



(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 I499690 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 09 月 11 日

(21)申請案號：099106773

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 03 月 09 日

(51)Int. Cl. : *C23C18/20 (2006.01)* *C23C18/38 (2006.01)*
 B32B38/10 (2006.01) *B32B15/08 (2006.01)*
 H05K1/03 (2006.01) *H05K3/38 (2006.01)*

(30)優先權：2009/03/13 日本 2009-061445

(71)申請人：味之素股份有限公司 (日本) AJINOMOTO CO., INC. (JP)

日本

(72)發明人：奈良橋弘久 NARAHASHI, HIROHISA (JP)；中村茂雄 NAKAMURA, SHIGEO

(JP)；橫田忠彥 YOKOTA, TADAHIKO (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

JP 2000-017148A JP 2007-288152A
 US 2008/0073025A1 WO 2008/105481A1

審查人員：周志浩

申請專利範圍項數：26 項 圖式數：1 共 72 頁

(54)名稱

貼金屬層合板

(57)摘要

一種貼金屬層合板的製造方法，其包含以下步驟：(A)在支撐體層上具有金屬膜層的 2 片附金屬膜之膜間配置 1 片以上的預浸材、在減壓下進行加熱及加壓而製作貼金屬層合板前驅物的步驟；(B)除去支撐體層的步驟；(C)除去金屬膜層的步驟；及(D)藉由無電解鍍敷在絕緣層表面形成金屬膜層的步驟。

可製得在平滑的絕緣層表面上形成剝離強度優異的導體層的貼金屬層合板。



777101

發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：99106773

IPC 分類：(27) 1/10 (2006.01)

※申請日：99年03月09日

※IPC 分類：(27) 1/10 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

IPC 分類：(27) 1/10 (2006.01)

貼金屬層合板

IPC 分類：(27) 1/10 (2006.01)

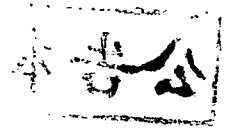
IPC 分類：(27) 1/10 (2006.01)

二、中文發明摘要：

IPC 分類：(27) 1/10 (2006.01)

一種貼金屬層合板的製造方法，其包含以下步驟：(A) 在支撐體層上具有金屬膜層的 2 片附金屬膜之膜間配置 1 片以上的預浸材、在減壓下進行加熱及加壓而製作貼金屬層合板前驅物的步驟；(B) 除去支撐體層的步驟；(C) 除去金屬膜層的步驟；及 (D) 藉由無電解鍍敷在絕緣層表面形成金屬膜層的步驟。

可製得在平滑的絕緣層表面上形成剝離強度優異的導體層的貼金屬層合板。



三、英文發明摘要：

四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：無

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於貼金屬層合板的製造方法、進一步地關於使用所得之該貼金屬層合板的電路基板的製造方法。

【先前技術】

廣泛用於各種電子儀器中的貼金屬層合板及電路基板，由於電子儀器的小型化、高功能化，而要求各層的薄型化或電路的配線微細化。貼金屬層合板一般藉由重疊 1 片或多片預浸材，將其以銅箔夾入，並使用真空熱壓機在減壓下加壓、加熱，進行層合、一體化而製造。並且對如此製造的貼金屬層合板，藉由將銅箔用作為導體層的減法（subtractive process）形成電路，製作電路基板的方法係為廣泛進行。但是，為了確保導體層與預浸材層間的密合，必需預先在導體層（亦即貼金屬層合板的銅箔）與預浸材層之相接觸面上形成凹凸。但是，使導體層上形成如此的凹凸，且在電路形成時以蝕刻除去不需要的導體層時，凹凸部分的導體層難以被除去，另一方面，在能夠充分除去凹凸部分的導體層的條件下進行蝕刻時，需要的導體層（作為電路的配線圖型）的溶解變得顯著，產生妨礙配線微細化的問題。

作為解決此種問題的方法，目前有嘗試藉由附極薄金屬的銅箔等附金屬膜之膜，將能作為鍍敷種子層的金屬膜層轉印至被黏物上的方法（例如，專利文獻 1、2）。

藉由附金屬膜之膜，將能作為鍍敷種子層的金屬膜層轉印至被黏物的方法，係因可將導體層形成到平滑的絕緣層上，因而被認為是有利於配線微細化的方法。另一方面，在使用貼金屬層合板的電路基板的製造中，在導體層形成前存在通孔之形成步驟、去膠渣步驟，故有轉印的金屬膜層容易受到損傷的問題。例如，藉由鹼性高錳酸鉀溶液等氧化劑處理進行去膠渣處理時，必需藉由酸性溶液進行中和處理，此時，銅膜受到損傷，或者進一步地，藉由電解鍍敷形成導體層時之以酸性溶液對銅膜進行前處理時銅膜受到損傷的情形。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻 1]日本特開 2004-230729 號公報

[專利文獻 2]日本特開 2002-324969 號公報

【發明內容】

發明欲解決之課題

本發明之課題為得到在平滑的絕緣層表面形成剝離強度優異的導體層的貼金屬層合板。

本發明人等為達上述目的進行了深入研究，結果發現藉由包含以下步驟的貼金屬層合板的製造方法，可達到上述目的：（A）在支撐體層上具有金屬膜層的 2 片附金屬膜之膜間配置 1 片以上的預浸材，在減壓下進行加熱及加壓而製作貼金屬層合板前驅物的步驟；（B）除去支撐體

層的步驟；(C) 除去金屬膜層的步驟；及(D) 藉由無電解鍍敷在絕緣層表面形成金屬膜層的步驟。

本發明係基於上述發現而完成，其特徵如下。

(1) 一種貼金屬層合板的製造方法，其包含以下步驟(A)～(D)：

(A) 在支撐體層上具有金屬膜層的2片附金屬膜之膜間配置1片以上的預浸材，在減壓下進行加熱及加壓而製作貼金屬層合板前驅物的步驟；

(B) 除去支撐體層的步驟；

(C) 除去金屬膜層的步驟；及

(D) 藉由無電解鍍敷在絕緣層表面形成金屬膜層的步驟。

(2) 上述(1)記載之方法，其中，附金屬膜之膜的金屬膜層為藉由選自蒸鍍法、濺鍍法及離子鍍法之1種以上方法所形成者。

(3) 上述(1)或(2)記載之方法，其中，附金屬膜之膜的金屬膜層為由銅所形成。

(4) 上述(1)記載之方法，其中，在(C)除去金屬膜層的步驟中，藉由蝕刻除去金屬膜層。

(5) 上述(1)～(4)中任一項記載之方法，其中，(D)藉由無電解鍍敷在絕緣層表面形成金屬膜層的步驟中的金屬膜層為由銅所形成。

(6) 一種使用貼金屬層合板之電路基板的製造方法，其為在如上述(1)～(5)中任一項之貼金屬層合板的

製造方法之後，進行（G）藉由電解鍍敷形成導體層的步驟。

（7）上述（1）～（6）中任一項記載之方法，其在（A）製作貼金屬層合板前驅物的步驟之後、或在（B）除去支撐體層的步驟之後、或者在（D）藉由無電解鍍敷在絕緣層表面形成金屬膜層的步驟之後，進一步包含（E）形成通孔的步驟。

（8）上述（7）記載之方法，其在（E）形成通孔的步驟之後，進一步包含（F）去膠渣步驟。

（9）上述（1）～（7）中任一項記載之方法，其中（C）除去金屬膜層的步驟後的絕緣層表面的算術平均粗糙度（Ra 值）為 200nm 以下。

（10）上述（1）～（9）中任一項記載之方法，其中，附金屬膜之膜為於支撐體層上介著脫模層形成金屬膜層者。

（11）上述（10）記載之方法，其中，脫模層為由選自水溶性纖維素樹脂、水溶性聚酯樹脂及水溶性丙烯酸樹脂之 1 種以上的水溶性高分子所形成。

（12）上述（11）記載之方法，其中，水溶性聚酯樹脂為具有磺基或其鹽及／或羧基或其鹽的水溶性聚酯，水溶性丙烯酸樹脂為具有羧基或其鹽的水溶性丙烯酸樹脂。

（13）上述（1）～（12）中任一項記載之方法，其中，在（A）製作貼金屬層合板前驅物的步驟中，使金屬膜層與預浸材之間存在接著層。

(14) 上述 (10) ~ (13) 中任一項記載之方法，其中，在 (B) 除去支撐體層的步驟之後，進一步包含 (H) 除去脫模層的步驟。

(15) 上述 (10) ~ (14) 中任一項記載之方法，其中，脫模層的層厚為 $0.01\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$ 。

(16) 上述 (1) ~ (15) 中任一項記載之方法，其中，附金屬膜之膜中的金屬膜層的層厚為 $25\text{nm} \sim 5000\text{nm}$ 。

(17) 上述 (1) ~ (16) 中任一項記載之方法，其中，支撐體層的層厚為 $10\mu\text{m} \sim 70\mu\text{m}$ 。

(18) 上述 (1) ~ (17) 中任一項記載之方法，其中，支撐體層為塑膠膜。

(19) 上述 (1) ~ (17) 中任一項記載之方法，其中，支撐體層為聚對苯二甲酸乙二醇酯膜。

(20) 上述 (13) ~ (19) 中任一項記載之方法，其中，預浸材及接著層含有環氧樹脂和硬化劑。

(21) 上述 (20) 記載之方法，其中，硬化劑為含三嗪骨架的苯酚酚醛清漆樹脂、含三嗪骨架的甲酚酚醛清漆樹脂。

(22) 上述 (20) 或 (21) 記載之方法，其中，預浸材及接著層還含有熱塑性樹脂。

(23) 上述 (20) ~ (22) 中任一項記載之方法，其中，預浸材及接著層還含有無機填充材。

發明效果

藉由本發明的貼金屬層合板的製造方法，可製得在平滑的絕緣層表面上形成剝離強度優異的導體層的貼金屬層合板，其製造方法含有以下步驟：（A）在支撐體層上具有金屬膜層的 2 片附金屬膜之膜間配置 1 片以上的預浸材、在減壓下進行加熱及加壓而製作貼金屬層合板前驅物的步驟；（B）除去支撐體層的步驟；（C）除去金屬膜層的步驟；及（D）藉由無電解鍍敷在絕緣層表面形成金屬膜層的步驟。

欲實施發明之形態

以下，詳細地說明本發明其適合之實施形態。

本發明為含有以下步驟（A）～（D）之貼金屬層合板的製造方法：（A）在支撐體層上具有金屬膜層的 2 片附金屬膜之膜間配置 1 片以上的預浸材、在減壓下進行加熱及加壓而製作貼金屬層合板前驅物的步驟；（B）除去支撐體層的步驟；（C）除去金屬膜層的步驟；及（D）藉由無電解鍍敷在絕緣層表面形成金屬膜層的步驟。

[（A）步驟]

< 支撐體層 >

本發明中使用之附金屬膜之膜中的支撐體層是具有自支援性的膜或片狀物，可以使用金屬箔、塑膠膜等，尤其較佳使用塑膠膜。作為金屬箔，可以列舉鋁箔、銅箔等。

使用金屬箔作為支撐體層時，當附金屬膜之膜不具有脫模層時，採用與所形成的金屬膜層不同的金屬所成的金屬箔。作為塑膠膜，可列舉聚對苯二甲酸乙二醇酯膜、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚醯亞胺、聚醯胺醯亞胺、聚醯胺、聚四氟乙烯、聚碳酸酯等，以聚對苯二甲酸乙二醇酯膜、聚萘二甲酸乙二醇酯膜較佳，其中，尤其以便宜的聚對苯二甲酸乙二醇酯較佳。此外，支撐體層表面亦可以實施電暈處理等表面處理。又，對於支撐體層膜之不存在金屬膜層、脫模層的一側表面，亦可以實施消光處理、電暈處理等表面處理。對於形成脫模層一側的支撐體層表面，從防止製造附金屬膜之膜時之金屬膜層的裂紋的觀點而言，較佳使算術平均粗糙度（Ra 值）為 50nm 以下（0 以上且 50nm 以下）、又較佳為 40nm 以下、更佳為 35nm 以下、進而較佳為 30nm 以下。算術平均粗糙度（Ra 值）之下限值並無特別限定，但以支撐體的實用性觀點而言，較佳為 0.1nm 以上，更佳為 0.5nm 以上。此外，對於未形成脫模層一側的支撐體層表面的算術平均粗糙度，在將附金屬膜之膜卷取為卷狀時，以防止該表面與金屬膜層接觸而引起裂紋的觀點考慮，較佳為與上述相同的範圍。算術平均粗糙度（Ra 值）之測定可使用公知的方法，例如，可使用非接觸式表面粗糙度計（例如，Veeco Instruments 公司製 WYKO NT3300 等）等裝置來測定。支撐體可以使用市售品，可列舉如 T60（TORAY（股）製、聚對苯二甲酸乙二醇酯膜）、A4100（東洋紡（股）製、聚對苯二甲酸乙

二醇酯膜)、Q83(帝人 DuPont Films(股)製、聚萘二甲酸乙二醇酯膜)、附有 Lintec(股)製的醇酸型脫模劑(AL-5)的聚對苯二甲酸乙二醇酯膜、DIAFOIL B100(三菱化學聚酯膜(股)製、聚對苯二甲酸乙二醇酯膜)等。

支撐體層的層厚較佳為 $10\sim 70\mu\text{m}$ ，更佳為 $15\sim 70\mu\text{m}$ 。層厚過小時有操作性變差的傾向、支撐體層的剝離性降低的傾向、或在平滑金屬膜層的形成時產生不良情況的傾向。此外，層厚過大時有在成本上不實用的傾向。

< 脫模層 >

本發明中之附金屬膜之膜，較佳在支撐體層與金屬膜層間具有脫模層，以將金屬膜層有效地轉印至被黏物(預浸材)表面。

作為脫模層，可使用氟樹脂、醇酸樹脂、聚矽氧烷樹脂、聚烯烴樹脂、聚乙烯醇樹脂、丙烯酸樹脂、聚酯樹脂、三聚氰胺樹脂、纖維素等高分子脫模層來形成。

作為脫模層，亦可使用藉由蒸鍍法、濺鍍法、離子鍍法等形成的金屬膜、或金屬箔等金屬脫模層。作為金屬，可列舉如鋁或鋅、鉛、鎳等，但較佳為鋁。

作為脫模層，以均勻地轉印金屬膜層的觀點、形成脫模層之成本的觀點而言，較佳以選自水溶性纖維素樹脂、水溶性丙烯酸樹脂和水溶性聚酯樹脂的1種以上的水溶性高分子形成。此等水溶性高分子脫模層，與金屬脫模層相

