



(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 I721236 B

(45)公告日：中華民國 110 (2021) 年 03 月 11 日

(21)申請案號：106145685

(22)申請日：中華民國 106 (2017) 年 12 月 26 日

(51)Int. Cl. :	<i>C09J7/20</i> (2018.01)	<i>C09J171/12</i> (2006.01)
	<i>C08F290/06</i> (2006.01)	<i>C09J11/06</i> (2006.01)
	<i>C09J125/10</i> (2006.01)	<i>B32B7/12</i> (2006.01)
	<i>B32B15/08</i> (2006.01)	<i>H05K1/09</i> (2006.01)
	<i>H05K3/38</i> (2006.01)	<i>H05K3/46</i> (2006.01)

(30)優先權：2017/03/28 日本 2017-063283

(71)申請人：日商京瓷股份有限公司 (日本) KYOCERA CORPORATION (JP)
日本

(72)發明人：內田一路 UCHIDA, KAZUMICHI (JP)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

CN 104041198A

JP 2016-28885A

審查人員：韓薰蘭

申請專利範圍項數：9 項 圖式數：3 共 27 頁

(54)名稱

附接著劑之銅箔、銅箔積層板及配線基板

(57)摘要

本發明提供一種具有低介電常數及低介電損耗正切之配線基板、適於製造其且與銅箔之接著性得到了改善之附接著劑之銅箔、銅箔積層板。本發明係一種附接著劑之銅箔，其係具有銅箔、與設置於該銅箔之單面之接著劑層者，且該銅箔於單面具有經甲基丙烯酸系矽烷、丙烯酸系矽烷或異氰尿酸酯矽烷表面處理而成之粗化面，上述接著劑層包含以存在於主鏈之末端之羥基經乙烯性不飽和化合物改性而成之改性聚苯醚作為主成分之樹脂組合物，且形成於上述粗化面上。

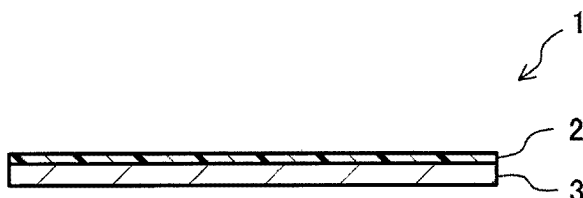
指定代表圖：

符號簡單說明：

1 . . . 附接著劑之銅箔

2 . . . 銅箔

3 . . . 接著劑層



【圖1】



I721236

【發明摘要】

【中文發明名稱】

附接著劑之銅箔、銅箔積層板及配線基板

【中文】

本發明提供一種具有低介電常數及低介電損耗正切之配線基板、適於製造其且與銅箔之接著性得到了改善之附接著劑之銅箔、銅箔積層板。

本發明係一種附接著劑之銅箔，其係具有銅箔、與設置於該銅箔之單面之接著劑層者，且該銅箔於單面具有經甲基丙烯酸系矽烷、丙烯酸系矽烷或異氰尿酸酯矽烷表面處理而成之粗化面，上述接著劑層包含以存在於主鏈之末端之羥基經乙烯性不飽和化合物改性而成之改性聚苯醚作為主成分之樹脂組合物，且形成於上述粗化面上。

【指定代表圖】

圖1

【代表圖之符號簡單說明】

- | | |
|---|---------|
| 1 | 附接著劑之銅箔 |
| 2 | 銅箔 |
| 3 | 接著劑層 |

【發明說明書】

【中文發明名稱】

附接著劑之銅箔、銅箔積層板及配線基板

【技術領域】

本發明係關於一種附接著劑之銅箔、銅箔積層板及配線基板，尤其是關於一種具有低介電常數及低介電損耗正切之配線基板、適於製造其之附接著劑之銅箔及銅箔積層板。

【先前技術】

近年來，伴隨著LSI(Large Scale Integration，大型積體電路)之高速化或高積體化、記憶體之大容量化等發展，各種電子零件之小型化、輕量化、薄型化等亦迅速發展。因此，於材料方面亦要求更優異之耐熱性、尺寸穩定性、電特性等。

先前，關於印刷配線板用樹脂，使用有酚樹脂、環氧樹脂、聚醯亞胺樹脂等熱硬化性樹脂。該等樹脂雖平衡性良好地具有各種性能，但於高頻區域中之介電特性並不充分。

作為解決該問題之新穎材料，聚苯醚受人矚目，且正嘗試應用於銅箔積層板(例如參照專利文獻1)。又，近年來，亦正研究應用對應於電路之微間距化而於銅箔面形成合金層與矽烷偶合劑吸附層而成者(例如參照專利文獻2、3)。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻1]日本專利特開2005-8829號公報

[專利文獻2]日本專利第4178415號公報

[專利文獻3]日本專利特開2003-201585號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

然而，近年來要求於更高頻區域中之介電常數及介電損耗正切之降低。因此，對於聚苯醚，亦要求於此種高頻區域中之介電常數及介電損耗正切之進一步降低。然而，聚苯醚由於有助於接著之極性較高之官能基較少，故而存在銅箔與樹脂硬化層之接著特性降低之傾向，從而對於接著力較高之低介電基板之要求變高。

本發明之目的在於提供一種具有低介電常數及低介電損耗正切之配線基板。又，本發明之目的在於提供一種適於製造此種配線基板且與銅箔之接著性得到了改善之附接著劑之銅箔、銅箔積層板。

[解決問題之技術手段]

本發明之附接著劑之銅箔之特徵在於：其係具有銅箔、與設置於該銅箔之單面之接著劑層者，且上述銅箔於單面具有經甲基丙烯酸系矽烷、丙烯酸系矽烷或異氰尿酸酯矽烷表面處理而成之粗化面，上述接著劑層包含以存在於主鏈之末端之羥基經乙烯性不飽和化合物改性而成之改性聚苯醚作為主成分之樹脂組合物，且形成於上述粗化面上。

本發明之銅箔積層板之特徵在於：其係將預浸體與銅箔進行積層而成者，且上述銅箔於單面具有經甲基丙烯酸系矽烷、丙烯酸系矽烷或異氰尿酸酯矽烷表面處理而成之粗化面，上述預浸體係將以存在於主鏈之末端之羥基經乙烯性不飽和化合物改性而成之改性聚苯醚作為主成分的樹脂組合物含浸於玻璃布中而成，且積層於上述粗化面側而成。

