶解混合20分钟而制成树脂溶液。其后,将上述树脂溶液涂布于脱模层形成面,于氮气环境下,于120℃进行3分钟干燥处理,并于160℃进行3分钟干燥处理后,最后于300℃进行2分钟加热处理,制作具备树脂层的铜箔。再者,树脂层的厚度设为2μm。

[0287] (7) 各种评价

[0288] • 水接触角的评价

[0289] 金属箔表面的水接触角通过协和界面科学股份有限公司制造的FACE CA-D进行测定。测定所使用的水为pH6~8、温度25℃的离子交换水。接触角的测定是于将液滴滴至金属箔表面后1分钟以内进行。

[0290] • 峰度(Rku)的测定

[0291] 金属箔表面的峰度(Rku)是使用奥林巴斯(オリンパス)株式会社制造的激光显微镜OLS4100并依据JIS B 0601 2001标准模式进行测定。测定长度设为258μm。又,测定时的温度设为23~25℃。

[0292] • 积层体的制造

[0293] 将以下的树脂基材1~3中的任一者贴合于各表面处理金属箔的脱模层侧表面。

[0294] 基材1:三菱瓦斯化学(三菱ガス化学)株式会社制造的GHPL-830MBT

[0295] 基材2:日立化成工业株式会社制造的679-FG

[0296] 基材3:住友電木(住友ベークライト)株式会社制造的EI-6785TS-F

[0297] 积层压制的温度、压力、时间是使用各基材制造商的推荐条件。

[0298] • 表面处理金属箔的剥离性的评价

[0299] 对于积层体,依据IPC-TM-650,通过拉伸试验机Autograph100 (オートグラフ100)测定将树脂基材自铜箔剥离时的常态剥离强度,以如下标准评价表面处理金属箔的剥离性。

[0300] A:未达2gf/cm。

[0301] B:为2~200gf/cm的范围。

[0302] C:超过200gf/cm。

[0303] • 树脂的破坏模式的评价

[0304] 利用电子显微镜观察上述剥离后的树脂基材的剥离面,对树脂的破坏模式(凝聚、界面、凝聚与界面的混合存在)进行观察。关于树脂的破坏模式,“界面”表示于铜箔与树脂的界面发生剥离,“凝聚”表示剥离强度过强而树脂遭到破坏,“混合存在”表示上述“界面”与“凝聚”混合存在。

[0305] • 电路剥离、基板鼓起的评价

[0306] 使用镀覆液[液组成、Cu:50g/L、H₂SO₄:50g/L、Cl:60ppm)于上述剥离后的树脂基材1~3的剥离面形成铜镀覆图案(线/间隙=50μm/50μm)(例1)。又,使用含有导电膏的油墨,通过喷墨而于上述剥离后的树脂基材的剥离面形成印刷图案(线/间隙=50μm/50μm)(例2)。又,将由液晶聚合物所构成的树脂层(假定为构成增层的树脂)层压于上述剥离后的树脂基材的剥离面(例3)。

[0307] 继而,分别通过可靠性试验(250℃±10℃×1小时的加热试验)确认是否产生电路剥离或基板鼓起。再者,评价样品的大小设为250mm×250mm,每个样品编号是对3个样品进行测定。

[0308] 将未产生电路剥离及基板鼓起者评价为“◎”。将虽然产生少量电路剥离或基板鼓起(1个样品中为3处以下),但若对使用的位置进行挑选,则可作为制品使用者评价为“○”。又,将产生大量(1个样品中超过3处)电路剥离或基板鼓起而无法作为制品使用者评价为“×”。

[0309] 将各试验条件及评价结果示于表1。

[0310]

[表 1]

	电解生箔 电解条件			粗化 处理	障壁 处理	防锈 处理	硅烷偶 合处理	脱模层	Rku	水接触角 (度)	剥离 强度	破坏 模式	评价例 1	评价例 2	评价例 3
	厚度 (μm)	电流密度 (A / dm^2)	电解液流速 (m / sec)												
实施例 1	18	100	2	无	无	有	无	A	3.0	112	B	界面	◎	◎	◎
实施例 2	18	100	2	无	无	有	无	B	3.0	92	B	界面	◎	◎	◎
实施例 3	18	100	2	无	无	有	无	C	3.0	106	B	界面	◎	◎	◎
实施例 4	18	100	2	无	无	有	无	D	3.0	98	B	界面	◎	◎	◎
实施例 5	18	100	2	无	无	有	无	E	3.0	102	B	界面	◎	◎	◎
实施例 6	18	100	2	无	无	有	无	F	3.0	94	B	界面	◎	○	◎
实施例 7	18	100	2	无	无	有	无	G	3.0	94	B	界面	○	◎	○
实施例 8	18	100	2	无	无	有	无	H	3.0	98	B	界面	◎	○	◎
实施例 9	18	100	2	无	无	有	无	I	3.0	96	B	界面	◎	○	○
实施例 10	12	100	2	无	有	有	有	A	2.2	104	B	界面	◎	◎	○
实施例 11	70	100	2	无	无	有	无	A	3.9	117	B	界面	◎	◎	○
实施例 12	5	100	2	无	无	有	无	A	1.8	112	A	界面	◎	○	○
实施例 13	210	100	2	无	无	有	无	A	4.2	100	C	界面	◎	◎	○
比较例 1	18	100	2	无	无	有	无	无	3.0	48	C	凝聚	×	×	×

