

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 日本、2004/02/06、2004-031164

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種改良和以環氧樹脂・聚醯亞胺樹脂及熱塑性液晶聚合物作為主體之薄膜(以下、也稱為液晶聚合物薄膜)間之密合性之表面處理銅箔，此外，關於一種層積於前述薄膜而使用於可撓性基板・高密度構裝用多層基板・高頻電路用基板的表面處理銅箔以及使用該表面處理銅箔所形成之電路基板。

【先前技術】

隨著電子機器之小型化、輕量化而使得最近之各種電子零件呈高度地進行積體化。

製作這些所使用之可撓性基板・高密度構裝用多層基板・高頻電路基板等(以下、也總稱這些而稱為印刷電路板)之基板用複合材係由導體(銅箔)和支持該導體之絕緣基板所構成，絕緣基板係發揮確保導體間之絕緣而造成支持零件之強度等之功能。

此外，隨著傳送於電路基板之訊號之速度變快而使得構成電路基板之絕緣材料之特性阻抗或訊號傳送速度等變得重要，關係到絕緣材料之介電係數、介電質損失等，因此，要求其特性之提升。

成為提供作為滿足這些條件之絕緣材料之基板用材料係大多為苯酚樹脂材，在電鍍通孔，有許多環氧樹脂材。此外，在近年來，由於訊號之高速傳送，因此，要求介電

係數小、介電質損失也變小之絕緣材料，也開發相對於此之材料。

此外，作為需要耐熱性之基板係使用耐熱性環氧樹脂、聚醯亞胺等之絕緣基板。此外，開發尺寸穩定性良好之材料、彎曲和扭曲變少之材料、熱收縮少的材料等。

此外，在由於可撓性基板用複合材而需要耐熱性之狀態或者是需要鉚錫鉛之狀態等，使用聚醯亞胺薄膜。另一方面，在使用碳油墨等之印刷，在不使用錫鉛之用途，使用聚酯薄膜。在近年來，可撓性基板等係也變得複雜，在許多之狀態下，使用聚醯亞胺薄膜。

但是，聚醯亞胺係由於吸水而大幅度地改變介電特性，在吸水環境下，會有所謂高頻特性大幅度地降低之問題發生。此外，具有高度之耐熱性之反面係不具有熱熔融性。因此，在和成為導體之銅箔間之複合，必須得到在銅箔上澆鑄成為前驅物之聚醯胺基酸後而進行醯亞胺化及生成或者是在聚醯亞胺薄膜上設置接著劑層後而層壓於銅箔等之方法，有製程變得複雜之問題發生。

因此，作為由於比起聚醯亞胺還使得吸濕性顯著地變低而使得介電特性之變化少並且具有可忍耐於鉚錫鉛之耐熱性的熱塑性材料係注目到液晶聚合物。但是，由該液晶聚合物所構成之薄膜係和銅箔間之接著性變低，在和銅箔間之剝離強度比較於聚醯亞胺時，會有變弱之傾向發生。

貼合於這些絕緣基板而使用作為導電層之銅箔係主要是電解銅箔。電解銅箔係通常藉由圖 1 所示之電解銅箔裝

置而進行製箔，藉由圖 2 所示之表面處理裝置而施行密合性提高用之粗化處理或防銹處理等。

圖 1 所示之電解銅箔裝置係由旋轉之滾筒狀陰極 2(表面係 SUS 或鈦製)和相對於該陰極呈同心圓狀地配置之陽極 1(鉛或貴金屬氧化物被覆鈦電極)所構成，流通電解液 3，並且，在兩電極間，流動電流，在該陰極表面，析出既定厚度之銅，然後，由該陰極表面，呈箔狀地剝離銅。該階段之銅箔 4 係未處理銅箔。此外，接合於該未處理銅箔之電解液之面係蓆面，接合於旋轉之滾筒狀陰極 2 之面係光澤面(亮光面)。

製箔之未處理銅箔 4 係必須提高用以製造層積於絕緣基板之銅箔基板之接著強度(剝離強度)。因此，藉由圖 2 所示之表面處理裝置而連續地進行電化學或化學之表面處理。圖 2 係顯示呈電化學地連續進行表面處理之裝置，使得未處理銅箔 4 連續地通過填充電解液 5 之電解槽及填充電解液 6 之電解槽，以電極 7 作為陽極，以銅箔本身作為陰極，施行表面處理，為了提高和絕緣(樹脂)基板間之密合性，因此，使得粒狀銅析出於未處理銅箔 4 之表面。該製程係粗化處理製程，粗化處理係通常施行在未處理銅箔 4 之蓆面或亮光面。在施行這些表面處理後之銅箔係表面處理銅箔 8，層積於絕緣基板而成為電路基板。

但是，知道在環氧樹脂・聚醯亞胺・液晶聚合物中，特別是液晶聚合物成為不容易出現和銅箔間之接著強度(剝離強度)。一般而言，這些樹脂等和銅箔之剝離強度係

大幅度地影響到銅箔表面粗糙度 R_z (在此、表面粗糙度 R_z 係指 JISB 0601-1994「表面粗糙度之定義和表示」之 5.1 之十點平均粗糙度之定義所規定之 R_z 。)。在考慮銅箔之表面粗糙度之狀態下，列舉未處理銅箔之表面粗糙度 R_z 和對於銅箔表面來進行粗化處理之表面粗化銅箔之 R_z 。向來在平滑之未處理銅箔，特別是在提高相對於不容易出現剝離強度之樹脂之剝離強度之狀態下，進行使得流動在粗化處理時之電流變大、粗化處理時之粒狀銅之附著量變多而增加表面粗糙度 R_z 所對應之方法。確實該方法係適合於用以提高剝離強度之目的，但是，在高頻特性，最好是不要使得表皮效果之關係上之表面粗糙度 R_z 變大或粗化粒子量變多。

此外，由於液晶聚合物樹脂之種類，而即使是提高表面處理銅箔之表面粗糙度 R_z 值，也有在剝離強度無法得到相關性之狀態發生。得知就此種薄膜而言，在粗化粒子所形成之突起物之形狀，有深度之關係存在。

此外，印刷電路板之電路圖案係也要求高密度化，要求藉著由微細之線幅寬和配線間距所構成之電路圖案而形成之所謂微細圖案之印刷電路板。在最近，要求由配線間距 $50\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ 程度並且線幅寬 $30\mu\text{m}$ 前後之高密度極細配線所構成之印刷電路板。為了提高剝離強度而使得藉由粗化粒子所形成之表面粗糙度 R_z 變大或者是附著量變多係也不適合於這些微細圖案化之狀態。也可以藉由使得未處理銅箔之表面變粗並且減少粗化粒子之附著量而提高剝

離強度，但是，不適合於製作高頻特性・微細圖案之方面。

現在，作為改良和液晶聚合物間之接著性之銅箔係例如在日本特開 2003-064431 號公報，提議包含特定之元素而設置特定厚度之表面氧化層・防銹層之銅合金箔。但是，在液晶聚合物進行薄膜化時，為了使得棒狀分子配向於面方向，因此，厚度方向之強度係極端地降低。在不進行此種粗化之銅箔，因為液晶聚合物薄膜係在和銅箔界面間之極端附近，容易發生破壞，結果，無法得到充分之剝離強度。