本發明之配線基板之特徵在於：具有銅箔被加工成配線圖案之上述

本發明之銅箔積層板。

[發明之效果]

根據本發明之配線基板，可獲得具有低介電常數及低介電損耗正切，且與銅箔之接著性優異之適於高頻用之配線基板。又，本發明之附接著劑之銅箔及銅箔積層板係適於製造上述配線基板之材料。

【圖式簡單說明】

圖1係表示作為本發明之一實施形態的附接著劑之銅箔之概略構成之剖視圖。

圖2係表示作為本發明之一實施形態的銅箔積層板之概略構成之剖視圖。

圖3係表示作為本發明之一實施形態的多層板之概略構成之剖視圖。

【實施方式】

以下，針對本發明，一面參照一實施形態一面進行說明。

[附接著劑之銅箔]

如圖1所示，本實施形態之附接著劑之銅箔1係具有銅箔2、與設置於該銅箔2之單面之接著劑層3而成。藉由將該附接著劑之銅箔1與樹脂基材(預浸體等)接著，可獲得於樹脂基材表面具有銅箔之積層構件(銅箔積層板等)。該積層構件亦可進行加工而製成內層電路板，進而重疊附接著劑之銅箔1以進行多層化而製成多層板(配線基板等)。以下，針對該附著劑之銅箔中之各構成要素進行說明。

(銅箔)

本實施形態中所使用之銅箔只要為可用作電子零件之電路板等之材料的銅箔，則無特別限定，例如，作為該銅箔，可使用電解銅箔及壓延銅

箔之任一者，其種類等並無限定。進而，該銅箔之表面係單面經粗化處理。此處，本說明書中所謂「粗化處理」，係指於銅箔之表面製作凹凸，例如若為電解銅箔，則可藉由如下方式實施：硬是使與光澤面相反側之表面變得粗糙而獲得銅箔，於其粗糙之表面進而形成較小之凹凸，或於表面平滑之壓延銅箔之單面藉由噴砂處理等公知之方法而形成凹凸面。

又，該銅箔之厚度較佳為 $5\sim 70\ \mu\text{m}$ 之範圍，又，於電解銅箔中，較佳為將銅箔之粗化面之表面粗糙度 R_z 設為銅箔之厚度之 $2\sim 20\%$ 之範圍。進而，該表面粗糙度 R_z 較佳為設為 $0.1\sim 2.0\ \mu\text{m}$ 。此處，表面粗糙度 R_z 係表示JIS B0601：2001中之最大高度。再者，上述粗化面係所謂無光澤面，其相反面成為平滑面(光澤面)。

本實施形態中所使用之銅箔係將上述粗化面側作為接著面者，於附接著劑之銅箔中，設有接著劑層之面與粗化面相同。此處，本說明書中所謂「接著面」，係指銅箔之供貼合於樹脂基材之側之面，且指設有接著劑層之面。本實施形態之附接著劑之銅箔不管電解銅箔及壓延銅箔等種類之不同，均可藉由對接著面側之表面進行粗化處理，並使接著劑層介存於銅箔之該粗化處理面與樹脂基材之間，而獲得銅箔與樹脂基材之充分之接著強度。

即，本實施形態之附接著劑之銅箔即便為所謂低粗化銅箔(低輪廓銅箔)，亦可獲得與樹脂基材之充分之接著強度，因此如先前所述般於藉由蝕刻形成導體圖案時，無需使銅箔表面熔解而可削減蝕刻所需之時間。因此，變得能夠形成蝕刻因數良好之電路。就形成更高精細之電路之觀點而言，銅箔之表面粗糙度 R_z 更佳為 $1.5\ \mu\text{m}$ 以下，進而較佳為 $1.0\ \mu\text{m}$ 以下。

又，於本實施形態中設為如下構成：對銅箔之單面(粗化面側)實施利

用矽烷偶合劑之表面處理而形成矽烷偶合劑層，於該矽烷偶合劑層之表面設置下述之接著劑層。藉由介隔矽烷偶合劑層將接著劑層設置於銅箔之表面，可改善銅箔之表面與接著劑層之潤濕性，提高將該附接著劑之銅箔貼合至樹脂基材時之接著強度，而使貼合密接性變得更良好。並且，藉由使矽烷偶合劑層介存，而與不存在矽烷偶合劑層之情形相比，可使銅箔更牢固地密接於下述之樹脂基材(預浸體)。

於形成矽烷偶合劑層時，較佳為，對於使0.5~10 g/L之矽烷偶合劑溶解於作為溶劑之水中而成者，於室溫等級之溫度下藉由浸漬法、噴淋法、噴霧法等使銅箔之表面與矽烷偶合劑均一地接觸而使矽烷偶合劑均一地吸附於銅箔之表面。矽烷偶合劑係藉由與在銅箔之表面突出之OH基進行縮合鍵結而形成覆膜。

於使用矽烷偶合劑之濃度未達0.5 g/L之溶液之情形時，矽烷偶合劑吸附於銅箔之表面之速度較慢，而不符合一般依商業原則之核算，故而欠佳。又，由於矽烷偶合劑亦不均一地吸附於銅箔之表面，故而欠佳。又，於矽烷偶合劑之濃度超過10 g/L之情形時，尤其是使吸附速度或均一性提高等效果並未進一步提高，就經濟性觀點而言欠佳。

作為矽烷偶合劑，環氧系或胺基系之市售之矽烷偶合劑對於環氧系基材有效果，且被長年使用，但於對應於近年來之高頻化時，無法滿足剝離強度及耐熱性等要求特性之情形增多。因此，於本實施形態中，若使用甲基丙烯酸系矽烷、丙烯酸系矽烷或異氰尿酸酯矽烷作為矽烷偶合劑，則剝離強度及耐熱性變得良好，而高頻特性變得良好。

再者，於本實施形態中亦可設為如下構成：在矽烷偶合劑處理前對銅箔之表面(粗化面)實施防銹處理，其後進行矽烷偶合劑處理，進而於形

成有該防銹處理層與矽烷偶合層之表面設置接著劑層。作為針對銅箔之防銹處理，可列舉：使用鋅、鎳、鈷等之無機防銹處理；使用鉻酸鹽之鉻酸鹽處理；使用苯并三唑、咪唑等有機劑之有機防銹處理等。於本實施形態中，以下於簡稱為「銅箔」之情形時，亦包括實施過防銹處理之銅箔。

(接著劑層)