[0311] 实施例1~13中,表面处理层侧表面的水接触角均为90度以上,将金属箔自树脂基材料物理性剥离时的剥离性良好,可良好地抑制电路剥离、基板鼓起的产生。

[0312] 比较例1中,表面处理层侧表面的水接触角未达90度,将金属箔自树脂基材物理性剥离时的剥离性不良,无法良好地抑制电路剥离、基板鼓起的产生。

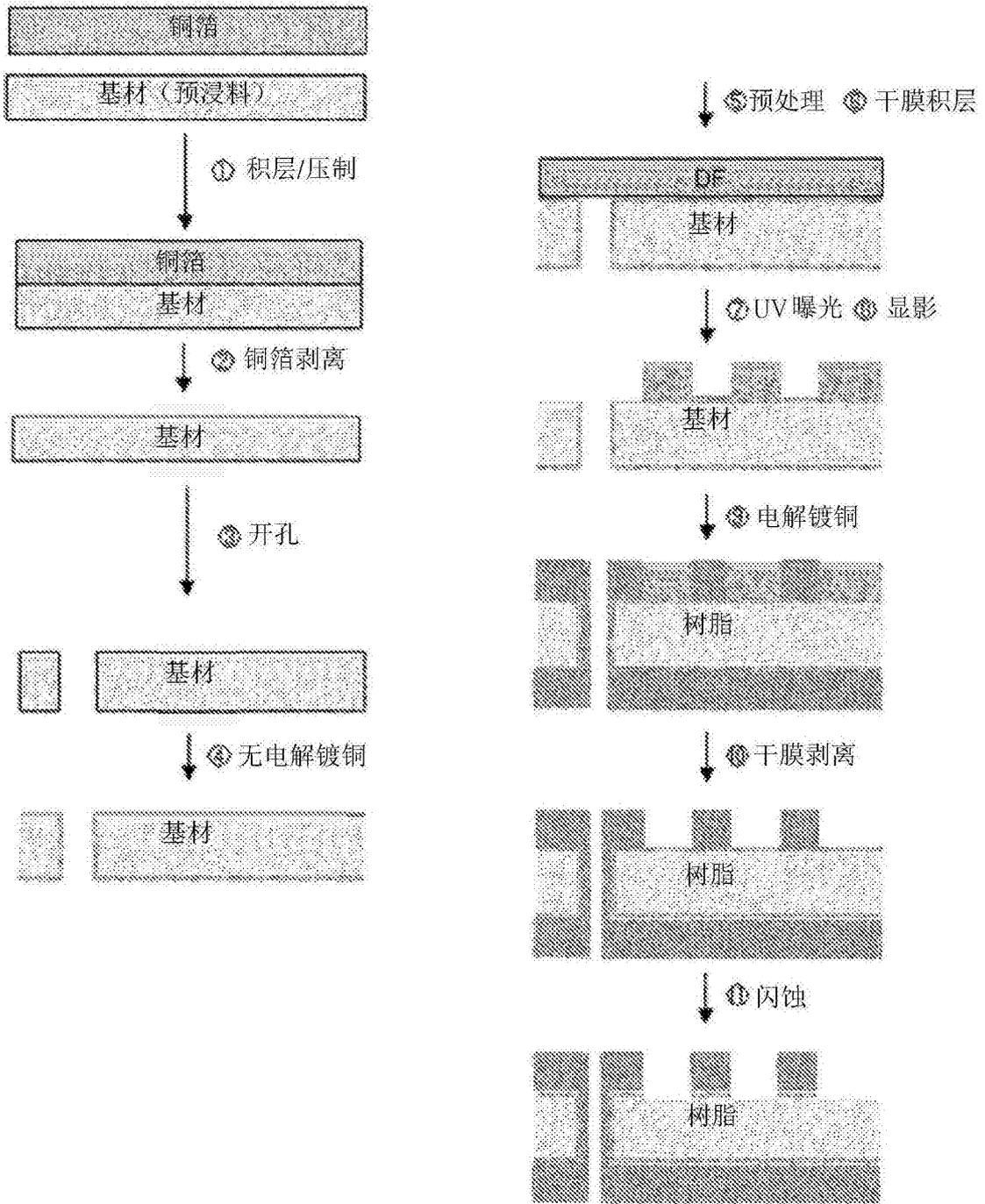


图1