此外，為了改善液晶聚合物之接著性，因此，例如在日本特開 2001-049002 號公報及日本特開 2000-233448 號公報，也提議施行電漿處理、UV 處理等之表面處理之方法，但是，即使是使用這些方法，也無法在低表面粗糙度之銅箔得到充分之接著性。

因此，要求能夠高頻特性良好、可以製作微細圖案及提高剝離強度之銅箔之開發。

【發明內容】

本發明係為了解決此種先前技術之問題點而完成的；本發明之目的係提供一種對於一般使用之環氧樹脂・聚醯亞胺薄膜及由於吸濕性顯著地變低來使得介電特性之變化少、具有可忍耐鉍錫鉛之耐熱性、能夠藉由加熱來層壓於銅箔並且不容易得到剝離強度之液晶聚合物薄膜而使得剝離強度變大並且可以進行微細圖案化的表面處理銅箔、以

及使用該表面處理銅箔而具有良好之高頻特性的電路基板。

為了達成前述目的，因此，本發明之表面處理銅箔係至少在銅箔之單面附著粗化粒子而成為粗化處理面，前述粗化處理面之表面粗糙度 R_z 成為 $1.5 \sim 4.0 \mu\text{m}$ ，亮度值成為 30 以下。

前述本發明之表面處理銅箔係適合至少在未處理銅箔之單面附著粗化粒子而成為粗化處理面之表面處理銅箔，附著之銅或銅合金之量成為 $2.5\text{mg}/\text{dm}^2$ 以上、 $400\text{mg}/\text{dm}^2$ 以下。

前述本發明之表面處理銅箔係適合前述由粗化粒子所形成之突起物之高度成為 $1 \mu\text{m} \sim 5 \mu\text{m}$ ，該突起物在 $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ 之面積來分布 200～25000 個。

前述本發明之表面處理銅箔係適合前述由粗化粒子所形成之突起物之高度成為 $1 \mu\text{m} \sim 5 \mu\text{m}$ ，該突起物在觀察剖面 $25 \mu\text{m}$ 之範圍，以 6～35 個之個數，呈概略均等地進行分布。

前述本發明之表面處理銅箔係適合前述各個突起物之最大幅寬成為 $0.01 \mu\text{m}$ 以上，成為以 $25 \mu\text{m}$ 來除以存在於 $25 \mu\text{m}$ 範圍之突起物個數之長度之 2 倍以下。

前述本發明之表面處理銅箔係適合前述表面處理銅箔之粗化處理前之未處理銅箔成為電解銅箔。

此外，更加理想是前述未處理銅箔之施行粗化處理者之表面係表面粗糙度 R_z 成為 $2.0 \mu\text{m}$ 以下之表面。

或者更加理想是前述未處理銅箔之電解銅箔係由粒狀結晶所構成，此外，更加理想是前述未處理銅箔之施行粗化處理者之表面係表面粗糙度 Rz 成為 $2.0\ \mu\text{m}$ 以下之表面。

或者是前述表面處理銅箔之粗化處理前之未處理銅箔之至少施行粗化處理者之表面之表面粗糙度 Rz 係適合成為 $2.0\ \mu\text{m}$ 以下。

此外，本發明之表面處理銅箔係適合前述由粗化粒子所形成之突起物藉著由 Cu 所構成之粒子或 Cu 和 Mo 之合金粒子或者是由 Cu 和 Ni、Co、Fe、Cr、V、W 之群組之所選出之至少 1 種元素所構成之合金粒子而形成。

或者是適合在具有前述由粗化粒子所形成之突起物之面，形成由 Ni 或 Ni 合金所構成之皮膜。

或者是適合在具有前述由粗化粒子所形成之突起物之面，設置由鋅層或鋅合金層及 / 或 Cr 金屬層或鉻酸鹽層所構成之防銹層。

或者是適合在具有前述由粗化粒子所形成之突起物之面及 / 或防銹層上，形成矽烷偶合劑層。

此外，為了達成前述目的，因此，本發明之電路基板係使用前述記載之表面處理銅箔而作成之電路基板。

【實施方式】

在本發明，表面處理前之銅箔（未處理銅箔）係藉由電解或壓延而進行製造。該銅箔係最好是厚度 $1\ \mu\text{m} \sim 200\ \mu\text{m}$ 並且至少單面之表面粗糙度成為 Rz： $0.01\ \mu\text{m} \sim 2\ \mu\text{m}$ 之銅

或銅合金。認為銅箔係在厚度成為 $1\mu\text{m}$ 以下時，在其表面上進行粗化處理者變得非常困難，並且，作為使用於高頻印刷電路板用之銅箔係 $200\mu\text{m}$ 以上之箔變得非現實。

就未處理銅箔之表面粗糙度而言， $R_z: 0.01\mu\text{m}$ 以下之箔係也在現實上，使得製造變得困難，如果即使是可以製造，也花費相當之製造成本，因此，不適合於現實上，此外，可以使用 $R_z: 2.0\mu\text{m}$ 以上之未處理銅箔，但是，在考慮高頻特性及微細圖案化時，更加理想是未處理銅箔之表面粗糙度成為 $2.0\mu\text{m}$ 以下。

在本發明，就前述未處理銅箔而言，進行表面處理。未處理銅箔之表面係藉由表面粗化處理而附著粗化粒子，成為其表面粗糙度成為 $R_z: 1.5\sim 4.0\mu\text{m}$ 之粗化面。

對於未處理銅箔之表面進行粗化處理而附著表面粗化粒子來形成突起物之粗化面係表面粗糙度 $R_z: 1.5\sim 4.0\mu\text{m}$ 。由於在未滿 $R_z: 1.5\mu\text{m}$ ，剝離強度變低，因此，無法滿足作為發揮其目的之表面處理銅箔，並且，在更加大於 $R_z: 4.0\mu\text{m}$ 時，高頻特性降低，並且，不適合於微細圖案化之緣故。

此外，在進行於本發明之未處理銅箔上之表面處理，附著之銅或銅合金量係最好是 $2\text{mg}/\text{dm}^2\sim 400\text{mg}/\text{dm}^2$ 。由於在附著量未滿 $2\text{mg}/\text{dm}^2$ ，剝離強度變低，因此，無法滿足作為發揮其目的之表面處理銅箔，此外，在更加大於 $400\text{mg}/\text{dm}^2$ 時，高頻特性降低，並且，不適合於微細圖案化之緣故。

此外，在本發明，進行表面粗化處理之粗化處理銅箔係必須使得亮度值成為 30 以下。本發明之亮度係通常被使用作為看見表面粗糙度之指標，在測定樣本之表面，照射光，測定光之反射量而表示成為亮度值。在藉由該方法而測定表面處理銅箔之處理面之亮度時，在表面粗糙度 Rz 變大或者是粗化粒子間之溝槽深度變深時，光之反射量變少，因此，亮度值變低，在平滑之狀態下，會有光之反射量變大而亮度變高之傾向發生。為了提高和絕緣基板（液晶聚合物薄膜）間之剝離強度，因此，可以使得亮度成為 30 以下。此外，由於在亮度 31 以上，即使是粗化面成為大 Rz，也使得凹凸變得和緩，因此，表面處理銅箔和絕緣基板（液晶聚合物薄膜）間之咬合性變差，無法提高剝離強度之緣故。