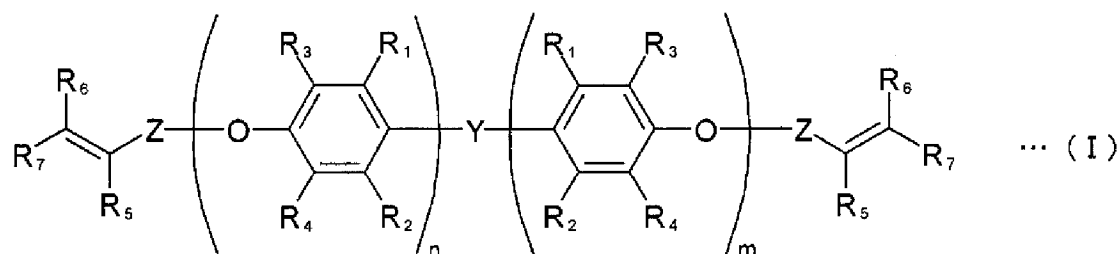
此處所使用之接著劑層係設置於銅箔之單面者，該接著劑層包含以存在於主鏈之末端之羥基經乙烯性不飽和化合物改性而成之改性聚苯醚作為主成分之樹脂組合物。

此處所使用之改性聚苯醚係存在於聚苯醚之主鏈之末端的羥基經乙烯性不飽和化合物改性而成者，且使樹脂組合物之硬化物之介電常數及介電損耗正切降低。

作為該樹脂組合物，更具體而言，較佳為含有(A)存在於主鏈之末端之羥基經乙烯性不飽和化合物改性而成之改性聚苯醚、(B)包含異氰尿酸三烯丙酯及氰尿酸三烯丙酯之至少一種之氰尿酸酯化合物、及(C)有機過氧化物之樹脂組合物。以下，針對各成分具體地進行說明。

本實施形態中所使用之(A)改性聚苯醚例如較佳為包含下述通式(I)所表示之聚苯醚。

[化1]



(其中，通式(I)中， $\text{R}_1 \sim \text{R}_7$ 分別獨立地為氫原子、碳數為1~8個之直鏈或支鏈烷基、碳數為2~8個之直鏈或支鏈烯基、碳數為2~8個之直鏈

或支鏈炔基、或碳數為6~10個之芳基，Y表示氧原子、亞甲基或二甲基亞甲基，Z表示羰基、硫羰基、亞甲基、伸乙基、三亞甲基或四亞甲基，n為1~100之整數，m為1~100之整數，n+m為2~200之整數)。

再者，上述通式(I)中之 $R_1 \sim R_7$ 之含有碳原子之有機基亦可進而具有取代基，作為該取代基，例如可列舉：羧基、醛基、羥基、胺基等。

該 $R_1 \sim R_7$ 較佳為分別獨立地為氫原子、甲基、乙基、或苯基。此處，苯基亦可進而具有取代基。作為該取代基，與上述取代基相同。

關於(A)改性聚苯醚之含量，於將(A)改性聚苯醚、(B)氰尿酸酯化合物、及(C)有機過氧化物之總量設為100質量%時，較佳為29.9~90質量%。藉由設為該含有範圍，可降低使用該樹脂組合物而獲得之硬化物之介電常數及介電損耗正切。又，(A)改性聚苯醚之含量更佳為40~75質量%。

本實施形態中所使用之(B)氰尿酸酯化合物係包含選自異氰尿酸三烯丙酯及氰尿酸三烯丙酯中之一種而成者，且係作為與(A)改性聚苯醚進行交聯之交聯劑發揮作用者。關於(B)氰尿酸酯化合物，可分別單獨地使用異氰尿酸三烯丙酯及氰尿酸三烯丙酯，亦可將該等併用。藉由使用選自異氰尿酸三烯丙酯及氰尿酸三烯丙酯中之至少一種之化合物，可獲得具有優異之介電特性及耐熱性之硬化物。其中，較佳為使用異氰尿酸三烯丙酯。

作為該(B)氰尿酸酯化合物，可使用市售品。例如，作為異氰尿酸三烯丙酯之市售品，可列舉TAICROS(Evonik Degussa公司製造，商品名；異氰尿酸二烯丙酯含量：100~400 ppm)等。又，就抑制耐熱性之降低之觀點而言，作為異氰尿酸三烯丙酯中所含之雜質之異氰尿酸二烯丙酯較佳為500 ppm以下。於氰尿酸三烯丙酯中，此亦相同。

關於(B)氰尿酸酯化合物之含量，於將(A)改性聚苯醚、(B)氰尿酸酯化合物、及(C)有機過氧化物之總量設為100質量%時，較佳為9.9~70質量%。藉由設為該含有範圍，可獲得較高之耐熱性之硬化物。又，(B)氰尿酸酯化合物之含量更佳為20~50質量%。

本實施形態中所使用之(C)有機過氧化物係作為自由基起始劑發揮作用之化合物。該(C)有機過氧化物係為了藉由自由基反應使(A)改性聚苯醚與(B)氰尿酸酯化合物進行聚合而獲得該等之聚合物(交聯物)，使自由基於溫和之條件下產生而促進聚合反應之化合物。

該(C)有機過氧化物只要為作為公知之自由基起始劑發揮功能之有機過氧化物即可，並無特別限定。作為此種有機過氧化物，例如可列舉：過氧化二第三丁基、2,5-二甲基-2,5-二(過氧化第三丁基)己烷、2,5-二甲基-2,5-二(過氧化第三丁基)己炔-3、過氧化第三丁基異丙苯、 α,α' -二-(過氧化第三丁基)二異丙基苯、過氧化苯甲酸第三丁酯等。

作為該(C)有機過氧化物，可使用市售品。作為此類者，例如可列舉：「PERBUTYL D」、「PERHEXA 25B」、「PERHEXYN 25B」、「PERBUTYL C」、「PERBUTYL P」、「PERBUTYL Z」(以上，均為日油股份有限公司製造)等。

再者，(C)有機過氧化物較佳為不具有苯環之結構。藉由不具有苯環，可更高效率地降低介電損耗正切。

關於(C)有機過氧化物之含量，於將(A)改性聚苯醚、(B)氰尿酸酯化合物、及(C)有機過氧化物之總量設為100質量%時，較佳為0.1~7質量%。藉由設為該含有範圍，可獲得較高之耐熱性之硬化物。又，(C)有機過氧化物之含量更佳為0.5~5質量%。