比，容易在支撐體層上形成脫模層，在成本方面亦有利。進而，在被黏物、即硬化性樹脂組成物硬化後，由於可在支撐體層-脫模層間剝離支撐體層，金屬膜層不易受到損傷，又殘留於金屬膜層上的脫模層可以水溶液簡便地除去，因而可以在被黏物上均勻地形成金屬膜。此等中，更佳為水溶性纖維素樹脂和水溶性聚酯樹脂，特佳為水溶性纖維素樹脂。水溶性高分子脫模層中，可單獨使用任意的水溶性高分子，亦可混合使用 2 種以上的水溶性高分子。此外，水溶性高分子脫模層雖形成為單層，但亦可具有由所使用之水溶性高分子不同的 2 個以上的層形成的多層結構。

又，使用水溶性高分子脫模層作為脫模層時，在水溶性高分子脫模層與支撐體層間，為了提高此等層間的剝離性，亦可存在聚矽氧烷樹脂、醇酸樹脂、氟樹脂等其它的脫模層。亦即，在脫模層使用水溶性高分子時，脫模層之至少與金屬膜黏接的面以水溶性高分子形成即可，例如，可以僅以水溶性高分子脫模層形成脫模層，或者亦可製成水溶性高分子脫模層與其它脫模層的 2 層結構，其中與所述金屬膜黏接的面以水溶性高分子來形成。在至少與金屬膜黏接的面採用此等水溶性樹脂作為脫模層時，在被黏物、即硬化性樹脂組成物的硬化後，可以在支撐體層-脫模層間剝離支撐體，其後，殘留在金屬膜層上的脫模層可以水溶液簡便地除去，因而，可在被黏物上形成均勻性優異的金屬膜。支撐體層-脫模層間的支撐體的剝離，在脫模

層為僅由上述水溶性樹脂形成時，在支撐體與脫模層的界面進行，在脫模層為由醇酸樹脂等其它的脫模層與上述水溶性樹脂脫模層的 2 層所成時，則在該其它的脫模層與該水溶性樹脂脫模層的界面進行。

使脫模層的層厚為 $0.01\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下 ($0.01\sim 20\mu\text{m}$)、較佳 $0.05\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下，更佳 0.1 以上 $5\mu\text{m}$ 以下、又更佳 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $3\mu\text{m}$ 以下、再佳 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $2\mu\text{m}$ 以下，又再佳 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $1\mu\text{m}$ 以下，更再佳 $0.2\mu\text{m}$ 以上 $1\mu\text{m}$ 以下。此處所謂「層厚」，係指脫模層為單層時其厚度，為多層時係指多層的總厚度。例如脫模層為如上述地由水溶性高分子脫模層與聚矽氧烷樹脂、醇酸樹脂、氟樹脂等其它的脫模層所構成時，將此等脫模層之合計的層厚設定為上述範圍。此時的水溶性樹脂脫模層以外的其它的脫模層的層厚係較佳為 $0.01\sim 0.2\mu\text{m}$ 的範圍。脫模層的層厚過厚時，有在將硬化性樹脂組成物層進行熱硬化時，因金屬膜層與脫模層的熱膨脹率的差異，而產生在金屬膜層出現龜裂或損傷等的不良情況的傾向。而層厚過薄時，則存在支撐體層的剝離性降低的傾向。

(水溶性纖維素樹脂)

本發明中所謂「水溶性纖維素樹脂」係指經實施為賦予纖維素具有水溶性之處理的纖維素衍生物，較佳地可列舉纖維素醚、纖維素醚酯等。

纖維素醚係為了使纖維素聚合物具有 1 個以上醚連結

基，而藉由纖維素聚合物的 1 個以上的無水葡萄糖重複單位中存在的 1 個以上的羥基的變換而形成的醚，醚連結基一般可列舉可選自羥基、羧基、烷氧基（碳數 1~4）及羥基烷氧基（碳數 1~4）的 1 種以上取代基取代的烷基（碳數 1~4）。具體地，可列舉 2-羥基乙基、2-羥基丙基、3-羥基丙基等羥基烷基（碳數 1~4）；2-甲氧基乙基、3-甲氧基丙基、2-甲氧基丙基、2-乙氧基乙基等烷氧基（碳數 1~4）烷基（碳數 1~4）；2-（2-羥基乙氧基）乙基或 2-（2-羥基丙氧基）丙基等羥基烷氧基（碳數 1~4）烷基（碳數 1~4）；羧甲基等羧基烷基（碳數 1~4）等。聚合物分子中的醚連結基可單獨一種，亦可為多種。亦即，可具有單獨一種醚連結基的纖維素醚，也可為具有多種醚連結基的纖維素醚。

作為纖維素醚之具體例，可列舉如甲基纖維素、羥基乙基纖維素、羥基丙基纖維素、羥基丙基甲基纖維素、羥基丁基甲基纖維素、羥基乙基乙基纖維素、羧甲基纖維素及此等的水溶性鹽（例如，鈉鹽等鹼金屬鹽）。

纖維素醚中之每個葡萄糖環單位上取代的醚基之平均個數係無特別限定，但較佳為 1~6。又，纖維素醚的分子量，以重量平均分子量為 20000~60000 左右為合適。

另一方面，纖維素醚酯係在纖維素中存在的 1 個以上的羥基及 1 個以上之合適的有機酸或其反應性衍生物之間形成，且藉由此而在纖維素醚中形成酯連結基的酯。此處所謂「纖維素醚」係如上所述，「有機酸」含有脂肪族或

芳香族羧酸（碳數 2~8），脂肪族羧酸可為非環狀（支鏈狀或非支鏈狀）或環狀，亦可為飽和或不飽和的。具體地，作為脂肪族羧酸，可列舉如乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、富馬酸、馬來酸等取代或非取代的非環狀脂肪族二羧酸；乙醇酸或乳酸等非環狀羧基取代羧酸；蘋果酸、酒石酸、檸檬酸等非環狀脂肪族羧基取代二-或三-羧酸等。又，作為芳香族羧酸，較佳碳數為 14 以下的芳基羧酸，特別較佳含有具有 1 個以上羧基（例如，1、2 或 3 個羧基）的苯基或萘基等芳基的芳基羧酸。芳基係可選自羧基、碳數為 1-4 的烷氧基（例如，甲氧基）及磺醯基之相同或不同的 1 個以上（例如，1、2 或 3 個）基取代。芳基羧酸的合適例子中，可列舉鄰苯二甲酸、間苯二甲酸、對苯二甲酸或偏苯三酸（1,2,4-苯三甲酸）等。

有機酸具有 1 個以上羧基時，較佳地，酸的僅 1 個羧基相對於纖維素醚形成酯連接。例如，羧基丙基甲基纖維素琥珀酸酯的情形，各琥珀酸酯基的 1 個羧基與纖維素形成酯連接，其它的羧基作為游離酸存在。「酯連接基」藉由纖維素或纖維素醚、與既述之合適的有機酸或其反應性衍生物的反應來形成。合適的反應性衍生物含有例如鄰苯二甲酸酐等酸酐。

聚合物分子中的酯連結基可單獨一種，亦可為多種。亦即，可為具有單獨一種酯連結基的纖維素醚酯，亦可為具有多種酯連結基的纖維素醚酯。例如，羧基丙基甲基纖維

維素乙酸酯琥珀酸酯為具有琥珀酸酯基與乙酸酯基兩者的羥基丙基甲基纖維素的混合酯。

合適的纖維素醚酯為羥基丙基甲基纖維素或羥基丙基纖維素的酯，具體地，可列舉羥基丙基甲基纖維素乙酸酯、羥基丙基甲基纖維素琥珀酸酯、羥基丙基甲基纖維素乙酸酯琥珀酸酯、羥基丙基甲基纖維素鄰苯二甲酸酯、羥基丙基甲基纖維素偏苯三酸酯、羥基丙基甲基纖維素乙酸酯鄰苯二甲酸酯、羥基丙基甲基纖維素乙酸酯偏苯三酸酯、羥基丙基纖維素乙酸酯鄰苯二甲酸酯、羥基丙基纖維素丁酸酯鄰苯二甲酸酯、羥基丙基纖維素乙酸酯鄰苯二甲酸酯琥珀酸酯及羥基丙基纖維素乙酸酯偏苯三酸酯琥珀酸酯等，此等可以使用 1 種或 2 種以上。

此等中，較佳為羥基丙基甲基纖維素鄰苯二甲酸酯、羥基丙基甲基纖維素乙酸酯琥珀酸酯、羥基丙基甲基纖維素乙酸酯鄰苯二甲酸酯。

纖維素醚酯中之每個葡萄糖環單元上取代的酯基的平均莫耳數係無特別限定，較佳為例如 0.5~2 左右。又，纖維素醚酯的分子量，以重量平均分子量為 20000~60000 左右為適合。

纖維素醚、纖維素醚酯的製法係公知的，可以天然來源的纖維素（紙漿）為原料，依照規定方法，與醚化劑、酯化劑反應而製得，但本發明中亦可使用市售品。例如，信越化學工業（股）製「HP-55」、「HP-50」（皆為羥基丙基甲基纖維素鄰苯二甲酸酯）、「60SH-06」（羥基

丙基甲基纖維素)等。

(水溶性聚酯樹脂)

本發明中所謂「水溶性聚酯樹脂」係指聚酯樹脂，其由以多元羧酸或其酯形成性衍生物與多元醇或其酯形成性衍生物為主要原料之藉由一般的縮聚反應合成的實質上為線狀的聚合物所成，在分子中或分子末端導入了親水基。此處，作為親水基，可列舉磺基、羧基、磷酸基等有機酸基或其鹽等，較佳為磺酸基或其鹽、羧酸基或其鹽。作為水溶性聚酯樹脂，特佳具有磺基或其鹽及／或羧基或其鹽的水溶性聚酯樹脂。

作為該聚酯樹脂的多元羧酸成分的代表例，有對苯二甲酸、間苯二甲酸、鄰苯二甲酸、鄰苯二甲酸酐、2,6-萘二甲酸、1,4-環己烷二甲酸、己二酸等，此等可單獨使用，亦可併用2種以上。又，亦可與上述各種化合物一起少量併用如對羥基苯甲酸等的羥基羧酸，如馬來酸、富馬酸或衣康酸等的不飽和羧酸。

作為該聚酯樹脂的多元醇成分之代表例，有乙二醇、1,4-丁二醇、新戊二醇、二乙二醇、二丙二醇、1,6-己二醇、1,4-環己烷甲醇、苯二甲醇、二羥甲基丙酸、甘油、三羥甲基丙烷或聚(氧化伸丁基)二醇等，此等可單獨使用，亦可以併用2種以上。

於該聚酯樹脂的分子中或分子末端導入親水基，係可以公知慣用的方法進行，但較佳為共聚含有親水基的酯形

成性化合物（例如，芳香族羧酸化合物、羥基化合物等）的態樣。

例如，導入磺酸鹽基時，合適的為共聚選自 5-磺酸鈉間苯二甲酸、5-磺酸銨間苯二甲酸、4-磺酸鈉間苯二甲酸、4-甲基磺酸銨間苯二甲酸、2-磺酸鈉對苯二甲酸、5-磺酸鉀間苯二甲酸、4-磺酸鉀間苯二甲酸及 2-磺酸鉀對苯二甲酸等之 1 或 2 種以上。

又，導入羧酸基時，合適的共聚選自如偏苯三酸酐、偏苯三酸、苯均四酸酐、苯均四酸、苯均三酸、環丁烷四甲酸、二羥甲基丙酸等的 1 或 2 種以上，該共聚反應之後，以胺基化合物、氨或鹼金屬鹽等使之中和，藉此可將羧酸鹽基導入分子中。

水溶性聚酯樹脂的分子量係無特別限制，但較佳以重量平均分子量為 10000~4000 左右。重量平均分子量不足 10000 則有層形成性降低的傾向，超過 40000 則有溶解性降低的傾向。

本發明中，水溶性聚酯樹脂係可使用市售品，可列舉如互應化學工業（股）製之「plascoat Z-561」（重量平均分子量：約 27000）、「plascoat Z-565」（重量平均分子量：約 25000）等。

（水溶性丙烯酸樹脂）

本發明中所謂「水溶性丙烯酸樹脂」係指含有含羧基單體作為必須成分，而在水中分散或溶解的丙烯酸樹脂。

該丙烯酸樹脂係較佳具有羧基或其鹽的水溶性丙烯酸樹脂，更佳為含羧基單體及（甲基）丙烯酸酯為必須的單體成分，視需要含有其它不飽和單體作為單體成分的丙烯酸系聚合物。

上述單體成分中，作為含羧基單體，可列舉如（甲基）丙烯酸、馬來酸、富馬酸、巴豆酸、衣康酸、檸康酸、馬來酸酐、馬來酸單甲酯、馬來酸單丁酯、衣康酸單甲酯、衣康酸單丁酯等，可使用此等中的 1 種或 2 種以上。此等中，較佳為（甲基）丙烯酸。

此外，作為（甲基）丙烯酸酯，可列舉如（甲基）丙烯酸甲酯、（甲基）丙烯酸乙酯、（甲基）丙烯酸正丙酯、（甲基）丙烯酸正丁酯、（甲基）丙烯酸異丁酯、（甲基）丙烯酸正戊酯、（甲基）丙烯酸正己酯、（甲基）丙烯酸正庚酯、（甲基）丙烯酸正辛酯、（甲基）丙烯酸 2-乙基己基酯、（甲基）丙烯酸壬酯、（甲基）丙烯酸癸酯、（甲基）丙烯酸十二烷基酯、（甲基）丙烯酸硬脂酯等烷基之碳數為 1~18 的甲基丙烯酸烷基酯，可使用此等中之 1 種或 2 種以上。

