



# (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110463363 B

(45) 授权公告日 2022. 11. 01

(21) 申请号 201880019942.0

(22) 申请日 2018.01.15

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 110463363 A

(43) 申请公布日 2019.11.15

(30) 优先权数据  
2017-063283 2017.03.28 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2019.09.20

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/JP2018/000824 2018.01.15

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02018/179682 JA 2018.10.04

(73) 专利权人 京瓷株式会社  
地址 日本京都府

(72) 发明人 内田一路

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任  
公司 11021

专利代理师 张毅群

(51) Int.Cl.  
H05K 3/38 (2006.01)  
B32B 15/08 (2006.01)  
B32B 15/20 (2006.01)  
C09J 4/00 (2006.01)  
C09J 7/20 (2006.01)  
C09J 11/06 (2006.01)  
C09J 153/02 (2006.01)  
C09J 171/00 (2006.01)  
H05K 1/03 (2006.01)

(56) 对比文件  
JP 2016028885 A, 2016.03.03  
JP 2015013474 A, 2015.01.22  
CN 106413248 A, 2017.02.15

审查员 李云

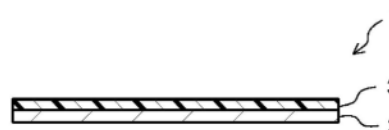
权利要求书2页 说明书12页 附图1页

## (54) 发明名称

带有粘接剂的铜箔、覆铜层叠板和布线基板

## (57) 摘要

本发明提供具有低介电常数和低介电损耗角正切的布线基板、适合于制造该布线基板的与铜箔的粘接性得到改善的带有粘接剂的铜箔和覆铜层叠板。一种带有粘接剂的铜箔，其具有铜箔、和设置在该铜箔的一面的粘接剂层，该铜箔在一面具有用甲基丙烯酸硅烷、丙烯酸硅烷或异氰脲酸酯硅烷进行表面处理而成的粗化面，上述粘接剂层包含以改性聚苯醚为主要成分的树脂组合物、且上述粘接剂层形成在上述粗化面上，所述改性聚苯醚是存在于主链末端的羟基被烯属不饱和化合物改性后的改性聚苯醚。



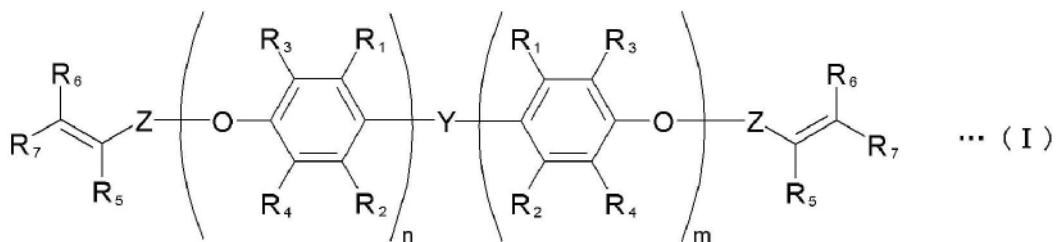
1. 一种带有粘接剂的铜箔,其特征在于,具有铜箔、和设置在该铜箔的一面的粘接剂层,

所述铜箔在一面具有用异氰脲酸酯硅烷进行表面处理而成的粗化面,

所述粘接剂层包含以改性聚苯醚为主要成分的树脂组合物、且所述粘接剂层形成在所述粗化面上,所述改性聚苯醚是存在于主链末端的羟基被烯属不饱和化合物改性后的改性聚苯醚。

2. 根据权利要求1所述的带有粘接剂的铜箔,其特征在于,所述树脂组合物含有(A)改性聚苯醚,其为存在于主链末端的羟基被烯属不饱和化合物改性后的改性聚苯醚、(B) 氰脲酸酯化合物,其包含异氰脲酸三烯丙酯和氰脲酸三烯丙酯中的至少1种、和(C) 有机过氧化物,

所述(A)改性聚苯醚包含下述通式(I)所示的聚苯醚,



式(I)中, $R_1 \sim R_7$ 分别独立地为氢原子、碳数为1~8个的直链或支链烷基、碳数为2~8个的直链或支链烯基、碳数为2~8个的直链或支链炔基、或碳数为6~10个的芳基,Y为氧原子、亚甲基或二甲基亚甲基,Z为羰基、硫代羰基、亚甲基、亚乙基、三亚甲基或四亚甲基,n为1~100的整数,m为1~100的整数, $n+m$ 为2~200的整数,

在将所述(A)改性聚苯醚、所述(B)氰脲酸酯化合物和所述(C)有机过氧化物的合计量设为100质量%时,所述(C)有机过氧化物的含有比例为0.5质量%~20质量%。

3. 根据权利要求2所述的带有粘接剂的铜箔,其特征在于,所述树脂组合物还包含(D)丁二烯-苯乙烯共聚物。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的带有粘接剂的铜箔,其特征在于,

所述铜箔的厚度为 $5\mu\text{m} \sim 70\mu\text{m}$ ,

所述粗化面的表面粗糙度 $R_z$ 为所述厚度的2%~20%。

5. 根据权利要求4所述的带有粘接剂的铜箔,其中,所述表面粗糙度 $R_z$ 为 $0.1\mu\text{m} \sim 2.0\mu\text{m}$ 。

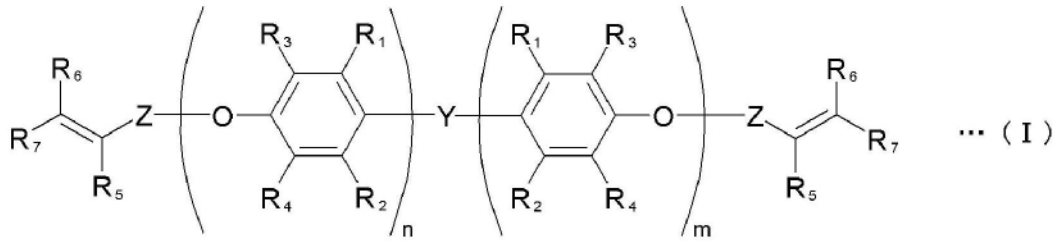
6. 一种覆铜层叠板,其特征在于,是将预浸渍体和铜箔层叠而成的覆铜层叠板,

所述铜箔在一面具有用异氰脲酸酯硅烷进行表面处理而成的粗化面,

所述预浸渍体是使以改性聚苯醚为主要成分的树脂组合物浸渗于玻璃布而成的、且所述预浸渍体层叠在所述粗化面侧,所述改性聚苯醚是存在于主链末端的羟基被烯属不饱和化合物改性后的改性聚苯醚。