作為本實施形態之樹脂組合物，較佳為調配有上述(A)~(C)各成分，但進而較佳為含有以下所說明之(D)丁二烯-苯乙烯共聚物。

本實施形態中所使用之(D)丁二烯-苯乙烯共聚物係使丁二烯與苯乙烯進行聚合而獲得之共聚物，且係與(A)改性聚苯醚及(B)氰尿酸酯化合物進行反應而形成聚合物(交聯物)之成分。具體而言，係(D)丁二烯-苯乙烯共聚物中所存在之雙鍵、與(A)改性聚苯醚及(B)氰尿酸酯化合物中所存在之雙鍵進行反應而聚合。

該(D)丁二烯-苯乙烯共聚物較佳為使丁二烯與苯乙烯以50/50~90/10之質量比(丁二烯/苯乙烯)進行聚合而成者。於質量比為50/50~90/10之情形時，可提高與銅箔之密接性。再者，該質量比就介電損耗正切等觀點而言，更佳為50/50~80/20，進而較佳為50/50~70/30。

該(D)丁二烯-苯乙烯共聚物之重量平均分子量或數量平均分子量並無特別限定，亦可使用聚合度相對較低(分子量較小)之低聚物。再者，作為該(D)丁二烯-苯乙烯共聚物，通常可使用具有1,000~100,000左右之重量平均分子量者。

關於(D)丁二烯-苯乙烯共聚物之含量，於將(A)改性聚苯醚、(B)氰尿酸酯化合物、(C)有機過氧化物、及(D)丁二烯-苯乙烯共聚物之總量設為100質量%時，較佳為0.5~20質量%。藉由設為該含有範圍，可降低電子零件之介電常數、介電損耗正切，並且提高與銅箔之密接性。(D)丁二烯-苯乙烯共聚物之含量更佳為3~15質量%。

本實施形態中所使用之樹脂組合物亦可視需要且於不違背本發明之主旨之限度內進而包含溶劑。此處，溶劑係作為用以使(A)~(D)各成分溶解或分散之溶劑而使用，例如可列舉甲苯等。

該溶劑於將(A)改性聚苯醚、(B)氰尿酸酯化合物、(C)有機過氧化物、及(D)丁二烯-苯乙烯共聚物之總量設為100質量份時，較佳為70~140質量份，更佳為80~130質量份。

本實施形態中所使用之樹脂組合物亦可進而視需要且於不違背本發明之主旨之限度內包含填充材料、阻燃劑、應力緩和劑等。

作為填充材料，例如可列舉：粉碎二氧化矽、熔融二氧化矽等二氧化矽、碳黑、氧化鈦、鈦酸鋇、玻璃珠、玻璃中空球等，該等可單獨地使用一種，亦可混合兩種以上而使用。作為填充材料，可使用市售品，例如作為二氧化矽，可列舉：甲基丙烯酸系矽烷處理熔融二氧化矽：SFP-130MHM(電氣化學工業股份有限公司製造，商品名)、FUSELEX E-2、Adma Fine SO-C5、PLV-3(均為龍森股份有限公司製造，商品名)等。

填充材料之平均粒徑較佳為10 μm 以下。於10 μm 以下之情形時，可更為提高與銅箔之密接性。

於調配填充材料之情形時，其含有比率於將(A)改性聚苯醚、(B)氰尿酸酯化合物、(C)有機過氧化物、及(D)丁二烯-苯乙烯共聚物之總量設為100質量份時較佳為5~40質量份。藉由設為該含有範圍，樹脂組合物之熔融流動性變得良好，並且與銅箔之密接性變高，而通孔導體之連接可靠性亦變高。填充材料更佳為10質量份以上，進而較佳為15質量份以上，尤佳為20質量份以上。又，二氧化矽更佳為35質量份以下。

作為阻燃劑，可列舉：磷酸三聚氰胺、多磷酸蜜白胺、多磷酸蜜勒胺、焦磷酸三聚氰胺、多磷酸銨、赤磷、芳香族磷酸酯、膦酸酯、次膦酸酯、氧化膦、磷腈、氰尿酸三聚氰胺等。該等阻燃劑可單獨地使用一種，亦可併用兩種以上。其等中，就介電特性、耐燃性、耐熱性、密接性、耐

濕性、耐化學品性、可靠性等觀點而言，較佳為焦磷酸三聚氰胺、多磷酸三聚氰胺、多磷酸蜜白胺、多磷酸銨。

於調配阻燃劑之情形時，其含有比率於將(A)改性聚苯醚、(B)氰尿酸酯化合物、(C)有機過氧化物、及(D)丁二烯-苯乙烯共聚物之總量設為100質量份時較佳為15~45質量份。藉由設為該含有範圍，可幾乎不對硬化物之介電特性、密接性、耐濕性造成影響而更為提高耐燃性、耐熱性。

作為應力緩和劑，可列舉不具有核殼結構之聚矽氧樹脂粒子等。作為此種聚矽氧樹脂粒子，例如可列舉：X-52-875、X-52-854(以上，信越化學工業股份有限公司製造，商品名)、MSP-1500(NIKKO RICA股份有限公司製造，商品名)、MSP-3000(NIKKO RICA股份有限公司製造，商品名)等。該等應力緩和劑可單獨地使用一種，亦可併用兩種以上。

應力緩和劑之平均粒徑較佳為10 μm 以下。於為10 μm 以下之情形時，可更為提高與銅箔之密接性。再者，本說明書中之平均粒徑係使用雷射繞射·散射法測定體積基準之粒度分佈，自所獲得之粒度分佈曲線而求出之50%累計值(50%粒徑)。

於調配應力緩和劑之情形時，其含有比率於將(A)改性聚苯醚、(B)氰尿酸酯化合物、(C)有機過氧化物、及(D)丁二烯-苯乙烯共聚物之總量設為100質量份時較佳為1~10質量份。藉由設為該含有範圍，可更為提高硬化物之與銅箔之密接性及耐吸濕性，亦可更為提高通孔導體之連接可靠性。

本實施形態中所使用之樹脂組合物可進而包含添加劑等。作為該添加劑，例如可列舉：抗氧化劑、熱穩定劑、抗靜電劑、塑化劑、顏料、染料、著色劑等。關於添加劑之具體者，例如可列舉：R-42(堺化學股份有

限公司製造)、IRGANOX1010(BASF公司製造)等。填充劑或添加劑可單獨地使用一種，亦可併用兩種以上。

又，本實施形態中所使用之樹脂組合物可進而包含其他熱塑性樹脂及熱硬化性樹脂之至少一種。作為熱塑性樹脂，例如可列舉：GPPS(通用聚苯乙烯)、HIPS(耐衝擊性聚苯乙烯)等。作為熱硬化性樹脂，例如可列舉：環氧樹脂等。該等樹脂可單獨地使用一種，亦可併用兩種以上。