此外，作為其它不飽和單體，可列舉如芳香族烯基化合物、丙烯腈（vinyl cyanide）化合物、共軛二烯系化合物、含鹵素不飽和化合物、含羥基單體等。作為芳香族烯基化合物，可列舉如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、對甲基苯乙烯、對甲氧基苯乙烯等。作為丙烯腈（vinyl cyanide）化合物，可列舉如丙烯腈、甲基丙烯腈等。作為共軛二烯系

化合物，可列舉如丁二烯、異戊二烯等。作為含鹵素不飽和化合物，可列舉如氯乙炔、偏二氯乙炔、全氟乙炔、全氟丙炔、偏二氟乙炔等。作為含羥基單體，可列舉如 2-羥乙基（甲基）丙烯酸酯、2-羥基丙基（甲基）丙烯酸酯、3-羥基丙基（甲基）丙烯酸酯、2-羥基丁基（甲基）丙烯酸酯、4-羥基丁基丙烯酸酯、4-羥基丁基甲基丙烯酸酯、 α -羥基甲基乙基（甲基）丙烯酸酯等。此等可使用 1 種或 2 種以上。

如後所述，本發明中脫模層較佳為藉由將含有水溶性纖維素、水溶性聚酯或水溶性丙烯酸樹脂的塗佈液塗佈在支撐體層上且乾燥的方法所形成。使用水溶性丙烯酸樹脂時，該塗佈液可為乳液形態亦或水溶液形態，皆可使用。

以乳液形態使用水溶性丙烯酸樹脂時，較佳為核殼型乳液，對於核殼型乳液，重要的是核殼粒子的殼上存在羧基，因此，殼由含有含羧基單體及（甲基）丙烯酸酯的丙烯酸樹脂所構成。

此種核殼粒子的分散品（乳液）係可使用市售品，可列舉如 JONCRY 7600（ T_g ：約 35°C ）、7630A（ T_g ：約 53°C ）、538J（ T_g ：約 66°C ）、352D（ T_g ：約 56°C ）（皆為 BASF 日本（股）製）等。

以水溶液形態使用水溶性丙烯酸樹脂時，重要的是該丙烯酸樹脂為含有含羧基單體及（甲基）丙烯酸酯的丙烯酸樹脂，且為較低分子量。因此，較佳以重量平均分子量為 $1000\sim 50000$ ，重量平均分子量不足 1000 則有層形成

性降低的傾向，重量平均分子量超過 50000 則有與支撐體層的密合性變高，硬化後支撐體層之剝離性降低的傾向。

此種水溶性丙烯酸樹脂的水溶液係可使用市售品，可列舉如 JONCRY 354J (BASF 日本 (股) 製) 等。

對於水溶性丙烯酸樹脂的乳液與水溶液，乳液係由於分子量高而容易薄膜化。因此，較佳為水溶性丙烯酸樹脂的乳液。

< 金屬膜層 >

作為金屬膜層中使用之金屬，可使用金、鉑、銀、銅、鋁、鈷、鉻、鋅、鎳、鈦、鎢、鐵、錫、銮等金屬單體或鎳·鉻合金等 2 種以上的金屬的固溶體 (合金)，但從金屬膜形成的通用性、成本、藉由蝕刻除去的容易性等觀點而言，較佳為鉻、鎳、鈦、鎳·鉻合金、鋁、鋅、銅·鎳合金、銅·鈦合金、金、銀及銅，更佳為鉻、鎳、鈦、鎳·鉻合金、鋁、鋅、金、銀及銅，特佳為銅。此外，金屬膜層可為單層，亦可為不同金屬 2 層以上層合的多層結構。作為多層結構的具體例，可列舉銅層 / 鉻層、鎳·鉻合金層或鈦層的構成 (亦即，於支撐體一側形成鉻層、鎳·鉻合金層或鈦層，在且其上形成銅層的構成)。鉻層、鎳·鉻合金層或鈦層對於電路基板製造中的去膠渣處理時的酸性溶液或電解鍍敷時的前處理中使用的酸性溶液具有耐蝕刻性，以採取該多層結構，在去膠渣處理或電解鍍敷的前處理中，銅層受到保護。此外，亦可為鉻層、鎳·鉻

合金層或鈦層／銅層的構成（亦即，於支撐體一側形成銅層，且在其上形成鉻層、鎳·鉻合金層或鈦層的構成）。此時，預浸材層或接著層與鉻層等相接觸，依據預浸材層或接著層的樹脂組成物的種類，藉由與上述鉻層的接觸，有時在除去金屬膜層後（（C）步驟之後）、在（D）步驟中與無電解鍍敷的密合強度變得更強。作為此種樹脂組成物，可列舉含有氰酸酯（cyanate ester）樹脂或馬來醯亞胺等樹脂的組成物。

使用銅箔等金屬箔代替金屬膜層時，難以在平滑的絕緣層（包含預浸材層、接著層。以下相同。）表面形成剝離強度優異的導體層。亦即，將金屬箔的光澤面等之平滑面轉印至被黏物、藉由蝕刻除去金屬箔時，雖然絕緣層表面變得平滑，但即使藉由無電解鍍敷及電解鍍敷形成導體層，亦難得到充分的導體剝離強度。另一方面，將金屬箔的粗糙面轉印至被黏物、藉由蝕刻等除去金屬箔時，絕緣層表面亦變成凹凸的粗糙面，即便可得到充分的導體剝離強度，亦不利於配線微細化。

金屬膜層的層厚係無特別限制，但較佳為 25nm～5000nm，更佳為 25nm～3000nm，更佳為 100nm～3000nm，特佳為 100nm～1000nm。層厚過小時，存在附金屬膜之膜的製造後金屬膜容易產生裂紋的傾向，又，在電路基板的製造中的去膠渣步驟等中，存在因酸洗淨等而使金屬膜層溶解、且絕緣層表面變粗糙的傾向。另一方面，層厚過大時，金屬膜的形成需要長時間，存在花費成本的傾向

。使金屬膜層為如上述的銅層／鉻層、鎳·鉻合金層或鈦層的多層結構時金屬膜層整體的層厚係與上述相同，鉻層、鎳·鉻層或鈦層的厚度係較佳為 5nm～100nm，更佳為 5nm～50nm，特佳為 5nm～30nm，最較佳為 5～20nm。

< 附金屬膜之膜 >

本發明中使用的附金屬膜之膜的製造方法係無特別限制，但以下的方法為適合。

附金屬膜之膜，例如可在支撐體層上形成金屬膜層而得到。設置脫模層時，在金屬膜層的形成之前，在支撐體層表面形成脫模層、在脫模層表面形成金屬膜層。

脫模層的形成方法並無特別限定，可採用熱壓、熱軋層合、擠出層合、塗佈液的塗佈-乾燥等公知的層合方法，但從簡便、容易形成性狀均一性高的層等方面而言，較佳塗佈含有脫模層中所用材料的塗佈液並乾燥的方法。

金屬膜層的形成較佳藉由選自蒸鍍法、濺鍍法及離子鍍法的 1 種以上的方法來形成，特別較佳藉由蒸鍍法及／或濺鍍法來形成。亦可將此等方法組合使用，也可以單獨使用任一方法。

藉由選自蒸鍍法、濺鍍法及離子鍍法的 1 種以上的方法形成的金屬膜層的表面平滑性高，本發明中的 (C) 步驟之後的絕緣層表面，係藉由反映金屬膜層表面的高平滑性，實現極低的 Ra 值。

蒸鍍法（真空蒸鍍法）係可使用公知的方法，較佳將

支撐體放入真空容器內，藉由使金屬加熱蒸發而在支撐體上（具有脫模層時則在脫模層上）形成膜。

濺鍍法亦可使用公知的方法，較佳將支撐體放入真空容器內，導入氬等惰性氣體，施加直流電壓，使離子化的惰性氣體碰撞靶金屬，由撞出的金屬在支撐體上（具有脫模層時則在脫模層上）形成膜。

離子鍍法亦可以使用公知的方法，較佳將支撐體放入真空容器內，在輝光放電環境下，使金屬加熱蒸發，由離子化的蒸發金屬在支撐體上（具有脫模層時則在脫模層上）形成膜。

< 預浸材 >

本發明中使用的預浸材可以將硬化性樹脂組成物浸滲於片狀纖維基材中，進行加熱乾燥而得到。對於硬化性樹脂組成物，只要其硬化物具有充分的硬度與絕緣性，則可無特別限定地使用，例如，可使用在環氧樹脂、氰酸酯樹脂、苯酚樹脂、雙馬來醯亞胺-三嗪樹脂、聚醯亞胺樹脂、丙烯酸樹脂、乙烯基苄基樹脂等硬化性樹脂中至少配合其硬化劑而得的組成物。其中，較佳含有環氧樹脂作為硬化性樹脂的組成物，例如，較佳至少含有（a）環氧樹脂、（b）熱塑性樹脂及（c）硬化劑的組成物。

作為（a）環氧樹脂，可列舉如雙酚 A 型環氧樹脂、聯苯型環氧樹脂、萘酚型環氧樹脂、萘型環氧樹脂、雙酚 F 型環氧樹脂、含磷環氧樹脂、雙酚 S 型環氧樹脂、脂環

式環氧樹脂、脂肪族鏈狀環氧樹脂、苯酚酚醛清漆型環氧樹脂、甲酚酚醛清漆型環氧樹脂、雙酚 A 酚醛清漆型環氧樹脂、具有丁二烯結構的環氧樹脂、雙酚的二環氧丙基醚化物、萘二酚的二環氧丙基醚化物、苯酚類的環氧丙基醚化物、及醇類的二環氧丙基醚化物、以及此等環氧樹脂的烷基取代物、鹵化物及氫化物等。此等環氧樹脂可使用任一種，或混合 2 種以上使用。

上述環氧樹脂中，從耐熱性、絕緣可靠性、與金屬膜的密合性的觀點而言，較佳為雙酚 A 型環氧樹脂、萘酚型環氧樹脂、萘型環氧樹脂、聯苯型環氧樹脂、具有丁二烯結構的環氧樹脂。具體地，可列舉如液狀雙酚 A 型環氧樹脂（Japan Epoxy Resin（股）製「EPIKOTE 828EL」）、萘型 2 官能環氧樹脂（大日本油墨化學工業（股）製「HP4032」、「HP4032D」）、萘型 4 官能環氧樹脂（大日本油墨化學工業（股）製「HP4700」）、萘酚型環氧樹脂（東都化成（股）製「ESN-475V」）、具有丁二烯結構的環氧樹脂（DAICEL 化學工業（股）製「PB-3600」）、具有聯苯結構的環氧樹脂（日本化藥（股）製「NC3000H」、「NC3000L」、Japan Epoxy Resin（股）製「YX4000」）等。

（b）熱塑性樹脂，係爲了使硬化後的組成物具有適度的柔軟性等而配合的，可列舉如苯氧基樹脂、聚乙烯縮醛樹脂、聚醯亞胺、聚醯胺醯亞胺、聚醚砜、聚砜等。此等可單獨使用任 1 種，也可併用 2 種以上。該熱塑性樹脂

在以硬化性樹脂組成物中的不揮發成分為 100 重量%時，較佳以 0.5~60 重量%的比例進行配合，更佳為 3~50 重量%。熱塑性樹脂的配合比例不足 0.5 重量%時，樹脂組成物黏度低，因而有難以形成均一硬化性樹脂組成物層的傾向，而超過 60 重量%時，樹脂組成物的黏度過高，有難以埋入基板上的配線圖型的傾向。

作為苯氧基樹脂的具體例，可列舉如東都化成（股）製 FX280、FX293，Japan Epoxy Resin（股）製 YX8100、YL6954、YL6974、YL7213、YL6794 等。

聚乙烯縮醛樹脂較佳為聚乙烯丁醛樹脂，作為聚乙烯縮醛樹脂的具體例，可列舉電氣化學工業（股）製、電化丁醛 4000-2、5000-A、6000-C、6000-EP、積水化學工業（股）製 S-LEC BH 系列、BX 系列、KS 系列、BL 系列、BM 系列等。

作為聚醯亞胺的具體例，可列舉新日本理化（股）製的聚醯亞胺「RIKACOAT SN20」及「RIKACOAT PN20」。此外，還可列舉使 2 官能性羥基末端聚丁二烯、二異氰酸酯化合物及四元酸酐反應得到的線狀聚醯亞胺（記載於日本特開 2006-37083 號公報）、含聚矽氧烷骨架的聚醯亞胺（記載於日本特開 2002-12667 號公報、日本特開 2000-319386 號公報等）等改性聚醯亞胺。

作為聚醯胺醯亞胺的具體例，可列舉東洋紡織（股）製的聚醯胺醯亞胺「VYLOMAX HR11NN」及「VYLOMAX HR16NN」。又，可列舉日立化成工業（股）製的含聚矽

氧烷骨架的聚醯胺醯亞胺「KS9100」、「KS9300」等改性聚醯胺醯亞胺。

作為聚醯胺的具體例，可列舉住友化學（股）製的聚醯胺「PES5003P」等。

作為聚醯胺的具體例，可列舉 Solvay Advanced Polymers（股）製的聚醯胺「P1700」、「P3500」等。

作為（c）硬化劑，可列舉如胺系硬化劑、胍系硬化劑、咪唑系硬化劑、含三嗪骨架的苯酚系硬化劑、苯酚系硬化劑、含三嗪骨架的萘酚系硬化劑、萘酚系硬化劑、酸酐系硬化劑或此等的環氧加成物或微膠囊化物、活性酯系化合物、苯并噁嗪系化合物氰酸酯樹脂等。從提高鍍敷層的剝離強度之觀點而言，作為硬化劑較佳選在分子結構中具有氮原子，其中，較佳為三嗪骨架的苯酚系硬化劑、含三嗪骨架的萘酚系硬化劑、尤其較佳為含三嗪骨架的苯酚醯醯清漆樹脂。本發明中，硬化劑可使用 1 種，亦可以併用 2 種以上。例如，可將含三嗪骨架的苯酚系硬化劑與萘酚系硬化劑併用，或者將含三嗪骨架的苯酚系硬化劑、活性酯系化合物併用。

作為苯酚系硬化劑、萘酚系硬化劑的具體例，可列舉如 MEH-7700、MEH-7810、MEH-7851（明和化成（股）製）、NHN、CBN、GPH（日本化藥（股）製）、SN170、SN180、SN190、SN475、SN485、SN495、SN375、SN395（東都化成（股）製）、TD2090（大日本油墨化學工業（股）製）等。作為含三嗪骨架的苯酚系硬化劑的具