此外，亮度之測定係在被測定銅箔施行 Ni：0.01～0.5mg/dm²、Zn：0.01～0.5mg/dm²、Cr：0.01～0.3mg/dm²之範圍內之防銹處理後，使用亮度計（須賀試驗機股份有限公司、機種名稱：SM 彩色電腦、型號：SM-4）而進行測定。

兼具以上之表面粗糙度（Rz）及亮度值之本發明之粗化處理銅箔係層積・複合化於液晶聚合物薄膜，彌補在接著性發生困難之液晶聚合物薄膜之缺點，由後面記載之實施例・比較例而明白地顯示：可以提供一種具有良好之剝離強度及微細圖案特性之銅箔基板。

在本發明，正如前面敘述，對於未處理銅箔之表面，來進行粗化處理，但是，為了得到更加良好之剝離強度及

微細圖案特性，因此，最好是呈概略均等地存在（分布）由下列記載之粗化粒子所形成之突起物。突起物之高度係可以是 $1.0\ \mu\text{m}$ 至 $5.0\ \mu\text{m}$ 。由於在形成於該未處理銅箔表面之突起物高度成為 $1.0\ \mu\text{m}$ 以下，高度變低，因此，無法得到提高剝離強度之效果，在 $5.0\ \mu\text{m}$ 以上，突起物之分布變得不均勻，表面處理箔之表面粗糙度 R_z 係在每個範圍，使得不均變大，因此，無法保持具有穩定性之剝離強度，並且，降低高頻特性，而且，不適合於微細圖案化之緣故。此外，在此提到之所謂高度係指未處理銅箔之表面和突起物之頂點間之距離。

此外，如果突起物之個數、其數目變少的話，則不出現剝離強度，並且，在個數變多時，銅箔表面和突起物間之密合性變弱，因此，即使是數目變多，也相反地減少其效果。在本發明，正如前面敘述，對於未處理銅箔之表面進行粗化處理並且為了得到其表面之均勻之剝離強度而由粗化粒子所形成之突起物係最好是在 $100\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$ 之面內，存在 $200 \sim 25000$ 個。在突起物之個數更加少於 200 個時，突起物間之間隙變寬，無法切斷微細圖案，在成為 25000 個以上時，突起物和突起物之間隔變窄，降低剝離強度，因此，變得不理想。

此外，在本發明，突起物之個數係適合在觀察剖面 $25\ \mu\text{m}$ 內，存在 $6 \sim 35$ 個，特別最適合成為 $10 \sim 20$ 個。

在此，就在本發明所提到之突起物之概念而進行說明。在形成於 1 個突起物和鄰接於該突起物之突起物間之

溝槽部之底部及突起物之頂點之間之距離(以下，稱為溝槽深度。)未滿 $0.3\mu\text{m}$ 之狀態下，像這樣鄰接之突起物係配合於鄰接之突起物而把握作為 1 個突起物，並且，在溝槽深度成為 $0.3\mu\text{m}$ 之狀態下，此種突起物係鄰接之突起物也成為獨立之突起物而把握作為 2 個突起物。該溝槽深度係在相對於前述突起物之高度指稱未處理銅箔之表面和突起物之頂點間之距離而指稱在進行表面粗化處理後之溝槽部之底部和突起物之頂點間之距離之方面呈不同。

作為計算突起物數目之方法係列舉：將表面處理銅箔掩埋於樹脂，在進行研磨後，進行剖面 SEM 之觀察，藉由觀察相片而以 $25\mu\text{m}$ 之長度，來計算前述定義之突起物數目是否成為多少個之方法。本發明係將使用該方法所測定之數目，記載於實施例之表。此外，將觀察剖面之概略圖，記載於圖 3、4、5。

此外，高度成為 $1.0\mu\text{m}\sim 5.0\mu\text{m}$ 之突起物係在 $25\mu\text{m}$ 內，存在 6 個 $\sim$ 35 個，在該突起物間，存在 $0.3\mu\text{m}$ 以上之溝槽而呈概略均等地進行分布。結果，可以避免突起物呈部分地集中於 $25\mu\text{m}$ 以內，在銅箔之幅寬方向、長邊方向，達到剝離強度之穩定化。

在本發明記載之所謂「呈概略均等地進行分布」係指「在突起物之頂點和銅箔表面間之高度成為 $1.0\mu\text{m}\sim 5.0\mu\text{m}$ 之突起物之個數成為 n (個)並且用以對於突起物進行剖面觀察之觀察幅寬成為 $25(\mu\text{m})$ 時而在 $25/n(\mu\text{m})$ 幅寬之區域存在至少 1 個之該突起物之一部分」。

此外，為了達到剝離強度之穩定化，因此，最好是在形成之突起物之幅寬，具有均一性，最好是各個突起物之最大幅寬係成為 $0.01\mu\text{m}$ 以上，成為以 $25\mu\text{m}$ 除以存在於 $25\mu\text{m}$ 範圍內之突起物個數之長度之 2 倍以下之幅寬。此外，在此提到之所謂最大幅寬係指在前述剖面之 SEM 觀察，成為突起物之高度方向和垂直方向間之距離之最大值。

此外，突起物間之平均溝槽深度係更加理想是 $0.5\mu\text{m}$ 以上。

突起物間之平均溝槽深度係測定溝槽深度成為 $0.3\mu\text{m}$ 以上之突起物 n 個之兩側之溝槽深度，在此時之值成為 $A1(\mu\text{m})$ 、 $B1(\mu\text{m})$ 、 $\dots\dots$ 、 $An(\mu\text{m})$ 、 $Bn(\mu\text{m})$ 時，成為藉由下列公式所求出之值。

藉由 $((A1 + B1) + \dots\dots + (An + Bn)) / 2 / n$ 而求出。

圖 3 係適合於本發明之實施形態之表面處理銅箔之觀察剖面之圖；突起之數目係在 $25\mu\text{m}$ 以內，存在 6 個以上，其高度係進入至 $1\sim 5\mu\text{m}$ 之範圍，溝槽深度係 $0.3\mu\text{m}$ 以上，突起物之最大幅寬係 $0.01\mu\text{m}$ 以上，成為以 $25\mu\text{m}$ 除以存在於 $25\mu\text{m}$ 範圍內之突起物個數之長度之 2 倍以下之幅寬。

圖 4 係顯示存在一部分之突起物之最大幅寬成為 $0.01\mu\text{m}$ 以上而以 $25\mu\text{m}$ 除以存在於 $25\mu\text{m}$ 範圍內之突起物個數之長度之 2 倍以下之幅寬以上之幅寬之突起物之剖面，圖 5 係顯示並無呈均等地分布突起物之剖面。