本實施形態中所使用之樹脂組合物係例如將作為必需成分之(A)~(C)各成分、視需要添加之其他成分進行混合而獲得。作為混合方法，可列舉：使所有成分均一地溶解或分散於溶劑中之溶液混合法、藉由擠出機等進行加熱而進行之熔融摻混法等。

[附接著劑之銅箔之製造方法]

本實施形態之附接著劑之銅箔1可藉由如下方式而製造：於上述銅箔2之接著面(粗化面)塗佈上述樹脂組合物後，使該樹脂組合物乾燥而形成接著劑層3。此時，樹脂組合物可視需要溶解或分散於上述溶劑中而使用。

作為此處所使用之塗佈方法，只要為可將上述樹脂組合物之溶解液或分散液塗佈於銅箔之接著面者，則可無特別限制地使用公知之塗佈方法。作為該塗佈方法，例如可列舉：使用噴霧器、毛刷、棒式塗佈機等之塗佈方法。

[銅箔積層板]

如圖2所示，作為本發明之一實施形態之銅箔積層板10係於預浸體11之兩面設置銅箔2而構成。

(銅箔)

此處所使用之銅箔2可使用與上述附接著劑之銅箔中所說明之銅箔相同者。即，係如下銅箔，其具有粗化面，且具有該粗化面經矽烷偶合劑處理而成之矽烷偶合劑層。該銅箔2係以使粗化面處於預浸體11側之方式被積層，而構成銅箔積層板。

(預浸體)

本實施形態之預浸體11係將以存在於主鏈之末端之羥基經乙烯性不飽和化合物改性而成之改性聚苯醚作為主成分的樹脂組合物含浸於纖維基材中而獲得者。

此處，作為樹脂組合物，可使用與上述附接著劑之銅箔中所說明之樹脂組合物相同者。

又，作為纖維基材，通常只要為可用於預浸體者，則可無特別限制地使用公知之基材(例如玻璃布)，例如作為玻璃布，除包含通常之E玻璃者以外，亦可列舉包含D玻璃、S玻璃、石英玻璃等材質者。

預浸體中基材所占之比率較佳為預浸體整體之20~80質量%。若基材為此種比率，則更容易發揮預浸體之硬化後之尺寸穩定性及強度，進而亦可獲得更優異之介電特性。於本實施形態之預浸體中，可視需要使用矽烷系偶合劑、鈦酸酯系偶合劑等偶合劑。

(預浸體之製造方法)

該預浸體可藉由依據慣例將樹脂組合物含浸並塗敷至基材後，使之乾燥並使樹脂半硬化而製造。

製造本實施形態之預浸體之方法並無特別限定，例如可列舉如下方法：視需要使本實施形態之樹脂組合物均一地溶解或分散於溶劑(例如芳香族系溶劑、丙酮之類之酮系溶劑等)中，塗佈或含浸於基材中後進行乾

燥。又，亦可使樹脂組合物熔融而含浸於基材中。

塗佈方法及含浸方法並無特別限定，例如可列舉：使用噴霧器、毛刷、棒式塗佈機等將樹脂組合物之溶解液或分散液進行塗佈之方法、於樹脂組合物之溶解液或分散液中浸漬基材之方法(dipping)等。塗佈或含浸亦可視需要反覆進行複數次。或者，亦可使用樹脂濃度不同之複數個溶解液或分散液而反覆進行塗佈或含浸。

(銅箔積層板之製造方法)

本實施形態之銅箔積層板10可於上述預浸體11上重疊經上述矽烷偶合處理之銅箔2並進行加熱加壓成形而製造。該銅箔積層板例如可藉由視所需之厚度將預浸體與銅箔重疊複數張並進行加熱加壓成形而獲得。進而，亦可將所獲得之銅箔積層板與其他預浸體組合而製成更厚之積層板。

[配線基板]

其次，針對本實施形態之配線基板進行說明。

本實施形態之配線基板具有絕緣層、與配置於絕緣層之兩面或絕緣層間之導體層，且絕緣層係包含上述樹脂組合物而形成。即，可例示具有如下銅箔積層板而構成者，該銅箔積層板係上述本實施形態之銅箔積層板之銅箔被加工成配線圖案而具有該配線圖案者。

此種配線基板例如可以下述方式進行製造。

首先，於上述銅箔積層板形成電路及通孔導體而製造內層板。其後，在該內層板之表面積層預浸體及銅箔(亦包括附接著劑之銅箔在內)等導電性金屬箔，進行加熱加壓成形而加工成多層板，從而獲得配線基板。對於該多層板，亦可進而積層其他附接著劑之銅箔進行組合而獲得更多層化之高多層板。

於圖3中，作為本實施形態之多層板之一例，表示於已形成電路之內層板21之兩面積層附接著劑之銅箔1而成之多層板20的概略構成剖視圖。

加熱加壓成形係例如使用熱壓機將成形與硬化同時進行。加熱加壓成形較佳為於80~300°C、0.1~50 MPa之加壓下進行1分鐘~10小時，更佳為於150~250°C、0.5~6 MPa之加壓下進行60分鐘~5小時。再者，成形與硬化亦可分開進行。例如，亦可於將半硬化狀態之積層板成形後，藉由熱處理機進行處理而使之完全硬化。

藉由此種方法，可獲得於複數個絕緣層之間配置有導體層之配線基板。進而，亦可於設置於該配線基板之表面之導電性金屬箔上形成電路及通孔而製成多層印刷配線基板。

[實施例]

其次，參照實施例對本實施形態進行具體說明。再者，本實施形態並不限於該等實施例。首先，將本實施例及比較例中所使用之樹脂組合物之原料、製造銅箔之材料示於以下。

<樹脂組合物>

[成分(A)]

(A1)：甲基丙烯酸改性聚苯醚(SABIC公司製造，商品名：SA9000；數量平均分子量Mn 2,000~3,000，於通式(I)中為R₃、R₄、R₅為甲基，R₁、R₂、R₆、R₇為氫原子，Y為二甲基亞甲基，Z為羰基所表示者)