體例，可列舉 LA3018（大日本油墨化學工業（股）製）等。作為含三嗪骨架的苯酚酚醛清漆樹脂硬化劑的具體例，可列舉 LA7052、LA7054、LA1356（大日本油墨化學工業（股）製）等。

活性酯系化合物中，一般較佳使用苯酚酯類、苯硫酚酯類、N-羥基胺酯類、雜環羥基化合物的酯類等在 1 個分子中具有 2 個以上反應活性高的酯基的化合物。該活性酯化合物較佳藉由羧酸化合物及／或硫代羧酸化合物與羥基化合物及／或硫醇化合物的縮合反應得到。特別是從耐熱性等觀點考慮，較佳由羧酸化合物與苯酚化合物或萘酚化合物得到的活性酯化合物。特別是從耐熱性等觀點考慮，較佳由羧酸化合物與苯酚化合物或萘酚化合物得到的活性酯化合物。作為羧酸化合物，可列舉如苯甲酸、乙酸、琥珀酸、馬來酸、衣康酸、鄰苯二甲酸、間苯二甲酸、對苯二甲酸、苯均四酸等。作為苯酚化合物或萘酚化合物，可列舉氫醌、間苯二酚、雙酚 A、雙酚 F、雙酚 S、酚酞啞、甲基化雙酚 A、甲基化雙酚 F、甲基化雙酚 S、苯酚、鄰甲酚、間甲酚、對甲酚、兒茶酚、 α -萘酚、 β -萘酚、1,5-二羥基萘、1,6-二羥基萘、2,6-二羥基萘、二羥基二苯甲酮、三羥基二苯甲酮、四羥基二苯甲酮、間苯三酚、苯三酚、二環戊二烯基二苯酚、苯酚酚醛清漆等。活性酯化合物亦可併用 2 種以上。作為活性酯化合物，可使用日本特開 2004-427761 號公報中公開的活性酯化合物，亦可使用市售品。作為市售的活性酯化合物，例如，作為含有

二環戊二烯基二苯酚結構的可列舉 EXB-9451、EXB-9460 (DIC (股) 製)，作為苯酚酚醛清漆的乙醯化物可列舉：DC808，作為苯酚酚醛清漆的苯甲醯化物可列舉：YLH1026 (Japan Epoxy Resin (股) 製) 等。

作為苯并噁嗪化合物的具體例，可列舉 F-a、P-d (四國化成 (股) 製)、HFB2006M (昭和高分子 (股) 製) 等。

(a) 環氧樹脂與 (c) 硬化劑的配合比率，在苯酚系硬化劑或萘酚系硬化劑的情形，相對於環氧樹脂的環氧當量 1，較佳使此等硬化劑的苯酚性羥基當量為 0.4~2.0 之範圍的比率，更佳使為 0.5~1.0 之範圍的比率。反應基當量比在此範圍外時，則有硬化物的機械強度或耐水性降低的傾向。

該硬化性樹脂組成物中除了 (c) 硬化劑之外，還可配合 (d) 硬化促進劑。作為此種硬化促進劑，可列舉咪唑系化合物、吡啶系化合物、有機磷系化合物等，作為具體例，可列舉如 2-甲基咪唑、4-二甲基氨基吡啶、三苯基磷等。使用 (d) 硬化促進劑時，較佳以相對於環氧樹脂為 0.1~3.0 重量%的範圍來使用。

此外，該硬化性樹脂組成物中，為了硬化後的組成物的低熱膨脹化，可含有 (e) 無機填充材。作為無機填充材，可列舉如二氧化矽、氧化鋁、雲母、雲母 (mica)、矽酸鹽、硫酸鋇、氫氧化鎂、氧化鈦等，較佳為二氧化矽、氧化鋁，特佳為無定形二氧化矽、熔融二氧化矽、結晶

二氧化矽、合成二氧化矽等的二氧化矽。作為二氧化矽，較佳為球狀。無機填充劑係以絕緣可靠性的觀點而言，較佳平均粒徑為 $3\mu\text{m}$ 以下，更佳為平均粒徑為 $1.5\mu\text{m}$ 以下。無機填充材的平均粒徑係依據米氏 (Mie) 散射理論，利用雷射繞射-散射法來測定。具體地，可藉由雷射繞射式粒度分佈測定裝置，以體積為基準製作無機填充材的粒度分佈，以其中直徑作為平均粒徑來測定。測定樣本較佳可使用將無機填充材藉由超音波分散於水中者。作為雷射繞射式粒度分佈測定裝置，可使用 (股) 堀場製作所製 LA-500 等。

為了提高耐濕性、分散性等，無機填充材可使用下述之胺基丙基甲氧基矽烷、胺基丙基三乙氧基矽烷、脲基丙基三乙氧基矽烷、N-苯基胺基丙基三甲氧基矽烷、N-2 (胺基乙基) 胺基丙基三甲氧基矽烷等胺基矽烷系偶合劑，環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷、環氧丙氧基丙基三乙氧基矽烷、環氧丙氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、環氧丙基丁基三甲氧基矽烷、(3,4-環氧環己基) 乙基三甲氧基矽烷等環氧矽烷系偶合劑，巰基丙基三甲氧基矽烷、巰基丙基三乙氧基矽烷等巰基矽烷系偶合劑，甲基三甲氧基矽烷、十八烷基三甲氧基矽烷、苯基三甲氧基矽烷、甲基丙烯醯氧丙基三甲氧基矽烷、咪唑矽烷、三嗪矽烷等矽烷系偶合劑，六甲基二矽氮烷、六苯基二矽氮烷、二甲基胺基三甲基矽烷、三矽氮烷、環三矽氮烷、1,1,3,3,5,5-六甲基環三矽氮烷等有機矽氮烷化合物、丁基鈦酸酯二聚物、鈦亞辛基

乙醇酸酯、二異丙氧基鈦雙(三乙醇胺)、雙乳酸二羥基鈦、二羥基雙(乳酸銨)鈦、雙(二辛基焦磷酸酯)亞乙基鈦酸酯、雙(二辛基焦磷酸酯)羥基乙酸酯鈦酸酯、三正丁氧基鈦單硬脂酸酯、四正丁基鈦酸酯、四(2-乙基己基)鈦酸酯、四異丙基雙(二辛基亞磷酸酯)鈦酸酯、四辛基雙(二(十三烷基)亞磷酸酯)鈦酸酯、四(2,2-二烯丙氧基甲基-1-丁基)雙(二(十三烷基))亞磷酸酯鈦酸酯、異丙基三辛酰基鈦酸酯、異丙基三枯烯基苯基鈦酸酯、異丙基三異硬脂醯基鈦酸酯、異丙基異硬脂醯基二丙烯基鈦酸酯、異丙基二甲基丙烯基異硬脂醯基鈦酸酯、異丙基三(二辛基磷酸酯)鈦酸酯、異丙基三(十二烷基)苯磺醯基鈦酸酯、異丙基參(二辛基焦磷酸酯)鈦酸酯、異丙基三(N-酰胺乙基·胺基乙基)鈦酸酯的鈦酸酯系偶合劑等1種以上的表面處理劑進行處理。

硬化性樹脂組成物中之無機填充劑的含量，以硬化性樹脂組成物中的不揮發成分為100重量%時，較佳為20~70重量%，更佳為20~60重量%，進一步較佳為20~50重量%。無機填充劑的含量不足20重量%時，有熱膨脹率的降低效果未充分發揮的傾向，無機填充劑的含量超過70重量%時，則有硬化物的機械強度降低等的傾向。

硬化性樹脂組成物中，可視需要配合其它成分。作為其它成分，可列舉如有機磷系阻燃劑、有機系含氮磷化合物、氮化合物、聚矽氧烷系阻燃劑、金屬氫氧化物等阻燃劑；聚矽氧烷粉末、尼龍粉末、氟粉末等填充劑；ORBEN

、膨潤土等增黏劑；聚矽氧烷系、氟系、高分子系的消泡劑或均化劑；咪唑系、噻唑系、三唑系、矽烷系偶合劑等密合性賦予劑；酞菁藍、酞菁綠、碘綠、雙偶氮黃、碳黑等著色劑等。

又，視需要，在發揮本發明效果的範圍內，還可配合馬來醯亞胺化合物、雙烯丙基納迪克醯亞胺（bisallylnadiimide）化合物、乙烯基苄基樹脂、乙烯基苄基醚樹脂等環氧樹脂以外的熱硬化性樹脂。亦可混合 2 種以上此種熱硬化性樹脂。作為馬來醯亞胺樹脂，可列舉 BMI1000、BMI2000、BMI3000、BMI4000、BMI5100（大和化成工業（股）製）、BMI、BMI-70、BMI-80（K·I 化成（股）製）、ANILIX-MI（三井化學 FINE（股）製）；作為雙烯丙基納迪克醯亞胺（bisallylnadiimide）化合物，可列舉 BANI-M、BANI-X（丸善石油化學工業（股）製）；作為乙烯基苄基樹脂，可列舉 V5000（昭和高分子（股）製）；作為乙烯基苄基醚樹脂，可列舉 V1000X、V1100X（昭和高分子（股）製）。

此外，視需要，在發揮本發明效果的範圍內，還可含有阻燃劑。阻燃劑亦可混合 2 種以上使用。作為阻燃劑，可列舉如有機磷系阻燃劑、有機系含氮磷化合物、氮化合物、聚矽氧烷系阻燃劑、金屬氫氧化物等。作為有機磷系阻燃劑，可列舉三光（股）製的 HCA、HCA-HQ、HCA-NQ 等磷化合物；昭和高分子（股）製的 HFB-2006M 等含磷苯并噁嗪化合物；味之素（Ajinomoto Fine-Techno）（

股) 製的 REOFOS 30、50、65、90、110、TPP、RPD、BAPP、CPD、TCP、TXP、TBP、TOP、KP140、TIBP，北興化學工業(股) 製的 PPQ，Clariant(股) 製的 OP930，大八化學(股) 製的 PX200 等磷酸酯化合物；東都化成(股) 製的 FX289、FX310 等含磷環氧樹脂；東都化成(股) 製的 ERF001 等含磷苯氧基樹脂等。作為有機系含氮磷化合物，可列舉四國化成工業(股) 製的 SP670、SP703 等磷酸酯醯胺 (phosphate ester amide) 化合物、大塚化學(股) 製的 SPB100、SPE100 等磷腈化合物等。作為金屬氫氧化物，可舉出宇部 Material (Ube Material) (股) 製的 UD65、UD650、UD653 等氫氧化鎂，巴工業(股) 製的 B-30、B-325、B-315、B-308、B-303、UFH-20 等氫氧化鋁等。

又，視需要，在發揮本發明效果的範圍內，為提高硬化物的機械強度、應力緩和效果等目的，還可含有固體狀的橡膠粒子。所述固體狀的橡膠粒子較佳係既不溶解於調製樹脂組成物時的有機溶劑中，亦不與環氧樹脂等樹脂組成物中的成分相溶，在樹脂組成物的清漆中係以分散狀態存在。此種橡膠粒子一般將橡膠成分的分子量增大至不溶解於有機溶劑或樹脂中的程度，且調製成粒子狀。作為橡膠粒子，可列舉如核殼型橡膠粒子、交聯丙烯酸腈丁二烯橡膠粒子、交聯苯乙烯丁二烯橡膠粒子、丙烯酸橡膠粒子等。核殼型橡膠粒子為粒子具有核層與殼層的橡膠粒子，可列舉如外層的殼層為玻璃狀聚合物、內層的核層為橡膠狀

聚合物而構成的 2 層結構，或外層的殼層是玻璃狀聚合物、中間層為橡膠狀聚合物、核層為玻璃狀聚合物而構成的 3 層結構的核殼型橡膠粒子等。玻璃層為例如甲基丙烯酸甲酯的聚合物等構成，橡膠狀聚合物層為例如丙烯酸丁酯聚合物（丁基橡膠）等構成。作為核殼型橡膠粒子的具體例，可列舉 STAPHYLOID AC3832、AC3816N、（GANZ 化成（股）商品名），METABLEN KW-4426（三菱 RAYON（股）商品名）。作為丙烯腈丁二烯橡膠（NBR）粒子的具體例，可列舉 XER-91（平均粒徑 $0.5\mu\text{m}$ 、JSR（股）製）等。作為苯乙烯丁二烯橡膠（SBR）粒子的具體例，可列舉 XSK-500（平均粒徑 $0.5\mu\text{m}$ 、JSR（股）製）等。作為丙烯酸橡膠粒子的具體例，可列舉 METABLEN W300A（平均粒徑 $0.1\mu\text{m}$ ）、W450A（平均粒徑 $0.5\mu\text{m}$ ）（三菱 RAYON（股）製）。

用於預浸材的片狀纖維基材並無特別限定，可使用例如玻璃布、芳族聚醯胺不織布、液晶聚合物不織布等作為預浸材用基材所常用的片狀纖維基材。用於絕緣基材時的厚度較佳為 $1\sim 200\mu\text{m}$ ，更佳為 $5\sim 175\mu\text{m}$ ，進一步較佳為 $10\sim 150\mu\text{m}$ ，更進一步較佳為 $10\sim 125\mu\text{m}$ ，特佳為 $10\sim 100\mu\text{m}$ 。作為片狀纖維基材的具體例，作為玻璃布，可舉出如旭 Shueberu（股）製的 STYLE 1027MS（經紗密度 75 條/25mm、緯紗密度 75 條/25mm、布重量 $20\text{g}/\text{m}^2$ 、厚度 $19\mu\text{m}$ ）、旭 Shueberu（股）製的 STYLE 1037MS（經紗密度 70 條/25mm、緯紗密度 73 條/25mm、布重量

24 g/m²、厚度 28 μm)、(股)有澤製作所製的 1078 (經紗密度 54 條/25mm、緯紗密度 54 條/25mm、布重量 48 g/m²、厚度 43 μm)、(股)有澤製作所製的 2116 (經紗密度 50 條/25mm、緯紗密度 58 條/25mm、布重量 103.8 g/m²、厚度 94 μm) 等。又, 作為液晶聚合物不織布, 可列舉由(股) KURARAY 製的聚芳酯系液晶聚合物以熔噴方式製造的不織布 VECLS (單位面積重量 6~15 g/m²)、VECTRAN 等。