7. 根据权利要求6所述的覆铜层叠板,其特征在于,所述树脂组合物含有(A)改性聚苯醚,其为存在于主链末端的羟基被烯属不饱和化合物改性后的改性聚苯醚、(B) 氰脲酸酯化合物,其包含异氰脲酸三烯丙酯和氰脲酸三烯丙酯中的至少1种、和(C) 有机过氧化物,

所述(A)改性聚苯醚包含下述通式(I)所示的聚苯醚,



式(I)中, $R_1 \sim R_7$ 分别独立地为氢原子、碳数为1~8个的直链或支链烷基、碳数为2~8个的直链或支链烯基、碳数为2~8个的直链或支链炔基、或碳数为6~10个的芳基, $Y$ 为氧原子、亚甲基或二甲基亚甲基, $Z$ 为羰基、硫代羰基、亚甲基、亚乙基、三亚甲基或四亚甲基, $n$ 为1~100的整数, $m$ 为1~100的整数, $n+m$ 为2~200的整数,

在将所述(A)改性聚苯醚、所述(B)氰脲酸酯化合物和所述(C)有机过氧化物的合计量设为100质量%时,所述(C)有机过氧化物的含有比例为0.5质量%~20质量%。

8. 根据权利要求6或7所述的覆铜层叠板,其特征在于,所述铜箔为权利要求1~5中任一项所述的带有粘接剂的铜箔。

9. 一种布线基板,其特征在于,其具有:铜箔已被加工成布线图案的权利要求6~8中任一项所述的覆铜层叠板。

## 带有粘接剂的铜箔、覆铜层叠板和布线基板

### 技术领域

[0001] 本发明涉及带有粘接剂的铜箔、覆铜层叠板和布线基板，特别涉及具有低介电常数和低介电损耗角正切的布线基板、适合于制造该布线基板的带有粘接剂的铜箔和覆铜层叠板。

### 背景技术

[0002] 近年来，LSI的高速化、高集成化、存储器的大容量化等正在推进，随之而来的是各种电子部件的小型化、轻质化、薄型化等飞速发展。因此，在材料方面，也要求更优异的耐热性、尺寸稳定性、电气特性等。

[0003] 以往，在印刷线路板用途中，使用酚醛树脂、环氧树脂、聚酰亚胺树脂等热固化性树脂。这些树脂虽然均衡性良好地具有各种性能，但高频域中的介电特性不充分。

[0004] 作为解决该问题的新材料，聚苯醚受到关注，正在尝试将其用于覆铜层叠板（例如，参照专利文献1）。另外，近年来，对应于电路的微间距化，而研究了在铜箔面上形成合金层和硅烷偶联剂吸附层的覆铜层叠板的应用（例如，参照专利文献2、3）。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1：日本特开2005—008829号公报

[0008] 专利文献2：日本专利第4178415号公报

[0009] 专利文献3：日本特开2003—201585号公报

### 发明内容

[0010] 发明要解决的课题

[0011] 但是，近年来要求进一步降低高频域中的介电常数和介电损耗角正切。因此，对于聚苯醚，也需要这种高频域中的介电常数和介电损耗角正切的进一步降低。但是，聚苯醚中有助于粘接的高极性的官能团少，因此有铜箔与树脂固化层的粘接特性下降的倾向，对粘接力高的低介电基板的需求日益提高。

[0012] 本发明的目的在于，提供具有低介电常数和低介电损耗角正切的布线基板。另外，本发明的目的在于，提供与铜箔的粘接性得到改善的带有粘接剂的铜箔和覆铜层叠板，它们适合于制造这种布线基板。

[0013] 用于解决课题的方案

[0014] 本发明的带有粘接剂的铜箔，其特征在于，具有铜箔、和设置在该铜箔的一面的粘接剂层，上述铜箔在一面具有用甲基丙烯酸硅烷、丙烯酸硅烷或异氰脲酸酯硅烷进行表面处理而成的粗化面，上述粘接剂层包含以改性聚苯醚为主要成分的树脂组合物、且上述粘接剂层形成在上述粗化面上，上述改性聚苯醚是存在于主链末端的羟基被烯属不饱和化合物改性后的改性聚苯醚。

[0015] 本发明的覆铜层叠板，其特征在于，是将预浸渍体和铜箔层叠而成的覆铜层叠板，

上述铜箔在一面具有用甲基丙烯酸硅烷、丙烯酸硅烷或异氰脲酸酯硅烷进行表面处理而成的粗化面,上述预浸渍体是使以改性聚苯醚为主要成分的树脂组合物浸渗于玻璃布而成的、且上述预浸渍体层叠于上述粗化面侧,上述改性聚苯醚是存在于主链末端的羟基被烯属不饱和化合物改性后的改性聚苯醚。

[0016] 本发明的布线基板,其特征在于,其具有铜箔已被加工成布线图案的上述本发明的覆铜层叠板。

[0017] 发明效果

[0018] 根据本发明的布线基板,可以得到具有低介电常数和低介电损耗角正切、与铜箔的粘接性优异的适合于高频用途的布线基板。另外,本发明的带有粘接剂的铜箔和覆铜层叠板为适合于制造上述布线基板的材料。

## 附图说明

[0019] 图1是示出作为本发明的一实施方式的带有粘接剂的铜箔的概略构成的剖视图。

[0020] 图2是示出作为本发明的一实施方式的覆铜层叠板的概略构成的剖视图。

[0021] 图3是示出作为本发明的一实施方式的多层板的概略构成的剖视图。

## 具体实施方式

[0022] 以下参照一实施方式的同时对本发明进行说明。

[0023] [带有粘接剂的铜箔]

[0024] 如图1所示,本实施方式的带有粘接剂的铜箔1具有铜箔2、和设置于该铜箔2的一面的粘接剂层3而成。通过使该带有粘接剂的铜箔1与树脂基材(预浸渍体等)粘接,而得到在树脂基材表面具有铜箔的层叠构件(覆铜层叠板等)。关于该层叠构件,也可以进行加工而制成内层电路板、再进一步重叠带有粘接剂的铜箔1而多层化,从而制成多层板(布线基板等)。以下,对该带有粘接剂的铜箔中的各构成要素进行说明。