(A2)：甲基丙烯酸改性聚苯醚(SABIC公司製造，商品名：SA6000；數量平均分子量Mn 3,000~5,000，於通式(I)中為R₃、R₄、R₅為甲基，R₁、R₂、R₆、R₇為氫原子，Y為二甲基亞甲基，Z為羰基所表示者)

者)

(A3)：聚苯醚(SABIC公司製造，商品名：SA90，數量平均分子量 Mn 2,000~3,000)

[成分(B)]

(B1)：異氰尿酸三烯丙酯：TAICROS(Evonik股份有限公司製造，商品名；異氰尿酸二烯丙酯量 300 ppm)

[成分(C)]

(C1)： α,α' -二-(過氧化第三丁基)二異丙基苯：PERBUTYL P

[成分(D)]

(D1)：丁二烯-苯乙烯共聚物(CRAY VALLEY製造，商品名：RICON184；質量比(丁二烯/苯乙烯)=72/28)

[其他]

(二氧化矽)：SFP-130MC(電氣化學工業股份有限公司製造，商品名；平均粒徑 0.5 μm)

<銅箔>

[銅箔]

(銅箔1)：FV0-WS(古河電氣工業股份有限公司製造，商品名；厚度 18 μm ，表面粗糙度Rz(粗化面側) 1.1 μm)

(銅箔2)：FZ0-WS(古河電氣工業股份有限公司製造，商品名；厚度 18 μm ，表面粗糙度Rz(粗化面側) 0.8 μm)

[矽烷偶合劑]

(甲基丙烯酸系)：3-甲基丙烯醯氧基丙基甲基二甲氧基矽烷

(丙烯酸系)：3-丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷

(異氰尿酸酯)：三-(三甲氧基矽烷基丙基)異氰尿酸酯

(環氧系)：2-(3,4-環氧環己基)乙基三甲氧基矽烷

(胺系)：N-苯基-3-胺基丙基三甲氧基矽烷

(乙烯系)：乙烯基三甲氧基矽烷

(實施例1~10、比較例1~6)

如表1~2所示，使特定之矽烷偶合劑溶解於水中至2.0 g/L而獲得水溶液。將該水溶液以浸漬方式並以變得均一之方式塗佈至經鉻酸鹽處理之厚度18 μm 之電解銅箔(銅箔1或銅箔2)之粗化面。其後，於100 $^{\circ}\text{C}$ 下乾燥4分鐘，而獲得矽烷偶合處理銅箔。

其次，以成為表1~2所示之比率之方式混合各原料，將該等於室溫(25 $^{\circ}\text{C}$)下進行攪拌而獲得樹脂組合物。其次，使所獲得之樹脂組合物溶解於甲苯中而獲得樹脂清漆。將該樹脂清漆塗佈至矽烷偶合處理銅箔之粗化面。其後，使塗佈有清漆之銅箔於110 $^{\circ}\text{C}$ 下乾燥4分鐘，而獲得具有厚度3 μm 之樹脂層(接著劑層)的附接著劑之銅箔。

將該附接著劑之銅箔重疊於預浸體(KYOCERA製造，商品名：TLP-596MN，厚度100 μm)之上下。其後，於3 MPa之加壓下以195 $^{\circ}\text{C}$ 進行100分鐘之加熱，使附接著劑之銅箔及預浸體中之樹脂硬化，而獲得具有0.14 mm厚度之銅箔積層板。

(實施例11~14、比較例7~9)

如表3所示，使特定之矽烷偶合劑溶解於水中至2.0 g/L而獲得水溶液。將該水溶液以浸漬方式並以變得均一之方式塗佈至經鉻酸鹽處理之厚度18 μm 之電解銅箔(銅箔1)之粗化面。其後，於100 $^{\circ}\text{C}$ 下乾燥4分鐘，而獲得矽烷偶合處理銅箔。

其次，以成為表3所示之比率之方式將各原料進行混合，並將該等於室溫(25℃)下進行攪拌而獲得樹脂組合物。繼而，使所獲得之樹脂組合物溶解於甲苯中而獲得樹脂清漆。於該樹脂清漆中浸漬厚度100 μm之玻璃纖維布(旭化成股份有限公司製造，商品名：# 2116)，而使樹脂清漆含浸至玻璃纖維布中。其後，使含浸有該樹脂清漆之玻璃纖維布於130℃下乾燥7分鐘，而獲得具有100 μm厚度之預浸體。再者，預浸體中之基材之比率為60質量%。

將該預浸體重疊8張而製造積層體。進而，於該積層體之兩面積層上述中所獲得之矽烷偶合處理銅箔。其後，於4 MPa之加壓下以195℃進行75分鐘加熱而使預浸體中之樹脂硬化，而獲得具有0.8 mm厚度之銅箔積層板。

[試驗例]

其次，針對實施例1~14及比較例1~9中所獲得之銅箔積層板及使用該銅箔積層板之配線板進行以下評價。將結果一併示於表1~3。

(剝離強度)

針對銅箔積層板，進行銅箔之90度剝離試驗，藉此測定剝離強度(kN/m)。

(耐熱性)

於288℃、300℃、或320℃之焊料中浸漬銅箔積層板5分鐘，觀察銅箔之鼓出。對3張銅箔積層板進行觀察，並以下述基準進行評價。

「優良」：於320℃下3張均未產生鼓出。

「良」：於300℃下3張均未產生鼓出。

「不良」：於300℃下即便1張亦產生鼓出。

(耐回流焊性)

於所獲得之銅箔積層板形成通孔後，形成電路(配線層)及通孔導體而獲得內層板。將該內層板與預浸體(KYOCERA製造：TLP-596MN 100 μm)重疊並於190°C、4 MPa下進行加熱加壓，而獲得3.0 mm配線板。對於耐回流焊性，於預處理：85°C/85%/168 h、回流焊條件：無鉛回流焊(260°C)下進行試驗，並藉由掃描式電子顯微鏡確認分層之產生。

「優良」：於回流焊20次後未產生分層。

「良」：於回流焊10次後未產生分層。

「不良」：產生一部分分層。

(絕緣可靠性)

於所獲得之銅箔積層板形成通孔後，形成電路(配線層)及通孔導體而獲得內層板。將該內層板與預浸體(KYOCERA製造：TLP-596MN 100 μm)重疊並於190°C、4 MPa下進行加熱加壓，而獲得3.0 mm配線板。對於通孔間之絕緣性，於預處理：無鉛回流焊10個循環、條件：65°C/85%/50VDC下進行試驗，而確認絕緣電阻，並以下述基準進行評價。