像這樣，圖 3 所示之剖面形狀之表面處理銅箔係和液晶聚合物薄膜間之密合性變得良好，能夠成為微細圖案之電路構造。圖 4 所示之剖面形狀之表面處理銅箔係存在一部分之幅寬變寬之突起物，存在和液晶聚合物薄膜間之密合性變得不佳之部分，因此，在高度圖案電路，也出現妨礙，但是，在其他之一般用途，成為並無妨礙之程度。正如圖 5 所示，在並無呈均等地分布突起物之狀態下，恐怕在和液晶聚合物薄膜間之密合性，產生阻礙，無法形成微細圖案之電路構造。

形成本發明之表面處理箔之突起物之粗化粒子係包含由 Cu 或 Cu 和 Mo 之合金粒子、或者是 Cu 和 Ni、Co、Fe、Cr、V 及 W 之群組而選出之至少 1 種元素。

藉由 Cu 粒子或 Cu 和 Mo 之合金粒子而得到要求之突起物，但是，可以藉由利用在 Cu 粒子或 Cu 和 Mo 之合金粒子包含由 Ni、Co、Fe、Cr、V 及 W 之群組所選出之至少 1 種元素之 2 種以上之合金粗化粒子來形成，而形成更加具有均一性之突起物，因此，變得更加有效。認為形成這些突起物之粗化粒子係和樹脂進行化學結合，因此，增大剝離強度。也由於樹脂種類，但是，作為藉由化學結合而增大剝離強度之粒子係可以列舉 Cu-Mo 合金、Cu-Ni 合金、Cu-Co 合金、Cu-Fe 合金、Cu-Cr 合金、Cu-Mo-Ni 合金、Cu-Mo-Cr 合金、Cu-Mo-Co 合金、Cu-Mo-Fe 合金等。

由包含於形成前述突起物之合金粒子之 Mo、Ni、Co、Fe、Cr、V 及 W 之群組所選出之至少 1 種元素係最好是相對

於 Cu 存在量而佔有 0.01ppm~20%。在存在量超過 20%之合金，在藉由後製程而蝕刻電路圖案之際，不容易進行溶解，因此，還為了得到均勻之突起物，所以，最好是藉由各種電解液，而使得電流密度、液溫、處理時間，成為最適當。

此外，可以在設置突起物之表面，以提高落粉性、耐鹽酸性、耐熱性、導電性，作為目的，設置由 Ni、Ni 合金、Zn、Zn 合金、Ag 之群組所選出之至少 1 種金屬電鍍層。此外，也可以在並無設置突起物之方面之表面，以提高耐鹽酸性、耐熱性、導電性，作為目的，設置 Ni、Ni 合金、Zn、Zn 合金、Ag 之至少 1 種金屬電鍍層。為了達到這些目的，因此，作為附著金屬量係最好是 $0.05\text{mg}/\text{dm}^2$ 以上、 $10\text{mg}/\text{dm}^2$ 以下。

特別是液晶聚合物樹脂等係具有藉由 Ni 金屬或 Ni 合金而提高剝離強度之效果。

在由前述構造所構成之粗化面之箔上，形成 Cr 及/或鉻酸鹽被覆膜，進行防銹處理，或者是配合於需要而施行矽烷偶合處理或防銹處理+矽烷偶合。

作為絕緣基板係使用由包含環氧樹脂、聚醯亞胺薄膜、液晶聚合物 50%以上之組成物所構成之薄膜等。也可以在液晶聚合物之組成物，由於熱膨脹係數之控制、接著性之改善、物性之改善等之目的，混合無機填充物或聚醚醚、聚醯胺醯亞胺、聚醚醯亞胺、聚醚醚酮、熱塑性聚醯亞胺等之熱塑性樹脂。但是，在液晶聚合物之含有量低於 50%時，由於低吸水性、耐熱性、介電特性等之方面，喪失液

晶聚合物之特性，因此，變得不理想。

包含在此使用之液晶聚合物 50%以上之組成物(以下、僅稱為液晶聚合物)係指在加熱熔融狀態來顯示液晶性之熱塑性液晶聚合物，在溶液中，顯示液晶性，但是，並無使用例如不進行加熱熔融之芳香族聚醯亞胺之Raioorobikku型液晶聚合物。作為此種液晶聚合物之代表例係列舉單獨成為單體之芳香族羧基羧酸、芳香族二羧酸、芳香族二元醇等、或者是共聚之全芳香族聚酯。

成為貼合作為該絕緣基板之液晶聚合物薄膜和表面粗化銅箔之方法係使用熱沖壓方式、連續輥軋層壓方式、連續帶沖壓方式等，不透過接著劑等而進行熱壓合。

【實施例 1】

以下，根據實施形態而更加詳細地說明本發明，但是，本發明係並非限定於這些。

在本實施例，作為銅箔、粗化處理用電鍍液、絕緣基板用薄膜係使用以下記載者。

(甲)銅箔

(i)原箔 1

準備厚度： $12\mu\text{m}$ 、表面粗糙度： $R_z = 1.26\mu\text{m}$ 、光澤面粗糙度： $R_z = 1.82\mu\text{m}$ 之未處理電解銅箔及未處理壓延銅箔。

(ii)原箔 2

準備厚度： $12\mu\text{m}$ 、表面粗糙度： $R_z = 1.52\mu\text{m}$ 、光澤面粗糙度： $R_z = 1.46\mu\text{m}$ 之未處理電解銅箔。

(iii)原箔 3

準備厚度： $12\mu\text{m}$ 、表面粗糙度： $R_z = 1.86\mu\text{m}$ 、光澤面粗糙度： $R_z = 1.2\mu\text{m}$ 之未處理電解銅箔。

(乙)表面粗化處理用電鍍液及電鍍條件

(i)電氣電鍍 A

・電鍍浴 1

硫酸銅(作為 Cu 金屬)	$5 \sim 10\text{g/dm}^3$
硫酸	$30 \sim 120\text{g/dm}^3$
鉬酸鉍(作為 Mo 金屬)	$0.1 \sim 5.0\text{g/dm}^3$
電流密度	$10 \sim 60\text{A/dm}^2$
通電時間	1 秒鐘 ~ 2 分鐘
浴溫度	$20 \sim 60^\circ\text{C}$

・電鍍浴 2

硫酸銅(作為 Cu 金屬)	$20 \sim 70\text{g/dm}^3$
硫酸	$30 \sim 120\text{g/dm}^3$
電流密度	$5 \sim 60\text{A/dm}^2$
通電時間	1 秒鐘 ~ 2 分鐘
浴溫度	$20 \sim 65^\circ\text{C}$

(ii)電氣電鍍 B

・電鍍浴 1

硫酸銅(作為 Cu 金屬)	$1 \sim 50\text{g/dm}^3$
硫酸鎳(作為 Ni 金屬)	$2 \sim 25\text{g/dm}^3$
偏鉬酸鉍(作為 V 金屬)	$0.1 \sim 15\text{g/dm}^3$
pH 值	$1.0 \sim 4.5$

電 流 密 度	1 ~ 60 A/dm ²
通 電 時 間	1 秒 鐘 ~ 2 分 鐘
浴 溫 度	20 ~ 60 °C

・ 電 鍍 浴 2

硫 酸 銅 (作 為 Cu 金 屬)	10 ~ 70 g/dm ³
硫 酸	30 ~ 120 g/dm ³
電 流 密 度	5 ~ 60 A/dm ²
通 電 時 間	1 秒 鐘 ~ 2 分 鐘
浴 溫 度	20 ~ 65 °C