[0025] (铜箔)

[0026] 本实施方式中使用的铜箔只要是作为电子部件的电路板等的材料使用的铜箔则没有特别限定,例如,作为该铜箔,可以使用电解铜箔和压延铜箔中的任意者,其种类等没有限定。此外,该铜箔的表面中的一面进行了粗化处理。其中,在本说明书中,“粗化处理”是指在铜箔的表面形成凹凸,例如可以如下实施:在电解铜箔的情况下,按照使与光泽面相反一侧的表面特意变粗糙的方式得到铜箔,使其粗糙的表面进一步形成小的凹凸;或者,在表面平滑的压延铜箔的一面利用喷磨处理等公知的方法形成凹凸面。

[0027] 另外,该铜箔的厚度优选为5~70 $\mu\text{m}$ 的范围,另外,在电解铜箔的情况下,优选将铜箔的粗化面的表面粗糙度 $R_z$ 设为铜箔厚度的2~20%的范围。此外,该表面粗糙度 $R_z$ 优选设为0.1~2.0 $\mu\text{m}$ 。这里,表面粗糙度 $R_z$ 表示JIS B0601:2001中的最大高度。需要说明的是,上述粗化面是所谓的消光面,其相反面为平滑面(光泽面)。

[0028] 本实施方式中使用的铜箔以上述粗化面侧为粘接面,在带有粘接剂的铜箔中,设置粘接剂层的面与粗化面相同。其中,在本说明书中,“粘接面”是指铜箔的贴合于树脂基材那侧的面,是指设置粘接剂层的面。本实施方式的带有粘接剂的铜箔不论其种类是电解铜箔还是压延铜箔等,均可以通过对粘接面侧的表面进行粗化处理、并且在铜箔的该粗化处

理面与树脂基材之间夹有粘接剂层而得到铜箔与树脂基材的充分的粘接强度。

[0029] 即,本实施方式的带有粘接剂的铜箔即使是所谓的低粗化铜箔(低光滑度铜箔),也可以得到与树脂基材的充分的粘接强度,因此在如以往那样利用蚀刻形成导体图案时,不需要将铜箔表面溶解,可以减少蚀刻所需要的时间。因此,能够形成蚀刻因子良好的电路。从形成进一步高精细的电路的观点出发,铜箔的表面粗糙度 $R_z$ 更优选为 $1.5\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为 $1.0\mu\text{m}$ 以下。

[0030] 另外,在本实施方式中采取下述构成:在铜箔的一面(粗化面侧)实施利用硅烷偶联剂的表面处理,形成硅烷偶联剂层,在该硅烷偶联剂层的表面设置后述的粘接剂层。通过隔着硅烷偶联剂层而在铜箔的表面设置粘接剂层,从而铜箔的表面与粘接剂层的润湿性得到改善,使将该带有粘接剂的铜箔贴合于树脂基材时的粘接强度提高,可以使贴合密合性变得更良好。并且,通过夹设硅烷偶联剂层,从而与不存在硅烷偶联剂层的情况相比,可以使铜箔更牢固地密合于后述的树脂基材(预浸渍体)。

[0031] 在形成硅烷偶联剂层时,优选如下进行:对于在作为溶剂的水中以 $0.5\sim 10\text{g/L}$ 溶解有硅烷偶联剂的液体,在室温水平的温度下,通过浸渍法、喷淋法、喷雾法等使铜箔的表面与硅烷偶联剂均匀地接触,使硅烷偶联剂均匀地吸附在铜箔的表面。硅烷偶联剂通过与突出于铜箔表面的OH基缩合键合而形成被膜。

[0032] 使用硅烷偶联剂的浓度小于 $0.5\text{g/L}$ 的溶液时,硅烷偶联剂对铜箔表面的吸附速度慢,不符合通常的商业规则的核算,不优选。另外,硅烷偶联剂相对于铜箔的表面不均匀地吸附,因此不优选。另外,当硅烷偶联剂的浓度超过 $10\text{g/L}$ 时,特别是吸附速度提高、均匀性提高等效果并不会进一步提高,从经济性的观点出发不优选。

[0033] 作为硅烷偶联剂,环氧系、氨基系的市售的硅烷偶联剂对环氧系基材有效、且在长年使用,但是近年在高频化对应方面,无法满足剥离强度和耐热性等所需特性的情况日益增多。因此,在本实施方式中,如果使用甲基丙烯酸硅烷(日文:メタクリルシラン)、丙烯酸硅烷(日文:アクリルシラン)或异氰脲酸酯硅烷作为硅烷偶联剂,则剥离强度和耐热性变得良好,高频特性变得良好。

[0034] 需要说明的是,在本实施方式中,可以采取下述构成:在硅烷偶联剂处理前,对铜箔的表面(粗化面)实施防锈处理,然后进行硅烷偶联剂处理,在形成了该防锈处理层和硅烷偶联剂层的表面上进一步设置粘接剂层。作为对铜箔的防锈处理,可列举:使用锌、镍、钴等的无机防锈处理;使用了铬酸盐的铬酸盐处理;使用了苯并三唑、咪唑等有机剂的有机防锈处理;等。在本实施方式中,以下简称为“铜箔”时也包括实施了防锈处理的铜箔。

[0035] (粘接剂层)

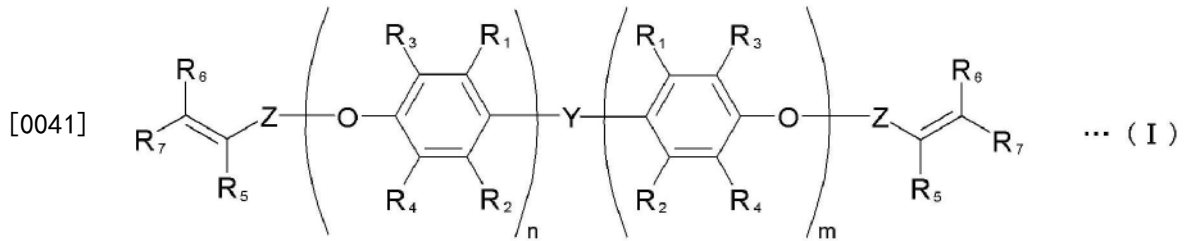
[0036] 这里使用的粘接剂层被设置在铜箔的一面,包含以改性聚苯醚为主要成分的树脂组合物,所述改性聚苯醚是存在于主链末端的羟基被烯属不饱和化合物改性后的改性聚苯醚。