「優良」：於2000 h後絕緣電阻維持在 $10^8 \Omega$ 以上。

「良」：於1000 h後絕緣電阻維持在 $10^8 \Omega$ 以上。

「不良」：一部分絕緣電阻為 $10^8 \Omega$ 以下。

(連接可靠性)

於所獲得之銅箔積層板形成通孔後，形成電路(配線層)及通孔導體而獲得內層板。將該內層板與預浸體(KYOCERA製造：TLP-596MN 100 μm)重疊並於190°C、4 MPa下進行加熱加壓，而獲得3.0 mm配線板。

對於通孔導體與配線板之連接性，於預處理：無鉛回流焊10個循

環、條件：將於-65°C×30分鐘與125°C×30分鐘下之溫度循環反覆而進行試驗，藉由掃描式電子顯微鏡確認配線基板之剖面，並以下述基準進行評價，且一併示於表中。

「優良」：通孔導體與配線板於2000個循環後連接。

「良」：通孔導體與配線板於1000個循環後連接。

「不良」：一部分通孔導體與配線層未連接。

[表1]

			實施例									
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
樹脂 組 合 物(質 量 份)	(A)	(A1)	50	50	50	50	50	-	50	50	-	50
		(A2)	-	-	-	-	-	50	-	-	50	-
		(A3)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	(B)	(B1)	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35
	(C)	(C1)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	(D)	(D1)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	(其他)		30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
處理 銅箔	銅箔		銅箔1						銅箔2	銅箔1	銅箔2	
	表面粗糙度Rz		1.1 μm						0.8 μm	1.1 μm	0.8 μm	
	矽烷偶合劑		甲基丙烯酸系				丙烯酸系		異氰尿酸酯			
特性	剝離強度		0.7	0.7	0.7	0.7	0.9	0.9	0.7	0.9	0.9	0.7
	耐熱性		優良	良	優良	良	優良	優良	優良	優良	優良	優良
	耐回流焊性		優良	優良	優良	優良	優良	良	良	優良	良	良
	絕緣可靠性		優良	優良	優良	優良	優良	良	良	優良	良	良
	連接可靠性		優良	優良	優良	優良	優良	良	良	優良	良	良

[表2]

			比較例					
			1	2	3	4	5	6
樹脂組 合物(質 量份)	(A)	(A1)	50	-	50	-	50	-
		(A2)	-	-	-	-	-	-
		(A3)	-	50	-	50	-	50
	(B)	(B1)	35	35	35	35	35	35
	(C)	(C1)	5	5	5	5	5	5
	(D)	(D1)	10	10	10	10	10	10
	(其他)		30	30	30	30	30	30

處理銅箔	銅箔	銅箔1					
	表面粗糙度Rz	1.1 μm					
	矽烷偶合劑	環氧系		胺系		乙烯系	
特性	剝離強度	0.2	0.9	0.2	0.9	0.7	0.9
	耐熱性	不良	優良	良	良	不良	良
	耐回流焊性	不良	良	良	良	不良	良
	絕緣可靠性	不良	良	不良	良	良	良
	連接可靠性	不良	良	良	良	不良	良

[表3]

			實施例				比較例		
			11	12	13	14	7	8	9
樹脂組合物 (質量份)	(A)	(A1)	50	50	50	50	50	50	50
		(A2)	-	-	-	-	-	-	-
		(A3)	-	-	-	-	-	-	-
	(B)	(B1)	35	35	35	35	35	35	35
	(C)	(C1)	5	5	5	5	5	5	5
	(D)	(D1)	10	10	10	10	10	10	10
	(其他)		30	30	30	30	30	30	30
處理銅箔	種類	銅箔1							
	表面粗糙度Rz	1.1 μm							
	矽烷偶合劑	甲基丙烯酸系	丙烯酸系	異氰尿酸酯	環氧系	胺系	乙烯系		
特性	剝離強度	0.7	0.7	0.9	0.9	0.2	0.2	0.7	
	耐熱性	優良	良	優良	優良	不良	良	不良	
	耐回流焊性	優良	優良	優良	優良	不良	良	不良	
	絕緣可靠性	優良	優良	優良	優良	不良	不良	良	
	連接可靠性	優良	優良	優良	優良	不良	良	不良	

自表1~3可知，使用附接著劑之銅箔之銅箔積層板可提高其剝離強度及耐熱性，該附接著劑之銅箔係將含有特定之聚苯醚、氰尿酸酯化合物、有機過氧化物及丁二烯-苯乙烯共聚物之樹脂組合物設置於具有經甲基丙烯酸系矽烷、丙烯酸系矽烷、異氰尿酸酯矽烷之任一者表面處理而成之粗化面之銅箔之表面之粗化面側表面所得者。進而，於使用該銅箔積層

板製成電路基板時，可提高其耐回流焊性、絕緣可靠性、連接可靠性。

【符號說明】

- | | |
|----|---------|
| 1 | 附接著劑之銅箔 |
| 2 | 銅箔 |
| 3 | 接著劑層 |
| 10 | 銅箔積層板 |
| 11 | 預浸體 |
| 20 | 多層板 |
| 21 | 內層板 |

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種附接著劑之銅箔，其特徵在於：其係具有銅箔、與設置於該銅箔之單面之接著劑層者，且

上述銅箔於單面具有經異氰尿酸酯矽烷進行表面處理而成之粗化面，

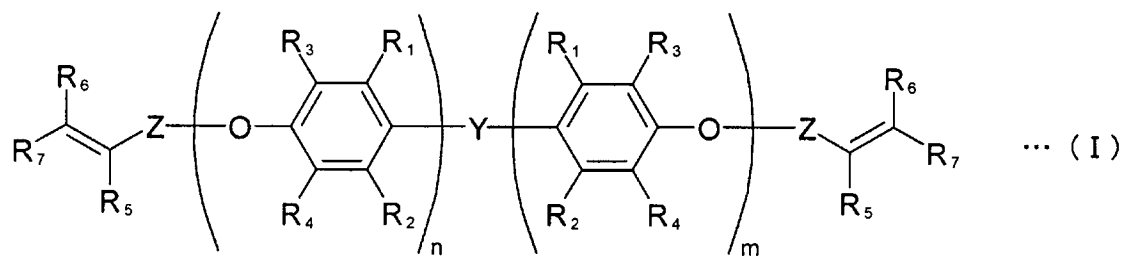
上述接著劑層包含以存在於主鏈之末端之羥基經乙烯性不飽和化合物改性而成之改性聚苯醚作為主成分之樹脂組合物，且形成於上述粗化面上。