(iii) 電 氣 電 鍍 C

・ 電 鍍 浴 1

硫 酸 銅 (作 為 Cu 金 屬)	1 ~ 50 g/dm ³
硫 酸 鈷 (作 為 Co 金 屬)	1 ~ 50 g/dm ³
鉬 酸 鉍 (作 為 Mo 金 屬)	0.1 ~ 10 g/dm ³
pH 值	0.5 ~ 4.0

電 流 密 度	1 ~ 60 A/dm ²
通 電 時 間	1 秒 鐘 ~ 2 分 鐘
浴 溫 度	20 ~ 60 °C

・ 電 鍍 浴 2

硫 酸 銅 (作 為 Cu 金 屬)	10 ~ 70 g/dm ³
硫 酸	30 ~ 120 g/dm ³
電 流 密 度	5 ~ 60 A/dm ²
通 電 時 間	1 秒 鐘 ~ 2 分 鐘
浴 溫 度	20 ~ 65 °C

(i) 電氣電鍍 A'、B' (比較例)

・電鍍浴 3

硫酸銅 (作為 Cu 金屬) $20 \sim 70 \text{ g/dm}^3$

硫酸 $30 \sim 120 \text{ g/dm}^3$

電流密度 3 A/dm^2

通電時間 2 分鐘以上 (在表面粗糙度、

改變時間)

浴溫度 15°C

(丙) 絕緣基板用薄膜：

(i) 液晶聚合物薄膜 (絕緣基板) 1 (以下成為「薄膜 1」)

使用日本科阿代克斯 (股) 公司製之 I 型液晶聚合物薄膜、BIAC BA050F-NT。

(ii) 液晶聚合物薄膜 (絕緣基板) 2 (以下成為「薄膜 2」)

使用日本科阿代克斯 (股) 公司製之 II 型液晶聚合物薄膜、BIAC BC050F-NT。

使用前述原箔 1～原箔 3，來作為銅箔，在圖 2 所示之表面處理裝置，使用前述電氣電鍍 A～C 所示之電鍍液組成・浴溫度・電流條件範圍之任何一種，以電鍍浴 1→電鍍浴 2 之順序，來進行至少 1 次之電鍍。此外，在這些粗化處理面，施行 Ni 電鍍 (0.3 mg/dm^2) 及鋅電鍍 (0.1 mg/dm^2)，在其上面，施行鉻酸鹽處理。此外，在電氣電鍍 A'、B' 之狀態下，為了取代電鍍浴 2 而使用電鍍浴 3 之液組成及條件，製作比較例之箔。

將像這樣得到之表面粗化處理之銅箔之表面粗糙度等

之測定結果和表面處理之選擇條件，一起顯示在表 1。

接著，在像這樣得到之表面處理銅箔，正如以下而進行液晶聚合物薄膜（絕緣基板）之層壓。

也就是說，層積表面處理銅箔和前述薄膜 1 或 2 之任何一種，對於整體，使用多段式真空沖壓機（北川製作所製之熱冷沖壓機 VH3-1377），在前述薄膜 1 之狀態下，以 335℃、4MPa 之條件，在前述薄膜 2 之狀態下，以 310℃、4MPa 之條件，在保持 5 分鐘後，進行冷卻，進行層壓處理，成為基板用複合材。由室溫開始之升溫係以 7℃/分鐘之速度來進行。

此外，正如以下，使用聚醯亞胺薄膜或環氧樹脂薄片，來取代液晶聚合物，進行表面處理銅箔之層壓，得到基板用複合材。

也就是說，在切斷表面處理銅箔成為縱長 250mm、橫寬 250mm 後，在表面處理銅箔（粗化面側之面）上，放置厚度 50 μ m 之聚醯亞胺薄片（宇部興產公司製 UPILEX-VT），藉由 2 片之平滑之不銹鋼板而夾住整體，藉由 20torr 之真空沖壓，而以溫度 330℃、壓力 2kg/cm²，來進行 10 分鐘之熱壓合，然後，以溫度 330℃、壓力 50kg/cm²，來進行 5 分鐘之熱壓合，作成表面處理銅箔。

在環氧樹脂薄片之狀態下，在將正如前面敘述所作成之表面處理銅箔來切斷成為縱長 250mm、橫寬 250mm 後，將其粗化面側之面，放置在熱壓合後之厚度成為 1mm 之片數目之玻璃纖維環氧膠片薄片（FR-4）上，藉由 2 片之平滑之

不銹鋼板而夾住整體，以溫度 170°C 、壓力 $50\text{kg}/\text{cm}^2$ ，來進行 60 分鐘之熱壓合，製造附有載體箔之 FR-4 載體剝離用單面銅箔基板。

測定像這樣得到之使用表面處理銅箔之液晶聚合物薄膜、聚醯亞胺薄膜或環氧樹脂薄片間之基板複合材(銅箔基板)之剝離強度。剝離強度之測定係按照 JIS C6471，沿著 180 度方向來剝離而進行剝離強度之測定。

此外，藉由以下之方法而評價作成之基板複合材之微細圖案特性。

也就是說，將作成之銅箔貼附在 FR4 樹脂，正如在圖 6 顯示剖面概略圖，對於在銅箔以線幅寬： L 、空間幅寬： S 來形成阻劑之銅箔，藉由氯化鐵浴而進行蝕刻，決定蝕刻時間而使得線幅寬 L 之頂蓋幅寬相同於阻劑幅寬，將藉由各個線幅寬 L 及各個空間幅寬 S (使得形成於 1 片基板之線成為 10 條)來形成阻劑之基板，作成各個 $n=10$ ，藉由氯化鐵浴而進行前述決定之時間、蝕刻，在各個基板，觀察在線間並無發生橋接、或者是沒有根殘留、或者是線頂蓋之幅寬相同於阻劑，在作成 $n=10$ 之各個基板並無觀察到這些之當中，求出最小之 L 和 S 之值。