[0037] 这里使用的改性聚苯醚是存在于聚苯醚的主链末端的羟基被烯属不饱和化合物改性后的改性聚苯醚,可使树脂组合物的固化物的介电常数和介电损耗角正切降低。

[0038] 作为该树脂组合物,更具体而言,优选为含有(A)存在于主链末端的羟基被烯属不饱和化合物改性后的改性聚苯醚、(B)包含异氰脲酸三烯丙酯和氰脲酸三烯丙酯中的至少1种的氰脲酸酯化合物、和(C)有机过氧化物的树脂组合物。以下,对各成分进行具体说明。

[0039] 本实施方式中使用的 (A) 改性聚苯醚优选包含例如下述通式 (I) 所示的聚苯醚。

[0040] [化1]



[0042] (其中,在通式 (I) 中, $R_1 \sim R_7$  分别独立地为氢原子、碳数为 1~8 个的直链或支链烷基、碳数为 2~8 个的直链或支链烯基、碳数为 2~8 个的直链或支链炔基、或碳数为 6~10 个的芳基, $Y$  表示氧原子、亚甲基或二甲基亚甲基, $Z$  表示羰基、硫代羰基、亚甲基、亚乙基、三亚甲基或四亚甲基, $n$  为 1~100 的整数, $m$  为 1~100 的整数, $n+m$  为 2~200 的整数。)

[0043] 需要说明的是,上述通式 (I) 中的  $R_1 \sim R_7$  的含有碳原子的有机基可以进一步具有取代基,作为该取代基,可列举例如羧基、醛基、羟基、氨基等。

[0044] 该  $R_1 \sim R_7$  分别独立地优选为氢原子、甲基、乙基或苯基。其中,苯基可以进一步具有取代基。作为该取代基,与上述取代基相同。

[0045] 在将 (A) 改性聚苯醚、(B) 氰脲酸酯化合物和 (C) 有机过氧化物的合计量设为 100 质量%时,(A) 改性聚苯醚的含量优选为 29.9~90 质量%。通过设为该含量范围,可以降低使用该树脂组合物得到的固化物的介电常数和介电损耗角正切。另外,(A) 改性聚苯醚的含量更优选为 40~75 质量%。

[0046] 本实施方式中使用的 (B) 氰脲酸酯化合物包含选自异氰脲酸三烯丙酯和氰脲酸三烯丙酯中的至少 1 种,其作为与 (A) 改性聚苯醚进行交联的交联剂起作用。关于 (B) 氰脲酸酯化合物,既可以将异氰脲酸三烯丙酯和氰脲酸三烯丙酯分别单独使用,也可以将这些组合使用。通过使用选自异氰脲酸三烯丙酯和氰脲酸三烯丙酯中的至少 1 种化合物,可以得到具有优异的介电特性和耐热性的固化物。其中,优选使用异氰脲酸三烯丙酯。

[0047] 作为该 (B) 氰脲酸酯化合物,可以使用市售品。例如,作为异氰脲酸三烯丙酯的市售品,可列举 TAICROS (EVONIK DEGUSSA 公司制、商品名;异氰脲酸二烯丙酯含量:100~400ppm) 等。另外,从抑制耐热性下降的观点出发,作为异氰脲酸三烯丙酯中所含的杂质的异氰脲酸二烯丙酯优选为 500ppm 以下。这一点对于氰脲酸三烯丙酯也同样。

[0048] 在将 (A) 改性聚苯醚、(B) 氰脲酸酯化合物和 (C) 有机过氧化物的合计量设为 100 质量%时,(B) 氰脲酸酯化合物的含量优选为 9.9~70 质量%。通过设为该含量范围,可以得到高耐热性的固化物。另外,(B) 氰脲酸酯化合物的含量更优选为 20~50 质量%。

[0049] 本实施方式中使用的 (C) 有机过氧化物是作为自由基引发剂起作用的化合物。为了使 (A) 改性聚苯醚和 (B) 氰脲酸酯化合物通过自由基反应而聚合进而得到这些的聚合物(交联物),该 (C) 有机过氧化物为在温和的条件下产生自由基、进行聚合反应的化合物。

[0050] 该 (C) 有机过氧化物只要是公知的作为自由基引发剂起作用的有机过氧化物即可,没有特别限定。作为这样的有机过氧化物,可列举例如过氧化二叔丁基、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧化)己烷、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧化)己炔-3、叔丁基枯基过氧化物、 $\alpha, \alpha'$ -二(叔丁基过氧化)二异丙基苯、过氧化苯甲酸叔丁酯等。

[0051] 作为该 (C) 有机过氧化物,可使用市售品。作为这类市售品,可列举例如“PERBUTYL

D”、“PERHEXA 25B”、“PERHEXYN 25B”、“PERBUTYL C”、“PERBUTYL P”、“PERBUTYL Z” (以上均为日油株式会社制) 等。

[0052] 需要说明的是, (C) 有机过氧化物优选为不具有苯环的结构。通过不具有苯环, 可以更有效地降低介电损耗角正切。

[0053] 在将 (A) 改性聚苯醚、(B) 氰脲酸酯化合物和 (C) 有机过氧化物的合计量设为100质量%时, (C) 有机过氧化物的含量优选为0.1~7质量%。通过设为该含量范围, 可以得到高耐热性的固化物。另外, (C) 有机过氧化物的含量更优选为0.5~5质量%。

[0054] 作为本实施方式的树脂组合物, 优选配合上述 (A) ~ (C) 的各成分, 进一步优选含有以下所说明的 (D) 丁二烯-苯乙烯共聚物。

[0055] 本实施方式中使用的 (D) 丁二烯-苯乙烯共聚物是使丁二烯和苯乙烯聚合而得到的共聚物, 是与 (A) 改性聚苯醚和 (B) 氰脲酸酯化合物反应而形成聚合物 (交联物) 的成分。具体而言, 存在于 (D) 丁二烯-苯乙烯共聚物中的双键、与存在于 (A) 改性聚苯醚和 (B) 氰脲酸酯化合物中的双键发生反应而聚合。

[0056] 该 (D) 丁二烯-苯乙烯共聚物优选通过使丁二烯和苯乙烯以50/50~90/10的质量比 (丁二烯/苯乙烯) 聚合而得到。在质量比为50/50~90/10时, 可以提高与铜箔的密合性。需要说明的是, 从介电损耗角正切等观点出发, 该质量比更优选为50/50~80/20, 进一步优选为50/50~70/30。