【第2項】

如請求項1之附接著劑之銅箔，其中上述樹脂組合物含有(A)存在於主鏈之末端之羥基經乙烯性不飽和化合物改性而成之改性聚苯醚、(B)包含異氰尿酸三烯丙酯及氰尿酸三烯丙酯之至少一種之氰尿酸酯化合物、及(C)有機過氧化物，且

上述(A)改性聚苯醚包含下述通式(I)所表示之聚苯醚

[化1]



(式中， $\text{R}_1 \sim \text{R}_7$ 分別獨立地為氫原子、碳數為1~8個之直鏈或支鏈烷基、碳數為2~8個之直鏈或支鏈烯基、碳數為2~8個之直鏈或支鏈炔基、或碳數為6~10個之芳基，Y為氧原子、亞甲基或二甲基亞甲基，Z為羰基、硫羰基、亞甲基、伸乙基、三亞甲基或四亞甲基，n為1~100之整

數， m 為 1~100 之整數， $n+m$ 為 2~200 之整數)，

於將上述(A)改性聚苯醚、上述(B)氰尿酸酯化合物及上述(C)有機過氧化物之總量設為 100 質量%時，上述(C)有機過氧化物之含有比率為 0.5~20 質量%。

【第3項】

如請求項2之附接著劑之銅箔，其中上述樹脂組合物進而包含(D)丁二烯-苯乙烯共聚物。

【第4項】

如請求項1至3中任一項之附接著劑之銅箔，其中上述銅箔之厚度為 5~70 μm ，

上述粗化面之表面粗糙度 R_z 為上述厚度之 2~20%。

【第5項】

如請求項4之附接著劑之銅箔，其中上述表面粗糙度 R_z 為 0.1~2.0 μm 。

【第6項】

一種銅箔積層板，其特徵在於：其係將預浸體與銅箔進行積層而成者，且

上述銅箔於單面具有經異氰尿酸酯矽烷表面處理而成之粗化面，

上述預浸體係將以存在於主鏈之末端之羥基經乙烯性不飽和化合物改性而成之改性聚苯醚作為主成分的樹脂組合物含浸於玻璃布中而成，且積層於上述粗化面側而成。

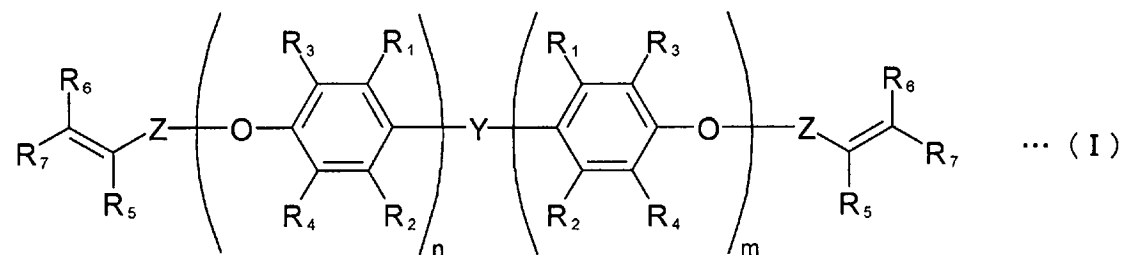
【第7項】

如請求項6之銅箔積層板，其中上述樹脂組合物含有(A)存在於主鏈

之末端之羥基經乙烯性不飽和化合物改性而成之改性聚苯醚、(B)包含異氰尿酸三烯丙酯及氰尿酸三烯丙酯之至少一種之氰尿酸酯化合物、及(C)有機過氧化物，且

上述(A)改性聚苯醚包含下述通式(I)所表示之聚苯醚

[化2]



(式中， $\text{R}_1 \sim \text{R}_7$ 分別獨立地為氫原子、碳數為1~8個之直鏈或支鏈烷基、碳數為2~8個之直鏈或支鏈烯基、碳數為2~8個之直鏈或支鏈炔基、或碳數為6~10個之芳基，Y為氧原子、亞甲基或二甲基亞甲基，Z為羰基、硫羰基、亞甲基、伸乙基、三亞甲基或四亞甲基，n為1~100之整數，m為1~100之整數，n+m為2~200之整數)，

於將上述(A)改性聚苯醚、上述(B)氰尿酸酯化合物及上述(C)有機過氧化物之總量設為100質量%時，上述(C)有機過氧化物之含有比率為0.5~20質量%。

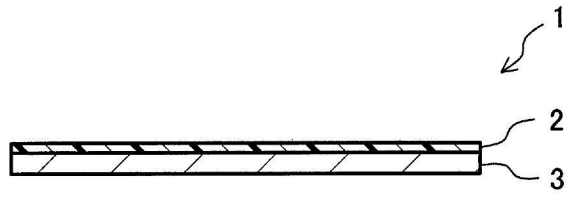
【第8項】

如請求項6或7之銅箔積層板，其中上述銅箔為如請求項1至5中任一項之附接著劑之銅箔。

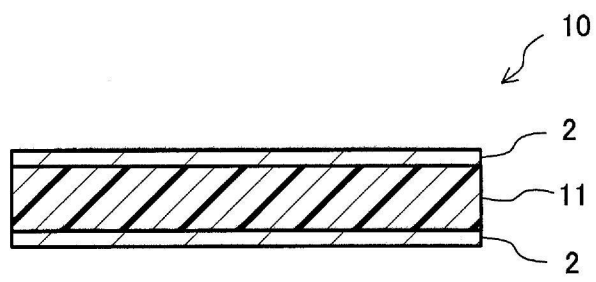
【第9項】

一種配線基板，其特徵在於：具有銅箔被加工成配線圖案之如請求項6至8中任一項之銅箔積層板。

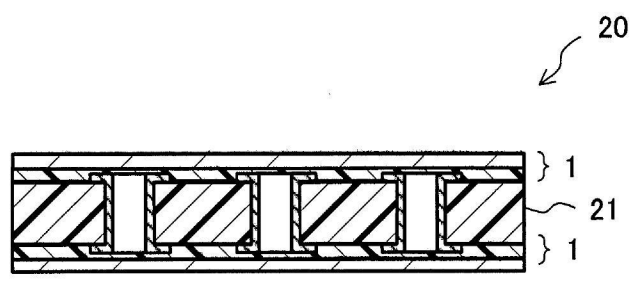
【發明圖式】



【圖1】



【圖2】



【圖3】