將藉由以上之各個實施例及各個比較例之條件來進行之剝離強度和微細圖案特性評價之結果，顯示在表 1。

表 1

實施例 比較例	銅箔之 種類	處理 面	電氣 電鍍	原箔	處理 表面 粗糙度 (μm)	突起物間 之平均 溝槽深度 (μm)	突起物之 最大幅寬 (μm)	單位面積 之突起物 個數 $100\mu\text{m}$ $\times$ $100\mu\text{m}$	剖面 突起物 個數	亮度	矽烷 偶合 劑	薄膜	剝離 強度 (KN/m)	微細 圖案特性 最小值 L/S ($\mu\text{m} \times \mu\text{m}$)
實施 1	電解	M	A	1	2.5	1.05	1.81	8500	24	22.5	無	薄膜 1	0.61	25/25
實施 2	電解	S	B	3	3.65	0.95	1.42	7000	22	23	有	薄膜 1	0.75	50/50
實施 3	壓延	—	B	1	2.65	0.89	2.4	4890	18	23	有	薄膜 1	0.64	25/25
實施 4	電解	M	B	2	2.85	1.37	1.52	11150	28	21	有	薄膜 1	0.68	30/30
實施 5	電解	M	A	3	3015	1.64	1.43	15650	31	19	無	薄膜 1	0.72	40/40
實施 6	壓延	—	C	1	2.55	1.92	1.22	16500	34	16	有	薄膜 1	0.73	25/25
實施 7	電解	M	B	2	2.8	1.18	1.14	9050	26	22	有	薄膜 1	0.62	30/30
實施 8	電解	S	A	3	2.55	0.55	2.63	2560	13	25	有	薄膜 1	0.57	25/25
實施 9	電解	M	A	1	2.5	1.05	1.81	8750	24	22.5	無	薄膜 2	0.76	25/25
實施 10	電解	S	B	3	3.65	0.95	1.42	7500	22	23	有	薄膜 2	0.85	50/50
實施 11	電解	S	A	1	3.0	0.5	2.5	320	5	24	有	薄膜 2	0.55	25/25
實施 12	電解	M	A	1	2.5	1.05	1.81	8560	24	22.5	有	聚醯亞胺	0.75	25/25
實施 13	電解	S	B	3	3.65	0.95	1.42	7350	22	23	有	聚醯亞胺	1.04	50/50
實施 14	電解	M	A	1	2.5	1.05	1.81	8900	24	22.5	有	FR4	1.04	25/25
實施 15	電解	S	B	3	3.65	0.95	1.42	7430	22	23	有	FR4	1.31	50/50
比較 1	電解	M	A	1	2.5	未滿 0.3	0.1 以下	0	0	38	有	薄膜 1	0.31	30/30
比較 2	電解	S	B	3	3.65	未滿 0.3	0.3 以下	0	0	34	有	薄膜 1	0.36	55/55
比較 3	壓延	—	B	1	2.65	未滿 0.3	0.1 以下	0	0	39	有	薄膜 1	0.28	30/30
比較 4	電解	M	A	1	2.5	未滿 0.3	0.1 以下	0	0	38	有	薄膜 2	0.42	30/30
比較 5	電解	S	B	3	3.65	未滿 0.3	0.3 以下	0	0	34	有	薄膜 2	0.47	55/55
比較 6	電解	M	A	1	2.5	未滿 0.3	0.1 以下	0	0	38	有	聚醯亞胺	0.56	30/30
比較 7	電解	S	B	3	3.65	未滿 0.3	0.3 以下	0	0	34	有	聚醯亞胺	0.78	55/55
比較 8	電解	M	A	1	2.5	未滿 0.3	0.1 以下	0	0	38	有	FR4	0.82	30/30
比較 9	電解	S	B	3	3.65	未滿 0.3	0.3 以下	0	0	34	有	FR4	0.97	55/55
比較 10	電解	M	A	1	1.7	未滿 0.3	0.1 以下	0	0	38	有	薄膜 2	0.25	20/20
比較 11	電解	M	A	1	6.8	未滿 0.3	1.4	1900	12	26	有	薄膜 2	0.78	125/125

由表 1 明白地顯示而得知：實施例之表面處理銅箔和比較例之表面處理銅箔係即使其表面粗糙度成為同等，也因為由粗化粒子所形成之突起物之數目以及依附於該突起物數目之亮度而使得剝離強度呈明確地不同，提高實施例之表面處理銅箔之剝離強度。在比較例 7，粗糙度變大之部分之剝離強度係上升，但是，出現無法切斷微細圖案之缺陷。

本發明係將顯示藉由粗化粒子所形成之特定之形狀和分布之突起物來形成於銅箔表面之表面處理銅箔，該表面

處理銅箔係對於成為絕緣基板之環氧樹脂・聚醯亞胺薄膜以及由於吸濕性顯著地變低來使得介電特性之變化少、具有可忍耐鉅錫鉛之耐熱性之液晶聚合物，而使得剝離強度變大，可以進行微細圖案化。此外，提供一種使用該表面處理銅箔而特別成為微細圖案並且具有良好之高頻特性的電路基板。

本發明係可以提供一種將顯示藉由粗化粒子所形成之某特定之形狀之突起物來形成於銅箔表面之表面處理銅箔，可以藉由在該表面處理銅箔使用環氧樹脂・聚醯亞胺薄膜・液晶聚合物來作為絕緣基板而具有良好之剝離強度、具有良好之耐熱性、能夠作成微細之配線圖案並且具有良好之高頻特性的基板用複合材以及使用該基板用複合材的電路基板；能夠利用在各種電子電路零件產業之領域。