[0057] 该 (D) 丁二烯-苯乙烯共聚物的重均分子量、数均分子量没有特别限定, 也可以使用聚合度较低的 (分子量小的) 低聚物。需要说明的是, 作为该 (D) 丁二烯-苯乙烯共聚物, 通常可以使用具有1,000~100,000左右的重均分子量的共聚物。

[0058] 在将 (A) 改性聚苯醚、(B) 氰脲酸酯化合物、(C) 有机过氧化物和 (D) 丁二烯-苯乙烯共聚物的合计量设为100质量%时, (D) 丁二烯-苯乙烯共聚物的含量优选为0.5~20质量%。通过设为该含量范围, 可以降低电子部件的介电常数、介电损耗角正切, 并提高与铜箔的密合性。(D) 丁二烯-苯乙烯共聚物的含量更优选为3~15质量%。

[0059] 本实施方式中使用的树脂组合物可以根据需要且在不违背本发明的主旨的限度内还包含溶剂。其中, 溶剂作为用于溶解或分散 (A) ~ (D) 的各成分的溶剂来使用, 可列举例如甲苯等。

[0060] 在将 (A) 改性聚苯醚、(B) 氰脲酸酯化合物、(C) 有机过氧化物和 (D) 丁二烯-苯乙烯共聚物的合计量设为100质量份时, 该溶剂优选为70~140质量份, 更优选为80~130质量份。

[0061] 本实施方式中使用的树脂组合物还可以根据需要且在不违背本发明的主旨的限度内还包含填充材料、阻燃剂、应力缓和剂等。

[0062] 作为填充材料, 可列举例如: 粉碎二氧化硅、熔融二氧化硅等二氧化硅; 炭黑、氧化钛、钛酸钡、玻璃珠、玻璃中空球等, 这些可以单独使用1种, 也可以将两种以上混合使用。作为填充材料, 可以使用市售品, 例如作为二氧化硅, 可列举甲基丙烯酸硅烷处理熔融二氧化硅: SFP-130MHM (电气化学工业株式会社制、商品名)、FUSELEX E-2、Adma Fine S0-C5、PLV-3 (均为株式会社龙森制、商品名) 等。

[0063] 填充材料的平均粒径优选为10 $\mu\text{m}$ 以下。在为10 $\mu\text{m}$ 以下时, 可以进一步提高与铜箔的密合性。



[0064] 配合填充材料的情况下,在将(A)改性聚苯醚、(B)氰脲酸酯化合物、(C)有机过氧化物和(D)丁二烯-苯乙烯共聚物的合计量设为100质量份时,填充材料的含有比例优选为5~40质量份。通过设为该含量范围,树脂组合物的熔融流动性变得良好,并且与铜箔的密合性提高,通孔导体(日文:スルーホール导体)的连接可靠性也提高。填充材料更优选为10质量份以上,进一步优选为15质量份以上,特别优选为20质量份以上。另外,二氧化硅更优选为35质量份以下。

[0065] 作为阻燃剂,可列举: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、多磷酸铵、红磷、芳香族磷酸酯、膦酸酯、次膦酸酯、氧化膦、磷腈、三聚氰胺氰脲酸酯等。这些阻燃剂可以单独使用1种,也可以将两种以上组合使用。这些中,从介电特性、耐燃性、耐热性、密合性、耐湿性、耐化学药品性、可靠性等观点出发,优选的是焦磷酸三聚氰胺、多磷酸三聚氰胺、多磷酸蜜白胺、多磷酸铵。

[0066] 在配合阻燃剂的情况下,在将(A)改性聚苯醚、(B)氰脲酸酯化合物、(C)有机过氧化物和(D)丁二烯-苯乙烯共聚物的合计量设为100质量份时,阻燃剂的含有比例优选为15~45质量份。通过设为该含量范围,则几乎不会给固化物的介电特性、密合性、耐湿性带来影响,可以进一步提高耐燃性、耐热性。

[0067] 作为应力缓和剂,可列举不具有核壳结构的硅树脂粒子等。作为这样的硅树脂粒子,可列举例如X-52-875、X-52-854(以上为信越化学工业株式会社制、商品名)、MSP-1500(日兴RICA株式会社制、商品名)、MSP-3000(日兴RICA株式会社制、商品名)等。这些应力缓和剂可以单独使用1种,也可以将两种以上组合使用。

[0068] 应力缓和剂的平均粒径优选为10 $\mu\text{m}$ 以下。当为10 $\mu\text{m}$ 以下时,可以进一步提高与铜箔的密合性。需要说明的是,本说明书中的平均粒径是利用激光衍射散射法测定体积基准的粒度分布、并由得到的粒度分布曲线求出的50%累积值(50%粒径)。

[0069] 在配合应力缓和剂的情况下,在将(A)改性聚苯醚、(B)氰脲酸酯化合物、(C)有机过氧化物和(D)丁二烯-苯乙烯共聚物的合计量设为100质量份时,应力缓和剂的含有比例优选为1~10质量份。通过设为该含量范围,可以进一步提高固化物与铜箔的密合性和耐吸湿性,可以进一步提高通孔导体的连接可靠性。

[0070] 本实施方式中使用的树脂组合物可以进一步包含添加剂等。作为该添加剂,可列举例如抗氧化剂、热稳定剂、抗静电剂、增塑剂、颜料、染料、着色剂等。关于添加剂的具体例子,可列举例如R-42(堺化学株式会社制)、IRGANOX1010(BASF公司制)等。添加剂可以单独使用1种,也可以将两种以上组合使用。

[0071] 另外,本实施方式中使用的树脂组合物可以还包含其它热塑性树脂和热固化性树脂中的至少1种。作为热塑性树脂,可列举例如GPPS(通用聚苯乙烯)、HIPS(耐冲击性聚苯乙烯)等。作为热固化性树脂,可列举例如环氧树脂等。这些树脂可以单独使用1种,也可以将两种以上组合使用。

[0072] 本实施方式中使用的树脂组合物例如是将作为必需成分的(A)~(C)的各成分、根据需要添加的其它成分混合而得到的。作为混合方法,可列举:将全部成分均匀地溶解或分散在溶剂中的溶液混合法、利用挤出机等进行加热而实施的熔融混合法等。