預浸材的厚度較佳為 20~250 μm 的範圍, 從片狀纖維基材的成本及作為絕緣基材所期望的剛性的觀點而言, 更佳為 20~180 μm, 進一步較佳為 20~150 μm。預浸材的厚度可藉由調整硬化性樹脂組成物的浸滲量而容易地進行控制。此外, 預浸材必需具有可在加壓下無空隙地疊層的流動性, 預浸材中的硬化性樹脂組成物, 較佳其最低熔融黏度為 200~30000 泊 (poise), 更佳為 1000~20000 泊。

又, 本發明方法中, 使用接著層時, 預浸材可使用預先在減壓下經加壓及加熱的預浸材。作為此種預先在減壓下經加壓及加熱的預浸材, 可使用將市售的貼金屬層合板、或者將使用上述預浸材在減壓下進行加壓及加熱而得的貼金屬層合板的金屬層除去得到的預浸材; 或以前述說明的經脫模劑處理的塑膠膜夾持上述預浸材, 在減壓下進行加壓及加熱, 將經脫模處理的塑膠膜剝離而製作的預浸材。

本發明中使用的預浸材的製造方法並無特別限制，但以下方法為適宜。

預浸材可以藉由公知的熱熔融法、溶劑法等來製造。熱熔融法係不將樹脂組成物溶解於有機溶劑，而先塗覆於與樹脂組成物剝離性良好的脫模紙，且將其層合在片狀纖維基材上，或者利用模壓塗佈器直接進行塗佈等來製造預浸材的方法。又，溶劑法係藉由在將樹脂組成物溶解於有機溶劑得到的樹脂組成物清漆中浸漬片狀纖維基材，使樹脂組成物清漆浸滲於片狀纖維基材，其後使之乾燥的方法。此外，還可以將層合在支撐體上的由硬化性樹脂組成物所成的接著膜從片狀補強基材的兩面在加熱、加壓條件下連續地進行熱層合而調製。

作為調製清漆時的有機溶劑，可列舉如丙酮、甲基乙基酮、環己酮等酮類；乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸溶劑、丙二醇單甲基醚乙酸酯、卡必醇乙酸酯等乙酸酯類；溶劑、丁基卡必醇等卡必醇類；甲苯、二甲苯等芳香族烴類；二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺、N-甲基吡咯烷酮等。有機溶劑亦可以組合2種以上使用。

清漆的乾燥條件並無特別限定，在加壓步驟中，硬化性樹脂組成物必需具有流動性（流性）及接著性。因此，在清漆的乾燥時，重要的是儘量不使硬化性樹脂組成物硬化。另一方面，預浸材內殘留過多的有機溶劑時，則成為硬化後發生膨脹的原因。因此，通常進行乾燥以使有機溶劑在硬化性樹脂組成物中的含有比例為通常5重量%以下

，較佳 2 重量%以下。具體的乾燥條件雖然隨硬化性樹脂組成物的硬化性或清漆中的有機溶劑量而不同，但在例如含有 30~60 重量%的有機溶劑的清漆中，通常在 80~180℃下乾燥 3~13 分鐘左右。可藉由簡單的試驗來設定適宜、理想的乾燥條件。

預先在減壓下經加壓及加熱的預浸材，係將使用上述預浸材在減壓下進行加壓及加熱而製作得到的貼金屬層合板的金屬層除去而得的預浸材，或者以上述說明的經脫模劑處理得到的塑膠膜夾持上述預浸材，在減壓下進行加壓及加熱，將經脫模處理的塑膠膜進行剝離而製作。

在減壓下進行加熱及加壓的層合步驟，係可使用一般的真空熱壓機進行。例如，可藉由將經加熱的 SUS 板等金屬板從支撐體層側兩面進行加壓來進行。

加壓條件係將減壓度設定為通常 1×10^{-2} MPa 以下，較佳 1×10^{-3} MPa 以下的減壓下。加熱及加壓可以進行 1 個階段，但從控制樹脂的滲漏的觀點而言，較佳以不同條件進行 2 階段以上。例如，較佳將第 1 階段的加壓在溫度為 70~150℃、壓力為 1~15 kgf/cm² 的範圍，第 2 階段的加壓在溫度為 150~200℃、壓力為 1~40 kgf/cm² 的範圍進行。

< 接著層 >

本發明中使用的接著層中，較佳使用硬化性樹脂組成物。硬化性樹脂組成物只要其硬化物具有充分的硬度與絕

緣性，則無特別限定，例如，使用在環氧樹脂、氰酸酯樹脂、苯酚樹脂、雙馬來醯亞胺-三嗪樹脂、聚醯亞胺樹脂、丙烯酸樹脂、乙烯基苄基樹脂等硬化性樹脂中至少配合了其硬化劑而製得的組成物。作為硬化性樹脂，較佳含有環氧樹脂的組成物，例如，較佳至少含有（a）環氧樹脂、（b）熱塑性樹脂及（c）硬化劑的組成物。亦即，較佳使用與浸滲於前述預浸材的片狀纖維基材中的硬化性樹脂組成物相同的組成物。

本發明中，接著層的厚度較佳為 $50\mu\text{m}$ 以下，更佳為 $20\mu\text{m}$ 以下。厚度大於 $50\mu\text{m}$ 時，則有得到的貼金屬層合板中容易產生熱膨脹率上升或剛性降低等特性降低的傾向。厚度的下限沒有特別限定，但從確保密合性的觀點而言，較佳為 $0.1\mu\text{m}$ 以上。

本發明中，使用接著層時，藉由在附金屬膜之膜的金屬膜層的形成步驟後，在金屬膜層表面形成硬化性樹脂組成物層，該硬化性樹脂組成物層成為接著層。所述形成為接著層的硬化性樹脂組成物層的形成方法可使用公知的方法，例如，調製在有機溶劑中溶解硬化性樹脂組成物得到的樹脂清漆，將該樹脂清漆使用模壓塗佈器等塗佈於附金屬膜之膜的金屬膜層上，進而藉由加熱、或吹熱風等使有機溶劑乾燥而形成硬化性樹脂組成物層。

作為有機溶劑，可列舉如：丙酮、甲基乙基酮、環己酮等酮類；乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸溶纖劑、丙二醇單甲基醚乙酸酯、卡必醇乙酸酯等乙酸酯類；溶纖劑、丁基

卡必醇等卡必醇類；甲苯、二甲苯等芳香族烴類；二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺、N-甲基吡咯烷酮等。有機溶劑亦可組合 2 種以上使用。

乾燥條件並無特別限定，進行乾燥以使有機溶劑在硬化性樹脂組成物層中的含量較佳為 10 重量%以下，更佳為 5 重量%以下。清漆中的有機溶劑量，雖然隨有機溶劑的沸點而有不同，例如，藉由使含有 30~60 重量%的有機溶劑的清漆在 50~150℃ 下乾燥 3~10 分鐘左右，而形成硬化性樹脂組成物層。

此外，接著層也可以藉由在附金屬膜之膜之外，製作在支撐體層上形成硬化性樹脂組成物層得到的接著膜，使此等接著膜與附金屬膜之膜以硬化性樹脂組成物層與金屬膜層相接觸的方式，在加熱條件下進行貼合，並將接著膜的支撐體層剝離的方法來形成。此處的接著膜的支撐體層亦可使用與附金屬膜之膜中的支撐體層相同的支撐體層，此外，硬化性樹脂組成物層可使用前述的硬化性樹脂組成物。

上述附金屬膜之膜與接著膜的貼合係以使附金屬膜之膜的金屬膜層與接著膜的硬化性樹脂組成物層相對的方式，將附金屬膜之膜與接著膜重疊，藉由熱壓、熱輥等進行加熱壓接。加熱溫度較佳為 60~140℃，更佳為 80~120℃。壓接壓力較佳為 $1 \sim 11 \text{ kgf/cm}^2$ ($9.8 \times 10^4 \sim 107.9 \times 10^4 \text{ N/m}^2$) 的範圍，特佳為 $2 \sim 7 \text{ kgf/cm}^2$ ($19.6 \times 10^4 \sim 68.6 \times 10^4 \text{ N/m}^2$) 的範圍。

此外，接著層除了形成於附金屬膜之膜的金屬膜層上之外，還可形成於預浸材表面。此時，例如在將硬化性樹脂組成物溶解於有機溶劑得到的樹脂清漆中，浸漬預浸材，或者將樹脂清漆塗佈於預浸材上，藉由加熱或吹熱風等使有機溶劑乾燥而形成硬化性樹脂組成物層（接著層）即可。有機溶劑及乾燥條件與前述相同。

< 貼金屬層合板前驅物的製造 >

(A) 步驟中，藉由在 2 片附金屬膜之膜之間配置 1 片以上的預浸材，且在減壓下進行加熱和加壓而製作貼金屬層合板。使用 2 片以上的預浸材時，亦可使用不同的預浸材。此時，2 片以上的預浸材可使用硬化性樹脂組成物的組成、片狀纖維基材的材料或厚度等中的一個或全部互不相同的材料，亦可使用相同的預浸材。附金屬膜之膜與預浸材層之間具有接著層時，亦可用以相同的方法製作貼金屬層合板。

此外，從操作性的觀點而言，可使用在附金屬膜之膜的金屬膜層表面貼合有預浸材而製得的附金屬膜的預浸材。此時，將附金屬膜的預浸材 2 片，使預浸材層面相對地進行重疊，或者在 2 片該附金屬膜的預浸材的預浸材層之間配置 1 片以上其它的預浸材進行重疊後，在減壓下進行加熱及加壓，而製造貼金屬層合板。亦即，僅使用 2 片附金屬膜的預浸材時，可以以各附金屬膜的預浸材的預浸材層面相接觸的方式，使其相對地進行重疊後，在減壓下進

行加熱及加壓而進行層合。又導入其它的預浸材層時，可使 2 片附金屬膜的預浸材的預浸材層相對，在該預浸材層之間、將其它的預浸材 1 片以上以附金屬膜的預浸材的預浸材層與該其它的預浸材表面相接觸的方式進行配置、重疊後，在減壓下進行加熱及加壓而進行層合。如上述所說明，插入的預浸材可使用與附金屬膜的預浸材的預浸材層所使用的預浸材同種的材料，亦可使用不同的材料。附金屬膜之膜與預浸材之貼合，可以以附金屬膜之膜的金屬膜層與預浸材相接觸的方式，以熱壓、間歇層合機、輥層合機等加熱壓接而進行。從附金屬膜之膜與預浸材的接著性的觀點考慮，加熱溫度較佳為 60°C 以上。此外溫度過高，則有因支撐體的伸長而在附金屬膜的預浸材上產生皺褶的傾向，因此使用例如聚對苯二甲酸乙二醇酯膜作為支撐體時，較佳為 $60\sim$ 低於 140°C ，更佳為 $80\sim 130^{\circ}\text{C}$ 。壓接的壓力，在間歇層合機的情形，較佳為 $1\sim 11\text{kgf/cm}^2$ ($9.8\times 10^4\sim 107.9\times 10^4\text{N/m}^2$) 的範圍，特佳為 $2\sim 7\text{kgf/cm}^2$ ($19.6\times 10^4\sim 68.6\times 10^4\text{N/m}^2$) 的範圍。壓接時間較佳為 5 秒 \sim 3 分鐘的範圍。輥式層合機的情形，線壓為 $1\sim 15\text{Kgf/cm}$ ，較佳為 $1\sim 10\text{kgf/cm}$ 。壓力過小時，則樹脂組成物的流動性變得不充分，有與金屬膜層的密合性降低的傾向，過大時則由於樹脂的滲出，而有難以維持規定膜厚的傾向。

在減壓下進行加熱及加壓的層合步驟，可使用一般的真空熱壓機進行。例如，可藉由將經加熱的 SUS 板等金

屬板從支撐體層側兩面進行加壓來進行。

加壓條件係將減壓度設定為通常 1×10^{-2} MPa 以下，較佳 1×10^{-3} MPa 以下的減壓下。加熱及加壓可進行 1 階段，但從控制樹脂的滲出的觀點考慮，較佳以不同的條件進行 2 階段以上。較佳以不同的條件進行 2 階段以上。例如，較佳將第 1 階段的加壓在溫度為 $70 \sim 150^\circ\text{C}$ 、壓力為 $1 \sim 15 \text{ kgf/cm}^2$ 的範圍，第 2 階段的加壓在溫度為 $150 \sim 200^\circ\text{C}$ 、壓力為 $1 \sim 40 \text{ kgf/cm}^2$ 的範圍進行。

作為市售的真空熱壓機，可列舉如 MNPC-V-750-5-200（股）名機製作所製）、VH1-1603（北川精機（股）製）等。

使用預先在減壓下進行了加熱及加壓的預浸材時，可在其預浸材表面上層合在金屬膜層上具有接著層的附金屬膜之膜且進行硬化，或在減壓下進行加熱及加壓，由此製作貼金屬層合板。此外，亦可預先於在減壓下在進行了加熱及加壓的預浸材的表面形成接著層，層合附金屬膜之膜且進行加熱，或在減壓下進行加熱及加壓，由此製作貼金屬層合板。

此處的層合係藉由輥或加壓壓接等將膜層合至被黏物表面，其中，較佳藉由真空層合法在減壓下進行層合。此外，層合的方法可為間歇式或者利用輥的連續式。

層合時的加熱溫度較佳為 $60 \sim 140^\circ\text{C}$ ，更佳為 $80 \sim 120^\circ\text{C}$ 。壓接壓力較佳為 $1 \sim 11 \text{ kgf/cm}^2$ ($9.8 \times 10^4 \sim 107.9 \times 10^4 \text{ N/m}^2$) 的範圍，特佳為 $2 \sim 7 \text{ kgf/cm}^2$ (19.6×10^4

~ $68.6 \times 10^4 \text{ N/m}^2$) 的範圍。較佳在空氣壓力為 20mmHg (26.7hPa) 以下的減壓下進行層合。

真空層合可使用市售的真空層合機進行。作為市售的真空層合機，可列舉如 (股) 名機製作所製 間歇式真空加壓層合機 MVLP-500、Nichigo-Morton (股) 製 真空貼膜機 (vacuum applicator)、(股) 日立 Industries 製 輥式乾式塗佈機、日立 AIC (股) 製 真空層合機等。