【圖式簡單說明】

前述本發明之目的及特徵係藉由附件圖式所相關之以下之記載而更加明瞭，在此，

圖 1 係顯示電解銅箔裝置之構造之剖面圖；

圖 2 係顯示表面處理裝置之構造之剖面圖；

圖 3 係本發明之表面處理銅箔之某一實施形態之剖面觀察概略圖；

圖 4 係本發明之表面處理銅箔之其他實施形態之剖面觀察概略圖；

圖 5 係顯示在表面處理銅箔並無呈均等地分布突起物

之狀態之剖面觀察概略圖；以及

圖 6 係顯示蝕刻後之剖面之說明圖。

【主要元件符號說明】

1～陽極；

2～滾筒狀陰極；

3～電解液；

4～未處理銅箔；

5～電解液；

6～電解液；

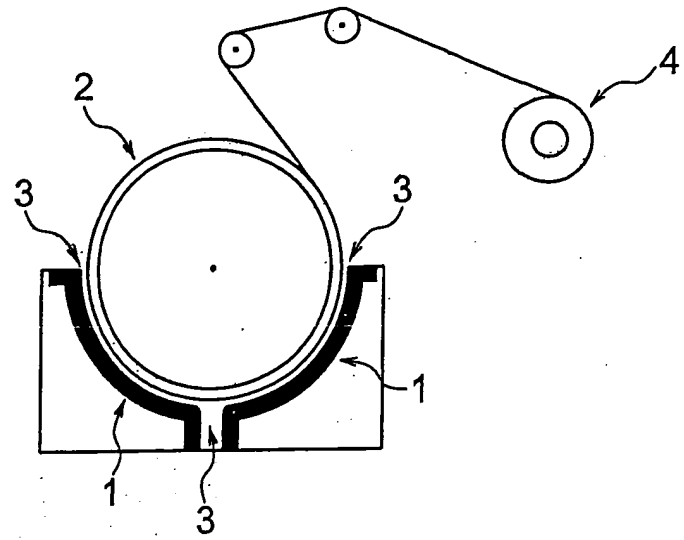
7～電極；

8～表面處理銅箔。

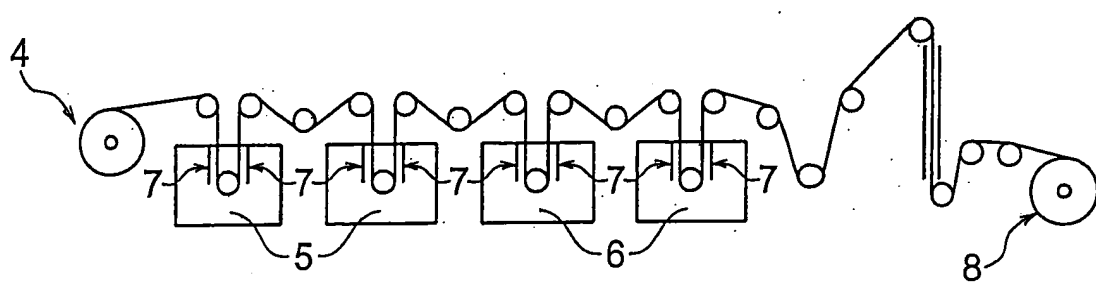
五、中文發明摘要：

本發明係層壓在吸濕性變低並且具有良好之耐熱性之液晶聚合物薄膜、剝離強度變大而且能夠作為可以進行微細圖案化之基板用複合材的表面處理銅箔，成為在銅箔附著粗化粒子而成為粗化處理面之銅箔，成為其表面粗糙度Rz成為 $1.5 \sim 4.0 \mu\text{m}$ 並且亮度值成為30以下之表面處理銅箔，最好是由粗化粒子所形成之突起物係在其高度 $1 \sim 5 \mu\text{m}$ 、觀察剖面 $25 \mu\text{m}$ 之範圍，以6～35個之個數，呈概略均等地進行分布，此外，最好是各個突起物之最大幅度成為 $0.01 \mu\text{m}$ 以上，成為以 $25 \mu\text{m}$ 來除以存在於 $25 \mu\text{m}$ 範圍之突起物個數之長度之2倍以下。