[0073] [带有粘接剂的铜箔的制造方法]

[0074] 本实施方式的带有粘接剂的铜箔1可以如下制造:在上述铜箔2的粘接面(粗化面)

上涂布上述的树脂组合物后,使该树脂组合物干燥而形成粘接剂层3,由此制造。此时,树脂组合物可以根据需要溶解或分散在上述溶剂使用。

[0075] 作为这里使用的涂布方法,只要是可以将上述树脂组合物的溶解液或分散液涂布在铜箔的粘接面的方法,则可以没有特别限制地使用公知的涂布方法。作为该涂布方法,可列举例如使用喷涂、毛刷、棒涂机等涂布方法。

[0076] [覆铜层叠板]

[0077] 如图2所示,作为本发明的一实施方式的覆铜层叠板10是在预浸渍体11的两面设置铜箔2而构成的。

[0078] (铜箔)

[0079] 这里使用的铜箔2可以使用与上述带有粘接剂的铜箔中所说明的铜箔相同的铜箔。即,为具有粗化面且该粗化面用硅烷偶联剂进行了处理的、具有硅烷偶联剂层的铜箔。该铜箔2以粗化面为预浸渍体11侧来进行层叠,从而构成覆铜层叠板。

[0080] (预浸渍体)

[0081] 本实施方式的预浸渍体11是在纤维基材中浸渗以改性聚苯醚为主要成分的树脂组合物而得到的,所述改性聚苯醚是存在于主链末端的羟基被烯属不饱和化合物改性后的改性聚苯醚。

[0082] 其中,作为树脂组合物,可以使用与在上述带有粘接剂的铜箔中所说明的树脂组合物相同的树脂组合物。

[0083] 另外,作为纤维基材,只要是通常用于预浸渍体的纤维基材则可以没有特别限定地使用公知的基材(例如玻璃布),例如,作为玻璃布,除了利用通常的E玻璃构成的玻璃布以外,还可以列举利用D玻璃、S玻璃、石英玻璃等材质构成的玻璃布。

[0084] 关于基材在预浸渍体中所占的比例,预浸渍体整体上优选的是,优选为20~80质量%。如果基材为这样的比例,则容易进一步发挥预浸渍体的固化后的尺寸稳定性和强度,此外,也可得到更优异的介电特性。本实施方式的预浸渍体中,可以根据需要使用硅烷系偶联剂、钛酸酯系偶联剂等偶联剂。

[0085] (预浸渍体的制造方法)

[0086] 该预浸渍体可以如下制造:按照常规方法使树脂组合物浸渗涂敷于基材后,干燥而使树脂半固化,由此制造。

[0087] 制造本实施方式的预浸渍体的方法没有特别限定,可列举例如下述方法:将本实施方式的树脂组合物根据需要均匀地溶解或分散于溶剂(例如芳香族系溶剂、丙酮之类的酮系溶剂等),涂布或浸渗于基材后,进行干燥。另外,也可以将树脂组合物熔融后使其浸渗于基材中。

[0088] 涂布方法和浸渗方法没有特别限定,可列举例如:使用喷雾、毛刷、棒涂机等涂布树脂组合物的溶解液或分散液的方法;在树脂组合物的溶解液或分散液中浸渍基材的方法(dipping);等。涂布或浸渗可以根据需要重复进行多次。或者,还可以使用树脂浓度不同的两种以上的溶解液或分散液反复进行涂布或浸渗。

[0089] (覆铜层叠板的制造方法)

[0090] 本实施方式的覆铜层叠板10可以如下制造:在上述预浸渍体11上重叠进行了上述硅烷偶联剂处理的铜箔2,进行加热加压成型而制造。该覆铜层叠板例如可以如下得到:根

据所期望的厚度来层叠多片预浸渍体和铜箔,进行加热加压成型,由此得到。此外,也可以将得到的覆铜层叠板与另外的预浸渍体组合而制成更厚的层叠板。

[0091] [布线基板]

[0092] 然后,对本实施方式的布线基板进行说明。

[0093] 本实施方式的布线基板具有绝缘层、以及配置在绝缘层的两面、绝缘层间的导体层,绝缘层是包含上述树脂组合物而形成的。即,可例示出具有如下覆铜层叠板而构成的布线基板,该覆铜层叠板中,上述本实施方式的覆铜层叠板的铜箔已被加工成布线图案、从而具有该布线图案。

[0094] 这样的布线基板例如可以如下制造。

[0095] 首先,在上述覆铜层叠板上形成电路和通孔导体而制造内层板。然后,在该内层板的表面层叠预浸渍体和铜箔(也包括带有粘接剂的铜箔)等导电性金属箔,进行加热加压成型而加工成多层板,从而得到布线基板。在该多层板上进一步层叠另外的带有粘接剂的铜箔而组合,还可以得到进一步多层化的高多层板。

[0096] 在图3中,作为本实施方式的多层板的一例,示出了在形成电路后的内层板21的两面层叠了带有粘接剂的铜箔1的多层板20的概略构成剖视图。

[0097] 关于加热加压成型,例如使用热压机来同时进行成型和固化。加热加压成型优选在80~300℃、0.1~50MPa的加压下进行1分钟~10小时,更优选在150~250℃、0.5~6MPa的加压下进行60分钟~5小时。需要说明的是,成型和固化也可以分开进行。例如,可以在成型了半固化状态的层叠板后,利用热处理机进行处理而使其完全固化。

[0098] 利用这种方法可以得到在两个以上的绝缘层之间配置有导体层的布线基板。此外,可以在设置于该布线基板的表面的导电性金属箔上形成电路和通孔,而制成多层印刷线路板。

[0099] 实施例

[0100] 然后,参照实施例来具体说明本实施方式。需要说明的是,本实施方式不限于这些实施例。首先,将本实施例和比较例中使用的树脂组合物的原料、铜箔制造的材料示于以下。

[0101] <树脂组合物>

[0102] [成分(A)]

[0103] (A1):甲基丙烯酰基改性聚苯醚(SABIC公司制,商品名:SA9000;数均分子量 $M_n$  2,000~3,000,是在通式(I)中 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 为甲基、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 为氢原子、Y为二甲基亚甲基、Z为羰基时所表示的化合物)

[0104] (A2):甲基丙烯酰基改性聚苯醚(SABIC公司制,商品名:SA6000;数均分子量 $M_n$  3,000~5,000,是通式(I)中 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 为甲基、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 为氢原子、Y为二甲基亚甲基、Z为羰基时所表示的化合物)