層合後的硬化條件雖隨硬化性樹脂的種類等而有不同，但較佳硬化溫度為 120~200°C，硬化時間為 15~90 分鐘。從防止所形成的絕緣層表面的皺褶的觀點考慮，較佳從較低的硬化溫度向高硬化溫度階段性地進行硬化，或者一邊上升一邊硬化的方式。

在減壓下進行加熱及加壓時的條件係如上所述。

[(B) 步驟]

(B) 步驟的支撐體層的除去，一般可藉由手動或自動剝離裝置機械性地剝離來進行。使用金屬箔作為支撐體層時，亦可藉由蝕刻除去支撐體層。支撐體層在藉由硬化性樹脂組成物層的硬化處理形成絕緣層後剝離。在硬化處理前剝離支撐體層時，有金屬膜層未被充分轉印的傾向，或者在硬化性樹脂組成物硬化後金屬膜層出現龜裂的傾向。進行後述的 (E) 形成通孔的步驟時，該 (B) 步驟的支撐體層的除去 (脫模層殘留於金屬膜層上時，為支撐體層及脫模層的除去)，可在 (E) 形成通孔的步驟之前或

之後。

[(C) 步驟]

(C) 步驟的金屬膜層的除去，藉由利用溶解形成金屬膜層的金屬的溶液進行蝕刻除去而進行。金屬膜層較佳在經過形成通孔的步驟之後蝕刻除去，更佳在經過形成通孔的步驟、去膠渣步驟之後蝕刻除去。蝕刻可依據所選擇的金屬層而使用公知的蝕刻液，例如若為銅則使用氯化鐵水溶液、過二硫酸鈉與硫酸的水溶液等酸性蝕刻液，MEC (股) 製的 CF-6000、Meltex (股) 製的 E-process-WL 等鹼性蝕刻液。為鎳的情形，可使用以硝酸 / 硫酸為主成分的蝕刻液，作為市售品，可列舉 MEC (股) 製的 NH-1865、Meltex (股) 製的 MELSTRIP N-950 等。金屬膜層上殘留脫模層時，較佳同時除去脫模層與金屬膜層。

該 (C) 步驟之後的絕緣層表面，係可實現算術平均粗糙度 (Ra 值) 為 200nm 以下的、高平滑性的表面。絕緣層表面藉由 (A) 步驟而層合金屬膜層後，藉由 (C) 步驟除去金屬膜層時，絕緣層表面的算術平均粗糙度 (Ra 值) 係受到絕緣層形成時與絕緣層表面相接觸的 (A) 步驟的金屬層表面的粗糙度的影響。藉由壓延、電析等製造的銅箔等金屬箔，表面的平滑性差，如後述比較例 1 所記載，(A) 步驟的金屬膜層為電解銅箔時，除去電解銅箔後的絕緣層表面的 Ra 值超過 1000nm。與此相對，(A) 步驟的金屬膜層藉由選自蒸鍍法、濺鍍法及離子鍍法的 1

種以上的方法形成的金屬膜層的表面平滑性高，本發明中的（C）步驟之後的絕緣層表面，藉由反映金屬膜層表面的高平滑性，從而實現極低的 Ra 值。絕緣層表面的算術平均粗糙度（Ra 值）的上限值，從可由高平滑性形成微細配線的觀點考慮，較佳為 200nm 以下，更佳為 160nm 以下，又更佳為 130nm 以下，進而更佳為 110nm 以下，尤其佳為 90nm 以下，特別較佳為 70nm 以下。另一方面，絕緣層表面的算術平均粗糙度（Ra 值）的下限值，從得到高剝離強度的觀點考慮，較佳為 0.1nm 以上，更佳為 0.5nm 以上，進一步較佳為 1nm 以上。

[（D）步驟]

（D）步驟的藉由無電解鍍敷在絕緣層表面形成金屬膜層的步驟，可藉由公知的方法進行，例如可以界面活性劑等處理絕緣層表面，賦予鈀等鍍敷觸媒後，藉由浸漬於無電解鍍敷液而形成金屬膜。可列舉銅、鎳、金、鈀等，但較佳為銅。又，其厚度較佳為 0.1~5.0 μm 。尤其從充分被覆樹脂表面、成本的觀點考慮，較佳為 0.2~2.5 μm ，更佳為 0.2~1.5 μm 。上述金屬膜層可藉由無電解鍍敷的一種，即直接鍍敷法（direct plating）來形成。

[（E）步驟]

本發明的方法中，可進一步進行（E）形成通孔的步驟。（E）步驟只要可達成目的則沒有特別限制，可藉由

公知的方法形成通孔，或者亦可使用機械鑽頭、或二氧化碳雷射、YAG雷射等雷射。

本發明的方法中，在（A）製作貼金屬層合板前驅物的步驟之後，或在（B）除去支撐體層的步驟之後，或者在（D）藉由無電解鍍敷在絕緣層表面形成金屬膜層的步驟之後，可含有（E）形成通孔的步驟。該（E）形成通孔的步驟在（G）藉由電解鍍敷形成導體層的步驟之前進行。

（E）形成通孔的步驟，在支撐體層為塑膠膜的情形，可從除去支撐體層之前的支撐體層上進行，較佳在（A）製作貼金屬層合板前驅物的步驟之後進行。此外，支撐體層除去後，殘留脫模層時，亦可從脫模層上進行，較佳在（B）除去支撐體層的步驟之後進行。又，為了防止絕緣層表面粗糙化，較佳在（D）藉由無電解鍍敷在絕緣層表面形成金屬膜層的步驟之後進行。其中，在除去金屬膜層後形成通孔的情形，在通孔形成後的去膠渣步驟中進行鹼性高錳酸溶液等氧化劑處理的情形等時，從防止絕緣層表面粗糙化、算術平均粗糙度變大的觀點考慮，更佳在（C）除去金屬膜層的步驟之前進行。從支撐體層上或脫模層上藉由雷射形成通孔時，為了提高雷射加工性，亦可使支撐體層及／或脫模層含有雷射吸收性成分。作為雷射吸收性成分，可列舉金屬化合物粉、碳粉、金屬粉、黑色染料等。雷射能量吸收性成分的配合量，在構成含有該成分的層的所有成分中，較佳為 0.05～40 重量%，更佳為 0.1

~ 20 重量%，進一步較佳為 1~10 重量%。例如，使由水溶性樹脂形成的脫模層中含有該成分時，以含有水溶性樹脂及該成分的整體的含量為 100 重量%，較佳以上述含量進行配合。作為碳粉，可列舉爐黑、槽黑、乙炔黑、熱碳黑、活性蔥碳黑（anthracene black）等的碳黑粉末、石墨粉末、或此等混合物的粉末等。作為金屬化合物粉，可列舉氧化鈦等鈦氧化物類、氧化鎂等鎂氧化物類、氧化鐵等鐵氧化物、氧化鎳等鎳氧化物、二氧化錳、氧化鋅等鋅氧化物、二氧化矽、氧化鋁、稀土類氧化物、氧化鈷等鈷氧化物、氧化錫等錫氧化物、氧化鎢等鎢氧化物、碳化矽、碳化鎢、氮化硼、氮化矽、氮化鈦、氮化鋁、硫酸鋇、稀土類氧硫化物、或此等混合物的粉末等。作為金屬粉，可列舉銀、鋁、鈹、鈷、銅、鐵、鎂、錳、鉬、鎳、鈮、銻、矽、錫、鈦、鈳、鎢、鋅、或此等的合金或混合物的粉末等。作為黑色染料，可列舉偶氮（單偶氮、雙偶氮等）染料、偶氮-次甲基染料、蔥醌系染料喹啉染料、酮亞胺染料、熒光酮染料、硝基染料、咕噸染料、芘染料、喹啉黃染料、胺基酮染料、次甲基染料、芘染料、香豆素染料、紫環酮染料、三苯基染料、三烯丙基甲烷染料、酞菁染料、ink low phenol 染料、吡嗪染料、或此等的混合物等。黑色染料為了提高在水溶性樹脂中的分散性，較佳為溶劑可溶性的黑色染料。此等雷射能量吸收性成分可各自單獨使用，亦可混合不同種類使用。雷射能量吸收性成分，從雷射能量的熱轉換效率、或通用性等的觀點而言，較

佳為碳粉，特佳為碳黑。

[(F) 步驟]

本發明的方法中，可進一步進行 (F) 去膠渣步驟。較佳在形成通孔的步驟之後進行 (F) 去膠渣步驟。所述去膠渣步驟可藉由電漿等的乾法、鹼性高錳酸溶液等氧化劑處理的濕法等公知的方法。去膠渣步驟係主要除去因形成通孔所產生的壁面殘渣的步驟，能夠以進行壁面粗糙化的目的進行。尤其，以氧化劑的去膠渣，在除去殘渣的同時，通孔壁面被氧化劑粗糙化，在可提高鍍敷密合強度方面係較佳。去膠渣步驟在從支撐體層上形成通孔時，可在支撐體層的剝離前或剝離後進行。其中，較佳在支撐體層的剝離後（脫模層殘留時，進一步地在脫模層除去後）進行。此外如上所述，為了防止絕緣層表面被粗糙化，去膠渣步驟更佳在 (C) 除去金屬膜層的步驟之前進行。藉由氧化劑的去膠渣步驟，較佳依次進行利用膨潤液的膨潤處理、藉由氧化劑的粗糙化處理及利用中和液的中和處理。作為膨潤液，沒有特別限制，可列舉鹼性溶液、界面活性劑溶液等，較佳為鹼性溶液，作為該鹼性溶液，更佳氫氧化鈉溶液、氫氧化鉀溶液。作為市售的膨潤液，可列舉如 ATOTECH JAPAN (股) 製的 Swelling Dip Securiganth P、Swelling Dip Securiganth SBU 等。利用膨潤液的膨潤處理沒有特別限制，但具體地，可用 30~90℃ 的膨潤液進行 1 分鐘~15 分鐘。從操作性、樹脂不過度膨潤的觀

點考慮，較佳在 40~80℃ 的膨潤液中浸漬 5 秒~10 分鐘的方法。作為氧化劑，並無特別限制，可列舉如在氫氧化鈉的水溶液中溶解高錳酸鉀或高錳酸鈉得到的鹼性高錳酸溶液。利用鹼性高錳酸溶液等氧化劑的粗糙化處理，較佳在加熱至 60℃~80℃ 的氧化劑溶液中進行 10 分鐘~30 分鐘。此外，鹼性高錳酸溶液中的高錳酸鹽的濃度較佳為 5~10 重量%。作為市售的氧化劑，可列舉如 ATOTECH JAPAN (股) 製的 Concentrate Compact CP、Dosing solution Securiganth P 等鹼性高錳酸溶液。此外，作為中和液，較佳為酸性的水溶液，作為市售品，可列舉 ATOTECH JAPAN (股) 製的 Reduction solution Securiganth P (中和液)。以中和液的處理，可使用將 30~80℃ 的中和液供於利用氧化劑溶液進行了粗糙化處理的處理面 5 分鐘~30 分鐘的方法。從操作性等方面而言，較佳將利用氧化劑溶液進行了粗糙化處理的物件浸漬於 40~70℃ 的中和液中 5 分鐘~20 分鐘的方法。

[(G) 步驟]

本發明的方法中，可進一步進行 (G) 藉由電解鍍敷形成導體層的步驟。該 (G) 步驟較佳在藉由無電解鍍敷在絕緣層表面形成金屬膜層的步驟 ((D) 步驟) 之後，利用該金屬膜層，藉由電解鍍敷形成導體層。藉由進行該 (G) 步驟，可以製作電路基板。導體層形成可藉由半添加法 (semiadditive process) 等公知的方法來進行。例如

，形成鍍敷抗蝕劑，以在（D）步驟中形成的金屬膜層作為鍍敷種子層，藉由電解鍍敷形成導體層。藉由電解鍍敷的導體層（電解鍍敷層）較佳為銅，其厚度雖取決於所期望的電路基板的設計，但較佳為 $3 \sim 35 \mu\text{m}$ ，更佳為 $5 \sim 30 \mu\text{m}$ 。電解鍍敷後，將鍍敷抗蝕劑用鹼性水溶液等鍍敷抗蝕劑剝離液除去後，進行鍍敷種子層的除去，而形成配線圖型。鍍敷種子層的除去方法可以與（C）步驟的金屬膜層的除去相同的方法來進行。

（G）藉由電解鍍敷形成導體層的步驟，較佳在（E）形成通孔的步驟之後進行，更佳在（E）形成通孔的步驟之後、（F）去膠渣步驟之後進行。

此外，預浸材的厚度小時，可以在通孔形成後，在藉由電解鍍敷形成導體層的步驟同時，藉由鍍敷來填充通孔的內部。此係稱作通孔填充鍍敷，由此具有縮短電路基板製造步驟的優點。從進行通孔填充鍍敷的觀點考慮，用於預浸材的片狀纖維基材的厚度較佳為 $200 \mu\text{m}$ 以下，更佳為 $175 \mu\text{m}$ 以下，又更佳為 $150 \mu\text{m}$ 以下，進而更佳為 $125 \mu\text{m}$ 以下，尤其佳為 $100 \mu\text{m}$ 以下。此外，從操作性的觀點考慮，較佳為 $1 \mu\text{m}$ 以上，更佳為 $5 \mu\text{m}$ 以上，進一步較佳為 $10 \mu\text{m}$ 以上。

〔（H）步驟〕

本發明的方法中，可進一步進行（H）除去脫模層的步驟。支撐體層與金屬膜層間存在脫模層，除去支撐體層

後，脫模層殘留於金屬膜層上時，較佳在（B）除去支撐體層的步驟之後，進行（H）除去脫模層的步驟。又，（E）形成通孔的步驟可在（H）步驟之前或在（H）步驟之後進行。脫模層的除去（（H）步驟），例如，若為金屬脫模層，則可藉由溶解金屬的蝕刻液來除去，若為水溶性高分子脫模層，則可藉由水溶液來除去。