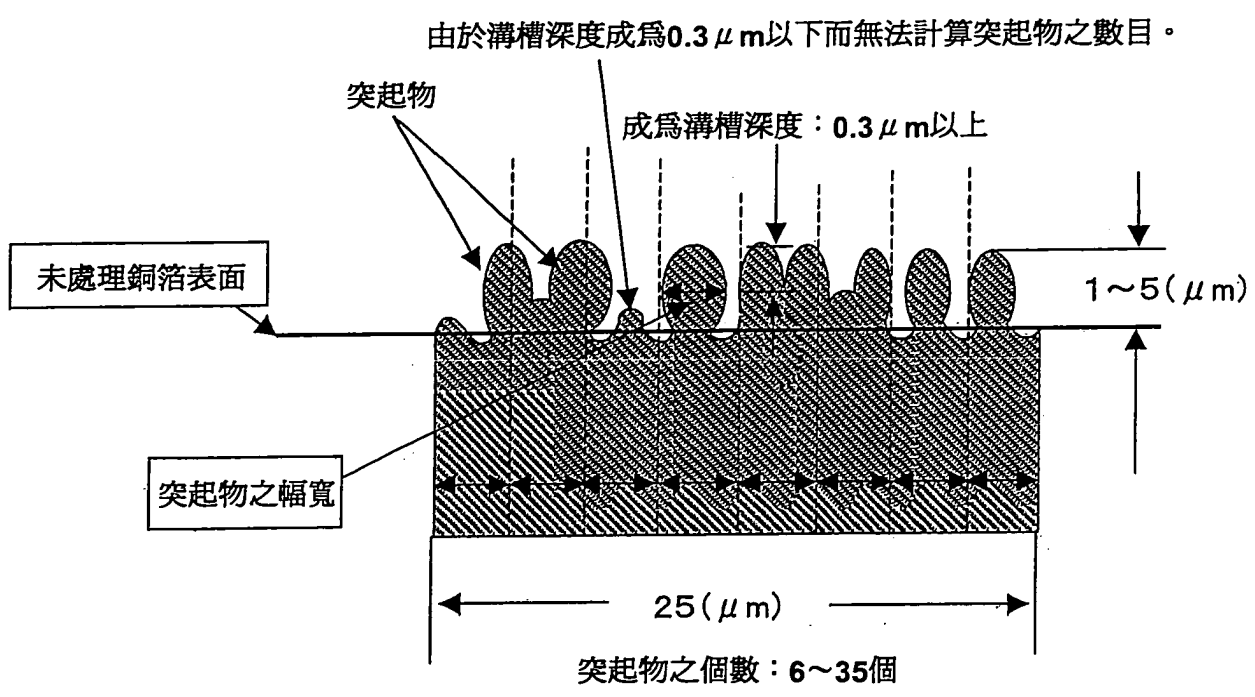
六、英文發明摘要：



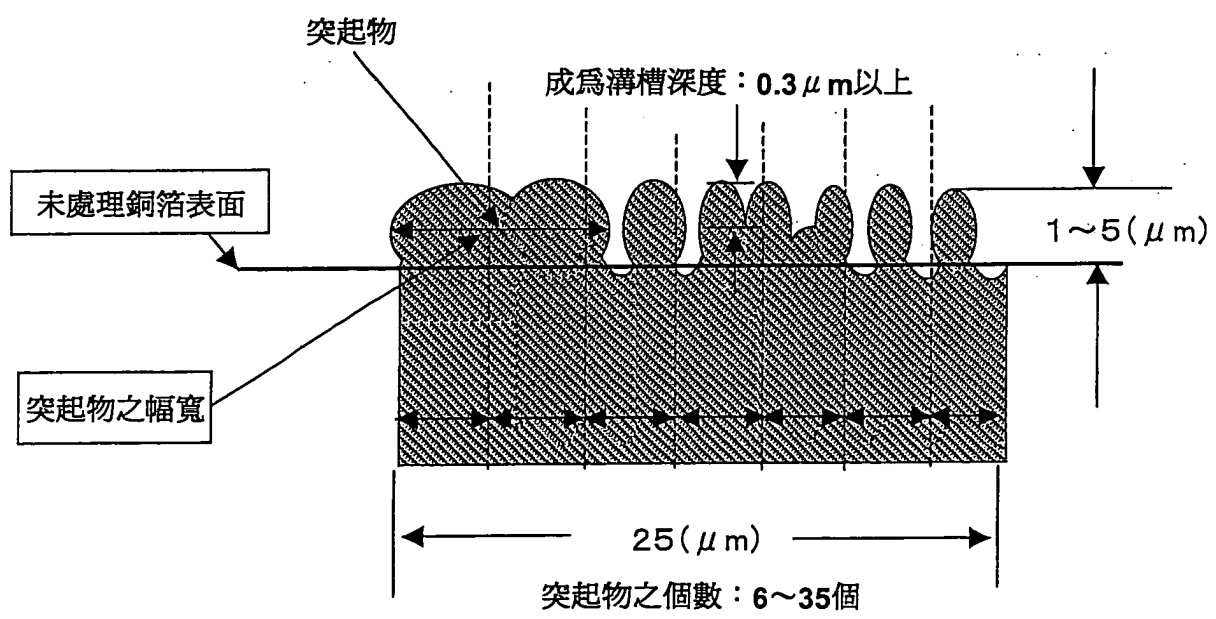
第1圖



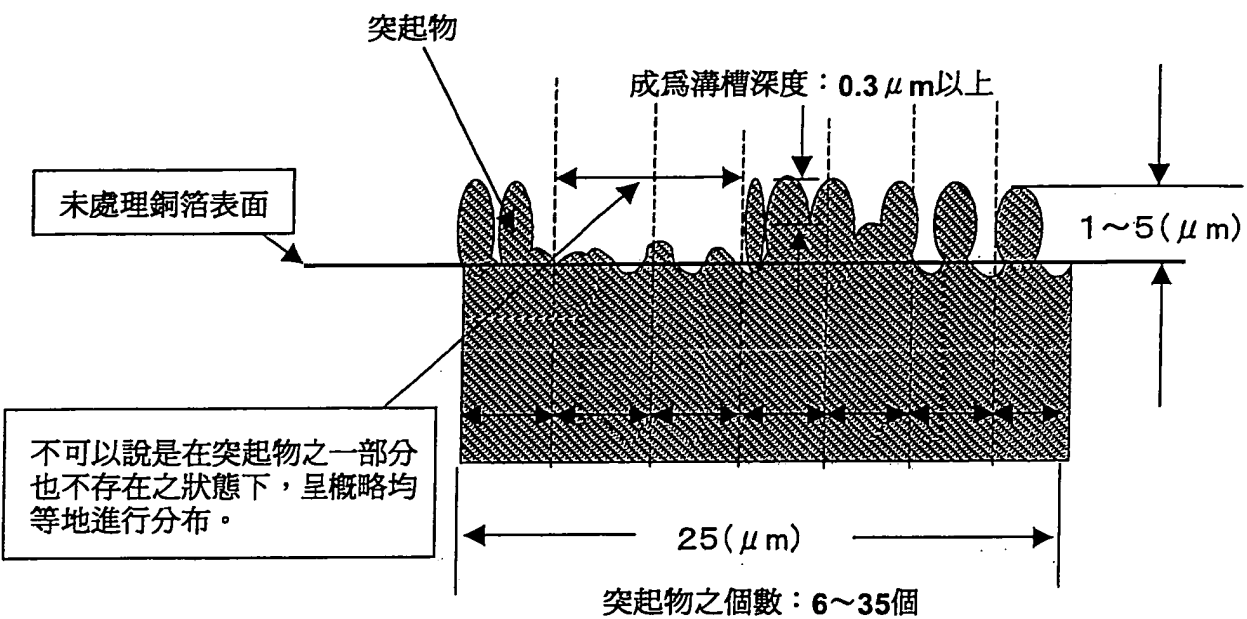
第2圖



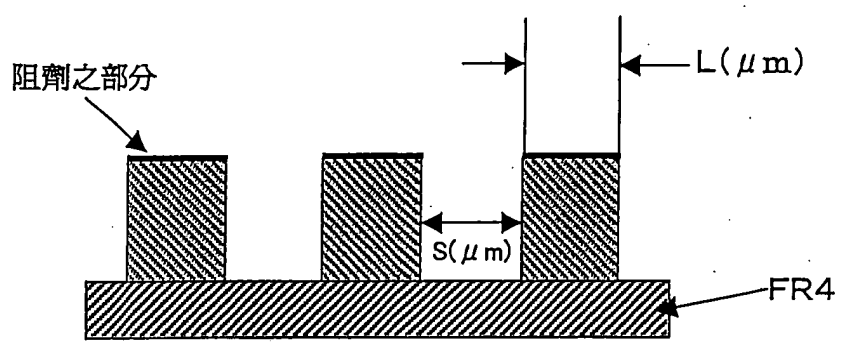
第3圖



第4圖



第5圖



第6圖

七、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：

1～陽極；

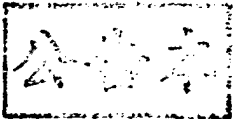
2～滾筒狀陰極；

3～電解液；

4～未處理銅箔。

八、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、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：94102629

※ 申請日期：94.1.28

※IPC 分類：C25D 1/04 (2006.01)

H05K 3/38 (2006.01)

B32B 15/01 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

表面處理銅箔及電路基板

二、申請人：(共1人)

姓名或名稱：(中文/英文)

古河電氣工業股份有限公司

代表人：(中文/英文)

吉田政雄

住居所或營業所地址：(中文/英文)

東京都千代田區丸之內二丁目2番3號

國籍：(中文/英文)

日本/JAPAN

三、發明人：(共1人)

姓名：(中文/英文)

鈴木裕二/YUUJI SUZUKI

國籍：(中文/英文)

日本/JAPAN

十、申請專利範圍：

1. 一種表面處理銅箔，其特徵在於：具有在至少銅箔的單面附著粗化粒子之粗化面的表面粗化銅箔，前述粗化面係表面粗糙度 Rz 成為 $1.5 \sim 4.0 \mu\text{m}$ ，亮度值成為 30 以下的粗化處理表面，其中，在前述至少銅箔之單面形成的粗化處理表面，具有高度係 $1 \mu\text{m} \sim 5 \mu\text{m}$ 之突起物，該突起物係在觀察剖面 $25 \mu\text{m}$ 之範圍，以 6~35 個之個數，呈概略均等地進行分布。

2. 如申請專利範圍第 1 項之表面處理銅箔，其中，在前述至少銅箔之單面附著的粗化粒子，係藉著由 Cu 所構成之粒子或 Cu 和 Mo 之合金粒子或者是由 Cu 和 Ni、Co、Fe、Cr、V、W 之群組之所選出之至少 1 種元素所構成之合金粒子而形成。

3. 如申請專利範圍第 2 項之表面處理銅箔，其中，在前述至少銅箔的單面附著之由銅或銅合金所構成之粗化粒子的量係 $2.5\text{mg}/\text{dm}^2$ 以上、 $400\text{mg}/\text{dm}^2$ 以下。

4. 如申請專利範圍第 1 項之表面處理銅箔，其中，該突起物係在 $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ 之面積內，分布 200~25000 個。

5. 如申請專利範圍第 1 項之表面處理銅箔，其中，各個突起物之最大幅寬係 $0.01 \mu\text{m}$ 以上，成為以 $25 \mu\text{m}$ 來除以存在於觀察剖面 $25 \mu\text{m}$ 範圍之突起物個數之長度之 2 倍以下。

6. 如申請專利範圍第 1 項之表面處理銅箔，其中，在前述至少銅箔之施行粗化處理表面的表面粗糙度 Rz 係 2.0

μm 以下。

7. 如申請專利範圍第 1 項之表面處理銅箔，其中，前述銅箔係由粒狀結晶所構成的電解銅箔，且至少銅箔之一施行粗化處理的表面係表面粗糙度 R_z 成為 $2.0\ \mu\text{m}$ 以下之表面。

8. 如申請專利範圍第 1 項之表面處理銅箔，其中，在前述粗化處理表面上，形成由 Ni 或 Ni 合金所構成之皮膜。

9. 如申請專利範圍第 1 項之表面處理銅箔，其中，在前述粗化處理表面上，設置由鋅層或鋅合金層及 / 或 Cr 金屬層或鉻酸鹽層所構成之防銹層。

10. 如申請專利範圍第 1 或 9 項之表面處理銅箔，其中，在前述粗化處理表面上及 / 或防銹層上，形成矽烷偶合劑層。

11. 一種電路基板，其特徵在於：使用如申請專利範圍第 1 項所述之表面處理銅箔而作成的電路基板。