[0105] (A3):聚苯醚(SABIC公司制、商品名:SA90、数均分子量 $M_n$ 2,000~3,000)

[0106] [成分(B)]

[0107] (B1):异氰脲酸三烯丙酯:TAICROS(Evonik株式会社制、商品名:异氰脲酸二烯丙酯量300ppm)

[0108] [成分(C)]

- [0109] (C1): $\alpha, \alpha'$ -二(叔丁基过氧化)二异丙基苯:PERBUTYL P
- [0110] [成分(D)]
- [0111] (D1):丁二烯-苯乙烯共聚物(CRAY VALLEY制、商品名:RICON184;质量比(丁二烯/苯乙烯)=72/28)
- [0112] [其它]
- [0113] (二氧化硅):SFP-130MC(电气化学工业株式会社制、商品名;平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ )
- [0114] <铜箔>
- [0115] [铜箔]
- [0116] (铜箔1):FV0-WS(古河电气工业株式会社制、商品名;厚度 $18\mu\text{m}$ 、表面粗糙度 $R_z$ (粗化面侧) $1.1\mu\text{m}$ )
- [0117] (铜箔2):FZ0-WS(古河电气工业株式会社制、商品名;厚度 $18\mu\text{m}$ 、表面粗糙度 $R_z$ (粗化面侧) $0.8\mu\text{m}$ )
- [0118] [硅烷偶联剂]
- [0119] (甲基丙烯酸(日文:メタクリル)):3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷
- [0120] (丙烯酸(日文:アクリル)):3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷
- [0121] (异氰脲酸酯):三(三甲氧基甲硅烷基丙基)异氰脲酸酯
- [0122] (环氧):2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷
- [0123] (胺):N-苯基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷
- [0124] (乙烯基):乙烯基三甲氧基硅烷
- [0125] (实施例1~10、比较例1~6)
- [0126] 如表1~2所示,将规定的硅烷偶联剂溶解于水中至 $2.0\text{g/L}$ 而得到水溶液。将该水溶液用浸渍方式均匀地涂敷到经铬酸盐处理的厚度 $18\mu\text{m}$ 的电解铜箔(铜箔1或铜箔2)的粗化面。然后,在 $100^\circ\text{C}$ 干燥4分钟而得到硅烷偶联剂处理铜箔。
- [0127] 然后,按照达到表1~2所示比例的方式将各原料混合,将这些在室温( $25^\circ\text{C}$ )下搅拌而得到树脂组合物。接着,将得到的树脂组合物溶解于甲苯而得到树脂清漆。将该树脂清漆涂敷于硅烷偶联剂处理铜箔的粗化面。然后,将涂敷有清漆的铜箔在 $110^\circ\text{C}$ 干燥4分钟,得到具有厚度 $3\mu\text{m}$ 的树脂层(粘接剂层)的带有粘接剂的铜箔。
- [0128] 将该带有粘接剂的铜箔重叠在预浸渍体(京瓷制、商品名:TLP-596MN、厚度 $100\mu\text{m}$ )的上方和下方。然后,在 $3\text{MPa}$ 的加压下进行 $195^\circ\text{C}$ 、100分钟的加热,使带有粘接剂的铜箔和预浸渍体中的树脂固化,得到具有 $0.14\text{mm}$ 的厚度的覆铜层叠板。
- [0129] (实施例11~14、比较例7~9)
- [0130] 如表3所示,将规定的硅烷偶联剂溶解于水中至 $2.0\text{g/L}$ 而得到水溶液。将该水溶液通过浸渍方式均匀地涂敷在经铬酸盐处理的厚度 $18\mu\text{m}$ 的电解铜箔(铜箔1)的粗化面。然后,在 $100^\circ\text{C}$ 下干燥4分钟,得到硅烷偶联剂处理铜箔。
- [0131] 然后,按照达到表3所示的比例的方式将各原料混合,将这些在室温( $25^\circ\text{C}$ )下搅拌,得到树脂组合物。接着,将得到的树脂组合物溶解于甲苯而得到树脂清漆。在该树脂清漆中浸渍厚度 $100\mu\text{m}$ 的玻璃织布(旭化成株式会社制、商品名:#2116),从而使树脂清漆浸渗于玻璃织布。然后,将该浸渗有树脂清漆的玻璃织布在 $130^\circ\text{C}$ 干燥7分钟,得到具有 $100\mu\text{m}$ 的厚度的预浸渍体。需要说明的是,预浸渍体中的基材比例为60质量%。

[0132] 将8片该预浸渍体重叠而制造层叠体。进一步在该层叠体的两面层叠上述中得到的硅烷偶联剂处理铜箔。然后,在4MPa的加压下进行195℃、75分钟的加热,使预浸渍体中的树脂固化,得到具有0.8mm的厚度的覆铜层叠板。

[0133] [试验例]

[0134] 然后,对于实施例1~14和比较例1~9中得到的覆铜层叠板、以及使用该覆铜层叠板的布线板进行以下的评价。将结果汇总示于表1~3。

[0135] (剥离强度)

[0136] 对于覆铜层叠板,进行铜箔的90度剥离试验,从而测定剥离强度(kN/m)。

[0137] (耐热性)

[0138] 在288℃、300℃或320℃的焊料中浸渍覆铜层叠板5分钟,观察铜箔的膨胀。对3片覆铜层叠板进行观察,按照以下的基准进行评价。

[0139] “优良”:在320℃下3片均未发生膨胀。

[0140] “良”:在300℃下3片均未发生膨胀。

[0141] “不良”:在300℃下,至少1片发生了膨胀。

[0142] (耐回流性)

[0143] 在得到的覆铜层叠板上形成通孔后,形成电路(布线层)和通孔导体而得到内层板。将该内层板和预浸渍体(京瓷制:TLP-596MN 100μm)重叠,在190℃、4MPa下加热加压,得到3.0mm布线板。对于耐回流性,在前处理:85℃/85%/168小时、回流条件:无Pb回流(260℃)下进行试验,用扫描型电子显微镜确认分层的发生。

[0144] “优良”:回流20次后没有发生分层。

[0145] “良”:回流10次后没有发生分层。

[0146] “不良”:一部分发生了分层。

[0147] (绝缘可靠性)