作為脫模層，採用選自水溶性纖維素樹脂、水溶性丙烯酸樹脂及水溶性聚酯樹脂的 1 種以上的水溶性高分子作為脫模層時，在作為被黏物的硬化性樹脂組成物的硬化後，在支撐體層-脫模層間支撐體層的剝離成為可能，其後，殘留於金屬膜層上的脫模層可以水溶液簡便地除去。作為用於溶解除去該脫模層的水溶液，可較佳舉出碳酸鈉、碳酸氫鈉、氫氧化鈉、氫氧化鉀等以 0.5~10 重量%的濃度溶解在水中得到的鹼性水溶液等。在電路基板等的製造上沒有問題的範圍內，可在水溶液中含有甲醇、乙醇、異丙醇等醇。溶解除去的方法沒有特別限定，可列舉如在將支撐體層剝離後，在水溶液中將基板浸水而溶解除去的方法；以噴霧狀或霧狀噴水溶液而溶解除去的方法等。水溶液的溫度較佳為室溫~80℃，浸水、噴霧等利用水溶液的處理時間較佳進行 10 秒~10 分鐘。作為鹼性水溶液，亦可使用多層印刷電路板製造中使用的、鹼性顯影機的鹼型顯影液（例如，0.5~2 重量%的碳酸鈉水溶液、25℃~40℃）、乾膜剝離機的剝離液（例如，1~5 重量%的氫氧化鈉水溶液、40~60℃）、去膠渣步驟中使用的膨潤液（例

如，含有碳酸鈉、氫氧化鈉等的鹼性水溶液、60~80℃）等。

由後述實施例可知，依據本發明方法可在算術平均粗糙度（Ra 值）為 200nm 以下的極平滑的絕緣層表面形成剝離強度優異的導體層。

【實施方式】

[實施例]

以下，例示實施例對本發明更具體地進行說明，但本發明不受以下實施例的任何限定。以下記載中的「份」意指「重量份」。

（實施例 1）

< 附金屬膜之膜的製作 >

在甲基乙基酮（以下簡稱為「MEK」）與環己酮的質量比為 1：1 的混合溶劑中，在 60℃ 下溶解羥基丙基甲基纖維素鄰苯二甲酸酯（信越化學工業（股）製「HP-55」）使得固體成分為 10%，得到羥基丙基甲基纖維素鄰苯二甲酸酯溶液。之後，將上述溶液用模壓塗佈器塗佈於厚 38 μ m 的聚對苯二甲酸乙二醇酯（以下，有時簡稱為「PET」）膜上、用熱風乾燥爐以 3℃/秒的升溫速度從室溫升溫至 140℃，由此除去溶劑，形成約 1 μ m 的羥基丙基甲基纖維素鄰苯二甲酸酯層（脫模層）。接著，在所述羥基丙基甲基纖維素鄰苯二甲酸酯層上藉由蒸鍍形成銅層約

1000nm，製作附金屬膜之膜。

< 預浸材的製作 >

將液狀雙酚 A 型環氧樹脂（環氧當量 180、Japan Epoxy Resin（股）製「EPIKOTE 828EL」）28 份、萘型 4 官能環氧樹脂（環氧當量 163、大日本油墨化學工業（股）製「HP4700」）28 份、與苯氧基樹脂（Japan Epoxy Resin（股）製「YX6954BH30」）20 份一邊攪拌一邊加熱溶解在 MEK15 份與環己酮 15 份的混合溶劑中。向其中混合含有三嗪的苯酚酚醛清漆樹脂（（羥基當量 125、DIC（股）製「LA7054」）27 份、萘酚系硬化劑（羥基當量 215、東都化成（股）製「SN-485」）的固體成分為 50%的 MEK 溶液 27 份、硬化觸媒（四國化成工業（股）製、「2E4MZ」）0.1 份、球形二氧化矽（平均粒徑 $0.5\mu\text{m}$ 、（股）Admatechs 製「SOC2」）70 份、聚乙烯丁醛樹脂（積水化學工業（股）製「KS-1」）溶解於乙醇與甲苯的質量比為 1：1 的混合溶劑中得到的固體成分為 15%的溶液 30 份，以高速旋轉混合機均勻地分散，製作硬化性樹脂組成物的清漆。將該清漆浸滲於（股）有澤製作所製 2116 玻璃布（厚 $94\mu\text{m}$ ），於立式乾燥爐以 140°C 下乾燥 5 分鐘而製作預浸材。預浸材的殘留溶劑量在不合玻璃布的硬化性樹脂組成物中為 1~0.1wt%，預浸材的厚度為 $120\mu\text{m}$ 。

< 貼金屬層合板前驅物的製作 >

將上述製作得到的附金屬膜之膜及預浸材分別以裁斷機裁斷為 340mm×500mm 的大小。其後，在 2 片附金屬膜之膜之間設置 2 片預浸材，藉由（股）名機製作所製真空加壓機（MNPC-V-750-750-5-200），在減壓度為 1×10^{-3} MPa、壓力為 10 kgf/cm^2 、升溫速度 $3^\circ\text{C}/\text{分}$ 的條件下，從室溫上升至 130°C ，保持 30 分鐘後，使壓力為 30 kgf/cm^2 ，以升溫速度 $3^\circ\text{C}/\text{分鐘}$ 升溫至 190°C ，保持 90 分鐘，由此製作貼金屬層合板前驅物。

< 支撐體層及脫模層的除去 >

將作為支撐體層的 PET 膜剝離後，將作為脫模層的羥基丙基甲基纖維素鄰苯二甲酸酯層用 1 重量%碳酸鈉水溶液溶解除去。

< 藉由蝕刻除去金屬膜層 >

將除去支撐體層及脫模層後的基板（貼金屬層合板前驅物）在氯化鐵水溶液中、在 25°C 下浸漬 2 分鐘，將絕緣層上的銅膜層蝕刻除去，之後，進行水洗、乾燥。目視確認絕緣層上不存在銅膜層。

< 導體層形成 >

在蝕刻除去上述銅膜層得到的絕緣層上進行無電解銅鍍敷（使用以下詳述的 ATOTECH JAPAN（股）製的藥液

的無電解銅鍍敷製程)，製作貼金屬層合板。無電解銅鍍敷的膜厚為 $1\mu\text{m}$ 。其後，進行電解銅鍍敷，形成共計 $30\mu\text{m}$ 厚的導體層（銅層），製得電路基板。

< 使用 ATOTECH JAPAN (股) 製藥液的無電解銅鍍敷製程 >

1. 鹼洗 (樹脂表面的洗滌與電荷調整)

商品名：Cleaning cleaner Securiganth 902

條件： 60°C 下，5 分鐘

2. 軟蝕刻 (通孔底、導體的銅的洗滌)

硫酸酸性過二硫酸鈉水溶液

條件： 30°C 下，1 分鐘

3. 預浸 (爲了在下一步驟中賦予 Pd 而調節表面電荷)

商品名：Pre. Dip Neoganth B

條件：室溫下，1 分鐘

4. 活化劑 (向樹脂表面賦予 Pd)

商品名：Activator Neoganth 834

條件： 35°C 下，5 分鐘

5. 還原 (對樹脂所帶有的 Pd 進行還原)

商品名：Reducer Neoganth WA

: Reducer Acceralator 810 mod. 的混合液

條件： 30°C 下，5 分鐘

6. 無電解銅鍍敷 (使 Cu 在樹脂表面 (Pd 表面) 析出)

商品名：Basic Solution Printganth MSK-DK

: Copper solution Printganth MSK

: Stabilizer Printganth MSK-DK

: Reducer Cu 的混合液

條件：35℃ 下，20 分鐘

(實施例 2)

除了使用附金屬膜的預浸材代替附金屬膜之膜之外，以與實施例 1 相同的方法製作電路基板。以下示出附金屬膜的預浸材的製作方法及電路基板的製作方法。

< 預浸材的製作 >

製作與實施例 1 相同的硬化性樹脂組成物的清漆。將該清漆浸滲於 (股) 有澤製作所製 2116 玻璃布 (厚度 94 μm) 中，於立式乾燥爐以 140℃ 乾燥 5 分鐘，然後對預浸材的一面以厚度 15 μm 的聚丙烯膜，另一面用厚度 12 μm 的聚乙烯膜，連續地進行層合，卷取為卷狀。預浸材層的殘留溶劑量在不包含玻璃布的硬化性樹脂組成物中為 1~0.1wt%，預浸材層的厚度為 120 μm 。

< 附金屬膜的預浸材的製作 >

使用輥式層合機，一邊剝離上述卷狀預浸材的聚乙烯膜，一邊以與實施例 1 中使用的附金屬膜之膜相同的附金屬膜之膜的金屬膜層面與預浸材相接觸的方式，在輥溫度 100℃、線壓 5kg/cm、層合速度 6m/分鐘的條件下進行貼

合，卷取為卷狀，製得附金屬膜的預浸材。

< 貼金屬層合板及電路基板的製作 >

將卷狀的附金屬膜的預浸材以裁斷機裁斷為 340mm×500mm 的大小。附金屬膜的預浸材中未見皺褶或翹曲。剝離前述裁斷了的附金屬膜的預浸材 2 片的聚丙烯膜，使預浸材層面相對、進行重合後，藉由（股）名機製作所製真空加壓機（MNPC-V-750-750-5-200），在減壓度為 1×10^{-3} MPa、壓力為 10 kgf/cm^2 、升溫速度 $3^\circ\text{C}/\text{分鐘}$ 的條件下，從室溫上升至 130°C ，保持 30 分鐘後，使壓力為 30 kgf/cm^2 ，在升溫速度 $3^\circ\text{C}/\text{分鐘}$ 的條件下，升溫至 190°C ，保持 90 分鐘，由此製作貼金屬層合板前驅物。其後，以與實施例 1 相同的方法製作貼金屬層合板及電路基板。

（實施例 3）

< 接著層用清漆的調製 >

將液狀雙酚 A 型環氧樹脂（環氧當量 180、Japan Epoxy Resin（股）製「EPIKOTE 828EL」）28 份、萘型 4 官能環氧樹脂（環氧當量 163、大日本油墨化學工業（股）製「HP4700」）28 份、與苯氧基樹脂（Japan Epoxy Resin（股）製「YX6954BH30」）20 份一邊攪拌一邊加熱溶解在 MEK25 份與環己酮 25 份的混合溶劑中。向其中混合含有三嗪的苯酚酚醛清漆樹脂（羥基當量 125、DIC

(股)製「LA7054」) 27份、萘酚系硬化劑(羥基當量 215、東都化成(股)製「SN-485」)固體成分為 50%的 MEK 溶液 27份、硬化觸媒(四國化成工業(股)製、「2E4MZ」) 0.1份、球形二氧化矽(平均粒徑 $0.5\mu\text{m}$ 、(股) Admatechs 製「SOC2」) 70份、聚乙烯丁醛樹脂(積水化學工業(股)製「KS-1」)溶解於乙醇與甲苯的質量比為 1:1 的混合溶劑中得到的固體成分為 15%的溶液 30份，以高速旋轉混合機均勻地分散，製作硬化性樹脂組成物的清漆。

< 在附金屬膜之膜上形成接著層 >

將上述清漆藉由模壓塗佈機塗佈於與實施例 1 相同地製作得到的附金屬膜之膜的金屬膜層上，且使用熱風乾燥爐除去溶劑，形成硬化性樹脂組成物層的厚度為 $10\mu\text{m}$ 的接著層。

< 預浸材的製作 >

將甲酚酚醛清漆環氧樹脂(環氧當量 215、DIC(股)製「N-680」)的固體成分為 75%的 MEK 溶液 30份、甲酚酚醛清漆樹脂(羥基當量 119、DIC(股)製「KA-1165」)的 60%的 MEK 溶液 16.5份、硬化觸媒(四國化成工業(股)製、「2E4MZ」) 0.05份、氫氧化鋁(平均粒徑 $3.0\mu\text{m}$ 、(巴工業(股)製「UFE-20」) 30份、與 MEK 40份進行混合，以高速旋轉混合機均勻地分散，製

作硬化性樹脂組成物的清漆。將該清漆浸滲於（股）有澤製作所製 2116 玻璃布（厚度 $94\mu\text{m}$ ）中，於立式乾燥爐以 140°C 乾燥 5 分鐘，製作預浸材。預浸材的殘留溶劑量在不含玻璃布的硬化性樹脂組成物中為 $53\sim 54\text{wt}\%$ ，預浸材的厚度為約 $120\mu\text{m}$ 。

< 貼金屬層合板及電路基板的製作 >

將設置了上述接著層的附金屬膜之膜及預浸材以裁斷機裁斷為 $340\text{mm}\times 500\text{mm}$ 的大小。其後，在 2 片附金屬膜之膜之間設置 2 片預浸材，藉由（股）名機製作所製真空加壓機（MNPC-V-750-750-5-200），在減壓度為 $1\times 10^{-3}\text{MPa}$ 、壓力為 $10\text{kgf}/\text{cm}^2$ 、升溫速度 $3^\circ\text{C}/\text{分鐘}$ 的條件下，從室溫上升至 130°C ，保持 30 分鐘後，使壓力為 $30\text{kgf}/\text{cm}^2$ ，在升溫速度 $3^\circ\text{C}/\text{分鐘}$ 的條件下，升溫至 190°C ，保持 90 分鐘，由此製作貼金屬層合板前驅物。之後，以與實施例 1 相同的方法製作貼金屬層合板及電路基板。

（實施例 4）

在預浸材的製作中，除了使用下述清漆之外，與實施例 1 相同地製作貼金屬層合板及電路基板。

< 預浸材用清漆的調製 >

將液狀雙酚 A 型環氧樹脂（環氧當量 180、Japan Epoxy Resin（股）製「jER828EL」）30 份、與聯苯型環

氧樹脂（環氧當量 291、日本化藥（股）製「NC3000H」）30份一邊攪拌一邊加熱溶解在 MEK15份與環己酮 15份的混合溶劑中。向其中混合活性酯化合物（DIC（股）製「EXB9460-65T」、活性酯當量 223、固體成分為 65%的甲苯溶液）80份、硬化促進劑（廣榮化學工業（股）製、「4-二甲基胺基吡啶」）0.5份、球形二氧化矽（平均粒徑 $0.5\mu\text{m}$ 、經氨基矽烷處理的「SOC2」（股）Admatechs 製）120份、苯氧基樹脂（Japan Epoxy Resin（股）製「YL7213BH30」）40份，以高速旋轉混合機均勻地分散，製作樹脂清漆。