[0148] 在得到的覆铜层叠板上形成通孔后,形成电路(布线层)和通孔导体而得到内层板。将该内层板和预浸渍体(京瓷制:TLP-596MN 100μm)重叠,在190℃、4MPa下加热加压而得到3.0mm布线板。对于通孔间的绝缘性,在前处理:无Pb回流循环10次、条件:65℃/85%/50VDC下进行试验,确认绝缘电阻,按照以下的基准进行评价。

[0149] “优良”:2000h后,绝缘电阻可以维持 $10^8 \Omega$ 以上。

[0150] “良”:1000h后,绝缘电阻可以维持 $10^8 \Omega$ 以上。

[0151] “不良”:一部分的绝缘电阻为 $10^8 \Omega$ 以下。

[0152] (连接可靠性)

[0153] 在得到的覆铜层叠板上形成通孔后,形成电路(布线层)和通孔导体而得到内层板。将该内层板和预浸渍体(京瓷制:TLP-596MN 100μm),重叠,在190℃、4MPa下加热加压,从而得到3.0mm布线板。

[0154] 对于通孔导体与布线板的连接性,按照前处理:无Pb回流循环10次,条件:重复进行-65℃×30分钟和125℃×30分钟下的温度循环的方式来进行试验,用扫描型电子显微镜对布线基板的截面进行确认,按照以下的基准进行评价,汇总示于表中。

[0155] “优良”:通孔导体和布线板在2000个循环后仍连接。

[0156] “良”:通孔导体和布线板在1000个循环后仍连接。

[0157] “不良”：一部分的通孔导体和布线板未连接。

[0158] [表1]

			实施例									
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
(树脂 质量 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
	(其它)		30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
处理 铜箔	铜箔		铜箔 1					铜箔 2	铜箔 1	铜箔 2	铜箔 2	
	表面粗糙度 Rz		1.1 μm					0.8 μm	1.1 μm	0.8 μm		
	硅烷偶联剂		甲基丙烯酸			丙烯酸		异氰脲酸酯				
特 性	剥离强度		0.7	0.7	0.7	0.7	0.9	0.9	0.7	0.9	0.9	0.7
	耐热性		优良	良	优良	良	优良	优良	优良	优良	优良	优良
	耐回流性		优良	优良	优良	优良	优良	良	良	优良	良	良
	绝缘可靠性		优良	优良	优良	优良	优良	良	良	优良	良	良
	连接可靠性		优良	优良	优良	优良	优良	良	良	优良	良	良

[0160] [表2]

			比较例					
			1	2	3	4	5	6
(树脂 质量 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
	(其它)		30	30	30	30	30	30
处理 铜箔	铜箔		铜箔 1					
	表面粗糙度 Rz		1.1 μm					
	硅烷偶联剂		环氧		胺		乙烯基	
特 性	剥离强度		0.2	0.9	0.2	0.9	0.7	0.9
	耐热性		不良	优良	良	良	不良	良
	耐回流性		不良	良	良	良	不良	良
	绝缘可靠性		不良	良	不良	良	良	良
	连接可靠性		不良	良	良	良	不良	良

[0162] [表3]

[0163]

		实施例				比较例			
		11	12	13	14	7	8	9	
树脂组合 物 (质量份)	(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
	(其它)		30	30	30	30	30	30	30
处理 铜箔	种类		铜箔 1						
	表面粗糙度Rz		1.1 μm						
	硅烷偶联剂		甲基丙烯酸	丙烯酸	异氰脲酸酯	环氧	胺	乙烯基	
特 性	剥离强度		0.7	0.7	0.9	0.9	0.2	0.2	0.7
	耐热性		优良	良	优良	优良	不良	良	不良
	耐回流性		优良	优良	优良	优良	不良	良	不良
	绝缘可靠性		优良	优良	优良	优良	不良	不良	良
	连接可靠性		优良	优良	优良	优良	不良	良	不良

[0164] 由表1~3可知,使用以下的带有粘接剂的铜箔的覆铜层叠板,可以提高其剥离强度和耐热性,所述带有粘接剂的铜箔为:在具有用甲基丙烯酸硅烷、丙烯酸硅烷、异氰脲酸酯硅烷中的任一者进行了表面处理的粗化面的铜箔的表面的粗化面侧表面,设置有含有特定的聚苯醚、氰脲酸酯化合物、有机过氧化物以及丁二烯-苯乙烯共聚物的树脂组合物的带有粘接剂的铜箔。此外,使用该覆铜层叠板制作电路板时,可以提高其耐回流性、绝缘可靠性、连接可靠性。

[0165] 符号说明

[0166] 1…带有粘接剂的铜箔、2…铜箔、3…粘接剂层、10…覆铜层叠板、11…预浸渍体、20…多层板、21…内层板。

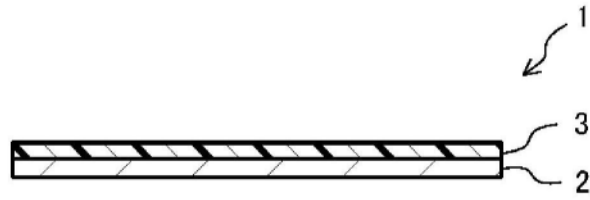


图1

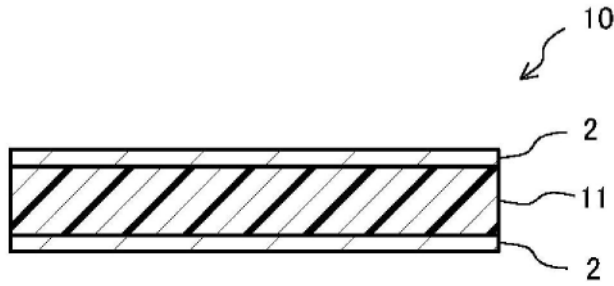


图2

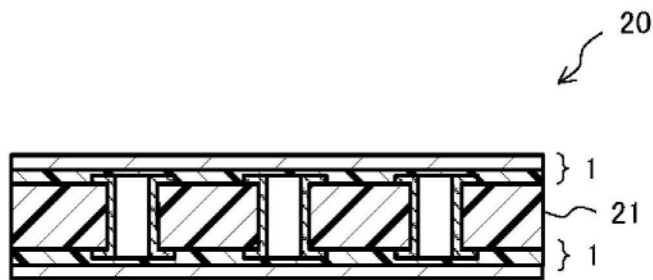


图3