（實施例 5）

使用實施例 3 中製作得到的設置了接著層的附金屬膜之膜與預浸材，如下所述地製作貼金屬層合板及電路基板。

在 2 片電解銅箔（（股）日鑛 Materials 製「JTC 箔」、 $18\mu\text{m}$ ）中，配置實施例 3 中製作得到的預浸材 2 片，藉由（股）名機製作所製真空加壓機（MNPC-V-750-750-5-200），在減壓度為 $1 \times 10^{-3}\text{MPa}$ 、壓力為 10kgf/cm^2 、升溫速度 $3^\circ\text{C}/\text{分}$ 的條件下，從室溫上升至 130°C ，保持 30 分後，使壓力為 30kgf/cm^2 ，在升溫速度為 $3^\circ\text{C}/\text{分}$ 的條件下升溫至 190°C ，保持 90 分鐘。其後，在氯化鐵水溶液中、在 25°C 下浸漬 35 分鐘，除去金屬膜層（銅層），水洗後，在 130°C 下乾燥 30 分鐘，製成僅預浸材層的狀

態。

其後，將實施例 3 中製作得到的設置了接著層的附金屬膜之膜，使用間歇式真空加壓層合機 MVLP-500（（股）名機製作所製、商品名），層合於疊層板的兩面。層合係藉由進行 30 秒鐘減壓，使氣壓為 13hPa 以下，其後在 100℃、壓力 0.74MPa 的條件下進行 30 秒鐘加壓。層合後，在烘箱中在 180℃ 進行 30 分鐘的硬化，製作貼金屬層合板前驅物。之後，以與實施例 1 相同的方法製作貼金屬層合板及電路基板。

（實施例 6）

與實施例 1 同樣地製作貼金屬層合板前驅物，且除去支撐體層。

相對於上述除去了支撐體層得到的基板（貼金屬層合板前驅物），進行鑽頭加工，形成穴徑為 0.105 μ m 的通孔。鑽頭加工使用日立 Via Mechanics 製、「ND-1V212」來進行。其後，與實施例 1 同樣地除去脫模層，進行下述之去膠渣處理後，與實施例 1 同樣地進行金屬膜層的除去、無電解銅鍍敷及電解銅鍍敷，製得電路基板。在通孔壁面也良好地進行了銅鍍敷。

< 去膠渣處理 >

在作為膨潤液的 ATOTECH JAPAN（股）的 Swelling Dip・Securiganth P 中在 80℃ 下浸漬 5 分鐘，接著，在作

為粗糙化液的 ATOTECH JAPAN (股) 的 Concentrate · Compact P (KMnO_4 : 60g/L、NaOH : 40g/L 的水溶液) 中，在 80 °C 下浸漬 10 分鐘，最後在作為中和液的 ATOTECH JAPAN (股) 的 Reduction Solution · Securiganth P 中在 40 °C 下浸漬 5 分鐘。其後，進行水洗、乾燥。

(實施例 7)

除了貼金屬層合板前驅物的玻璃布使用 (股) 有澤製作所製 1037 玻璃布 (厚 28 μm) 之外，與實施例 1 同樣地製作貼金屬層合板前驅物，且除去支撐體層。

相對於上述除去了支撐體層得到的基板 (貼金屬層合板前驅物)，與實施例 6 相同地形成通孔，進行去膠渣處理。其後，與實施例 1 同樣地進行金屬膜層的除去、無電解銅鍍敷及電解銅鍍敷，製得電路基板。將該電路基板的剖面圖，使用 (股) 日立 HI-TECHNOLOGY 製、S-4800，在倍率 350 倍下觀察得到的 SEM 照片示於圖 1。藉此，可知進行電解銅鍍敷時，在通孔內部進行了通孔填充鍍敷。

(實施例 8)

製作與實施例 1 相同的預浸材，進行真空加壓、金屬膜層的除去，之後層合無電解銅鍍敷層。之後，將表面以 5% 硫酸水溶液處理 30 秒，將 Nichigo-Morton (股) 製的

厚 $20\mu\text{m}$ 的乾膜「ALPHO 20A263」以真空層合機層合於無電解銅鍍敷層上。層合係使用間歇式真空加壓層合機 MVLP-500（（股）名機製作所製商品名），在壓力 0.1MPa 、溫度 70°C 的條件下進行 30 秒鐘減壓，使氣壓為 13hPa 以下後，進行 20 秒鐘加壓。其後，在作為乾膜的保護層的 PET 膜上設置 L（線）/S（間隔）= $8/8\sim 20/20$ 的圖型的玻璃掩膜，以 UV-Lump，以 $150\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的 UV 進行曝光。用 30°C 的 1%碳酸鈉水溶液以 0.15MPa 的噴霧處理 30 秒鐘。其後，進行水洗、進行顯影。對進行了顯影的基板進行電解銅鍍敷，形成導體層，將 50°C 的 3%NaOH 溶液以 0.2MPa 的噴霧處理，進行乾膜的剝離。之後，於（股）荏原電產製的 SAC 製程除去剩餘的金屬膜層，進行配線形成，製得電路板。

（比較例 1）

除了代替附金屬膜之膜，而使用電解銅箔（（股）日鏡 Materials 製「JTC 箔」、 $18\mu\text{m}$ ）之外，以與實施例 1 相同的方法製作電路基板。

（比較例 2）

在實施例 1 中製作得到的金屬膜層除去前的硬化了的預浸材的金屬膜層上，進一步地層合無電解銅鍍敷層 $0.7\mu\text{m}$ 。之後以與實施例 8 相同的方法，進行配線形成，製得電路基板。

對於實施例 1~8 及比較例 1~2 中製作得到的電路基板，進行以下的測定及評價。結果示於表 1、表 2。

< 導體層的剝離強度的測定 >

導體層的剝離強度以 JIS C6481 為基準進行。將上述實施例及比較例中得到的電路基板切成 150×30mm 的小片。在小片的銅箔部分上，以切割機導入寬 10mm、長 100mm 的切口，將銅箔的一端剝離，用夾具夾住，使用 Instron 萬能試驗機，測定在室溫中以 50mm/分鐘的速度在垂直方向上剝離 35mm 時的負荷，作為剝離強度。使導體層的厚度為約 30 μ m。

< 絕緣層表面的算術平均粗糙度 (Ra 值) 的測定 >

將製作的電路基板上的銅鍍敷層及金屬膜層 (銅層) 以銅蝕刻液除去，使用非接觸式表面粗糙度計 (Veeco Instruments 製 WYKO NT3300)，藉由 VSI 接觸模式、50 倍透鏡，使測定範圍為 121 μ m×92 μ m，求出絕緣層表面的 Ra 值 (算術平均粗糙度)。Ra 值係隨機設定 5 處測定範圍，採用 5 處測定值的平均值。

< 形成微細配線的評價 >

使用 L (線) / S (間隔) 為 8 μ m/8 μ m、10 μ m/10 μ m、12 μ m/12 μ m、15 μ m/15 μ m、20 μ m/20 μ m 的各圖型的玻璃掩膜形成配線，使用 (股) 日立 HI-TECHNOLOGY 製、S-

4800，在倍率 10000 倍下觀察配線底切（undercut）。

「○」表示底切少，可良好地形成配線，「×」表示發生配線的剝離。

[表 1]

	實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6	實施例 7	實施例 8	比較例 1	比較例 2
Ra (nm)	60	60	60	130	60	60	50	60	1000 以上	50
剝離強度 (kgf)	0.70	0.70	0.65	0.89	1.00	0.70	0.79	0.70	1.20	0.80

[表 2]

L (μm) / S (μm)	8 / 8	10 / 10	12 / 12	15 / 15	20 / 20
實施例 8	○	○	○	○	○
比較例 2	×	×	×	○	○

由表 1 可知，本發明的電路基板的製造方法中，可製造在 Ra 值（算術平均粗糙度）小的絕緣層表面具有高剝離強度的導體層的電路基板。另一方面，在由使用電解銅箔得到的貼金屬層合板製作電路基板的比較例 1 中，剝離強度為約 1.20kgf 高的值，但絕緣層表面的 Ra 值（算術平均粗糙度）為 1000nm 以上，為極大的值。

由表 2 可知，本發明的電路基板的製造方法中，可形成 $L/S = 8\mu\text{m}/8\mu\text{m}$ 的微細配線。另一方面，在比較例 2 中，由於未進行（C）除去金屬膜層的步驟，故絕緣層表面

的金屬膜層變厚，在除去不要部分的金屬膜層時，受到配線圖型溶解的影響，不適用於配線微細化。

產業上利用性

依據本發明的方法，可得到在平滑的絕緣層表面形成剝離強度優異的導體層的貼銅的疊合板。該貼銅的疊合板可在溫和的條件下藉由蝕刻除去鍍敷種子層，由於可以抑制配線圖型的溶解，故特別適用於要求形成微細配線的電路基板的製造。

本申請依據於日本申請的日本特願 2009-061445，其內容全部包含在本說明書中。

【圖式簡單說明】

[圖 1]實施例 7 的通孔填充鍍敷的剖面圖。

七、申請專利範圍：

1. 一種貼金屬層合板的製造方法，其包含以下步驟 (A) ~ (D)：

(A) 在支撐體層上藉由選自蒸鍍法、濺鍍法及離子鍍法之 1 種以上方法所形成之具有金屬膜層的 2 片附金屬膜之膜間配置含有環氧樹脂及硬化劑之 1 片以上的預浸材，在減壓下進行加熱及加壓而製作貼金屬層合板前驅物的步驟；

(B) 除去支撐體層的步驟；

(C) 藉由蝕刻除去金屬膜層的步驟；及

(D) 由在金屬層合板前驅物加熱硬化後之前述預浸材所構成之絕緣層之在 (C) 步驟除去金屬膜層的表面藉由無電解鍍敷形成金屬膜層的步驟。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，附金屬膜之膜的金屬膜層為由銅所形成。

3. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，(D) 藉由無電解鍍敷在絕緣層表面形成金屬膜層的步驟中的金屬膜層為由銅所形成。

4. 一種使用貼金屬層合板之電路基板的製造方法，其為在如申請專利範圍第 1~3 項中任一項之貼金屬層合板的製造方法之後，進行 (G) 藉由電解鍍敷形成導體層的步驟。

5. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其在 (A) 製作貼金屬層合板前驅物的步驟之後、或在 (B) 除去支撐體層

的步驟之後、或者在 (D) 藉由無電解鍍敷在絕緣層表面形成金屬膜層的步驟之後，進一步包含 (E) 形成通孔的步驟。

6. 如申請專利範圍第 5 項之方法，其在 (E) 形成通孔的步驟之後，進一步包含 (F) 去膠渣步驟。

7. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中除去金屬膜層的絕緣層表面的算術平均粗糙度 (Ra 值) 為 200nm 以下。

8. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，附金屬膜之膜為於支撐體層上介著脫模層形成金屬膜層者。

9. 如申請專利範圍第 8 項之方法，其中，脫模層為由選自水溶性纖維素樹脂、水溶性聚酯樹脂及水溶性丙烯酸樹脂之 1 種以上的水溶性高分子所形成。

10. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，在 (A) 製作貼金屬層合板前驅物的步驟中，使金屬膜層與預浸材之間存在含有環氧樹脂及硬化劑之接著層，且包含取代 (D) 步驟，(D') 由在金屬層合板前驅物加熱硬化後之前述接著層所構成之絕緣層之在 (C) 步驟除去金屬膜層的表面藉由無電解鍍敷形成金屬膜層的步驟。

11. 如申請專利範圍第 8 項之方法，其中，在 (B) 除去支撐體層的步驟之後，進一步包含 (H) 除去脫模層的步驟。

12. 如申請專利範圍第 8 項之方法，其中，脫模層的層厚為 $0.01\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$ 。

13.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，附金屬膜之膜中的金屬膜層的層厚為 25nm~5000nm。

14.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，支撐體層的層厚為 10 μ m~70 μ m。

15.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，支撐體層為塑膠膜。

16.如申請專利範圍第 4 項之方法，其中，在 (A) 製作貼金屬層合板前驅物的步驟之後、或在 (B) 除去支撐體層的步驟之後、或者在 (D) 藉由無電解鍍敷在絕緣層表面形成金屬膜層的步驟之後，進一步包含 (E) 形成通孔的步驟。

17.如申請專利範圍第 16 項之方法，其中，在 (E) 形成通孔的步驟之後，進一步包含 (F) 去膠渣步驟。

18.如申請專利範圍第 4 項之方法，其中，除去金屬膜層的絕緣層表面的算術平均粗糙度 (Ra 值) 為 200nm 以下。

19.如申請專利範圍第 4 項之方法，其中，附金屬膜之膜為在支撐體層上介著脫模層形成金屬膜層者。

20.如申請專利範圍第 19 項之方法，其中，脫模層為由選自水溶性纖維素樹脂、水溶性聚酯樹脂及水溶性丙烯酸樹脂之 1 種以上的水溶性高分子所形成。

21.如申請專利範圍第 4 項之方法，其中，在 (A) 製作貼金屬層合板前驅物的步驟中，使金屬膜層與預浸材之間存在含有環氧樹脂及硬化劑之接著層，且包含取代

(D) 步驟，(D') 由在金屬層合板前驅物加熱硬化後之前述接著層所構成之絕緣層之在(C)步驟除去金屬膜層的表面藉由無電解鍍敷形成金屬膜層的步驟。

22. 如申請專利範圍第 19 項之方法，其中，在(B)除去支撐體層的步驟之後，進一步包含(H)除去脫模層的步驟。

23. 如申請專利範圍第 19 項之方法，其中，脫模層的層厚為 $0.01\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$ 。

24. 如申請專利範圍第 4 項之方法，其中，附金屬膜之膜中的金屬膜層的層厚為 $25\text{nm} \sim 5000\text{nm}$ 。

25. 如申請專利範圍第 4 項之方法，其中，支撐體層的層厚為 $10\mu\text{m} \sim 70\mu\text{m}$ 。

26. 如申請專利範圍第 4 項之方法，其中，支撐體層為塑膠膜。

圖 1

