

# 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：**97 151 346**

※ 申請日期：**97.12.30**

※IPC 分類：**B32B 15/08 (2006.01)**

一、發明名稱：(中文/英文)

無接著劑可撓性積層板

**7/04 (2006.01)**

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

日礦金屬股份有限公司 / Nippon Mining & Metals Co., Ltd.

代表人：(中文/英文)

岡田 昌德

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本東京都港區虎門二丁目 10 番 1 號

10-1, Toranomom 2-Chome, Minato-ku, Tokyo 105-0001, JAPAN

國 籍：(中文/英文)

日本 / JAPAN

三、發明人：(共 3 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 牧野 修仁 / MAKINO, NOBUHITO

2. 保倉 章人 / HOKURA, AKITO

3. 稻住 肇 / INAZUMI, HAJIME

國 籍：(中文/英文)

1.-3. 日本 / JAPAN

#### 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：

日本、2008.02.04、JP2008-024019

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】

本發明係關於一種可用作為可撓性印刷基板、TAB(Tape Automated Bonding, 捲帶式自動接合)基板、COF(Chip On Film, 薄膜覆晶)基板等電子零件封裝材料的無接著劑可撓性積層板。

### 【先前技術】

於聚醯亞胺膜積層主要由銅所構成之金屬導體層的FCCL(Flexible Copper Clad Laminate, 可撓性銅箔基板)係廣泛用作為電子產業中電路基板的材料。其中, 在聚醯亞胺膜與金屬層之間不具有接著劑層的無接著劑可撓性積層板(特別是二層金屬化積層體)係隨著電路配線寬度的細節距(fine pitch)化而受到注目的材料。

在製造無接著劑可撓性積層板、特別是製造滿足細節距的無接著劑可撓性積層板時, 主要係進行所謂金屬化法, 亦即藉由濺鍍(sputtering)、CVD(chemical vapor deposition, 化學蒸氣沈積)、蒸鍍等乾式法, 預先在聚醯亞胺膜形成由與聚醯亞胺接著性良好的材料所構成之黏結層、及後面步驟的電鍍中發揮陰極兼電流的導電體作用的金屬種晶層, 接著藉由電鍍而製膜出將成為電路基板導體層之金屬層(參照專利文獻1)。

在該金屬化法中, 為了提高金屬層與聚醯亞胺膜的密合力, 在形成金屬層之前, 藉由電漿處理, 對聚醯亞胺膜

表面進行表面污染物質的除去以及進行用以提昇表面粗度的改質(參照專利文獻 2 及專利文獻 3)。

於該金屬化法中，通常在聚醯亞胺膜上藉由濺鍍等乾式鍍敷法預先形成金屬層時，設法藉由選擇中間層的材料來改良密合性或蝕刻性(參照專利文獻 4)；就電路形成時的熱處理或在使用環境下的長期可靠性等觀點而言，必須作進一步改善。但現狀是仍未達到充分的改良。

專利文獻 1：日本專利第 3258296 號公報

專利文獻 2：日本專利第 3173511 號公報

專利文獻 3：日本專利特表 2003-519901 號公報

專利文獻 4：日本專利特開平 6-120630 號公報

### 【發明內容】

本發明之課題在於：提高無接著劑可撓性積層板(特別是二層金屬化積層體)之金屬層與聚醯亞胺膜的密合力。

鑒於上述課題，本發明係提供以下發明。

本發明提供一種無接著劑可撓性積層板，其係由至少一面經電漿處理的聚醯亞胺膜與形成於經電漿處理之面之黏結層(tie coat layer)、形成於黏結層上之金屬導體層所構成者，其特徵在於：

黏結層的實測密度  $\rho_p$  與理論密度  $\rho_t$  之比  $\rho_p/\rho_t$  為  $\rho_p/\rho_t > 0.6$ ，較佳為  $\rho_p/\rho_t > 0.7$ 。

黏結層可使用鎳、鉻、鈷、鎳合金、鉻合金、鈷合金中任一種。該等均為可提高聚醯亞胺膜層與金屬導體層之

密合性的材料，進而在電路設計時可進行蝕刻。該等材料在製作無接著劑可撓性積層板時較為有用。

但是，本發明的主要目標係藉由增大黏結層的密度、進而增大黏結層與聚醯亞胺的接觸面積來提昇密合力，而不是依賴於材料固有的特性，因此應可理解本發明中並未否定選擇上述以外的材料。

金屬種晶層及金屬導體層可使用銅或銅合金。其亦同樣未否定選擇其他材料。

本發明中，最重要的是使黏結層的實測密度  $\rho_p$  與理論密度  $\rho_t$  之比  $\rho_p/\rho_t > 0.6$ ，更佳為  $\rho_p/\rho_t > 0.7$ 。藉此可提高無接著劑可撓性積層板的密合力。

本發明係一種無接著劑可撓性積層板，其係由至少一面經電漿處理的聚醯亞胺膜、形成於經電漿處理之面之黏結層、形成於黏結層上之金屬導體層所構成，且具有以下優異效果：藉由使黏結層的實測密度  $\rho_p$  與理論密度  $\rho_t$  之比  $\rho_p/\rho_t$  為  $\rho_p/\rho_t > 0.6$ ，而可提高聚醯亞胺膜與金屬層間在積層後的密合力。

### 【實施方式】

接著，對本發明的具體例加以說明。再者，以下的說明係為了使本發明易於理解，而發明的本質並非限定於該說明。亦即包括本發明所含的其他態樣或變形。

本發明之基礎如下：於聚醯亞胺膜的至少一面形成黏結層，進而於該黏結層表面形成金屬導體層，藉此製作無

接著劑可撓性積層板。此處，藉由對聚醯亞胺膜表面進行電漿處理來進行表面污染物質的除去以及表面的改質。

接著，藉由濺鍍於經改質之聚醯亞胺表面形成黏結層以及於該黏結層上形成金屬種晶層。接著，藉由電鍍而製膜出將成為電路基板導體層之金屬層。此時，本發明人發現：藉由對濺鍍條件進行各種變更，會使黏結層的實測密度  $\rho_p$  與理論密度  $\rho_t$  之比  $\rho_p/\rho_t$  不同，測定該等樣品密合強度的結果發現： $\rho_p/\rho_t$  對密合力很重要。

若黏結層的實測密度  $\rho_p$  與理論密度  $\rho_t$  之比  $\rho_p/\rho_t$  為 1，則可完美地形成黏結層並且完全無間隙，因此聚醯亞胺與黏結層整面接觸，而形成理論上的最密接觸面積。

另一方面，若  $\rho_p/\rho_t < 1$ ，則會於黏結層中產生空隙，當該空隙不是形成於黏結層中而是形成於黏結層與聚醯亞胺接觸的區域時，則黏結層與聚醯亞胺的實際接觸面積會減少。

黏結層與聚醯亞胺的密合強度為接觸部分的結合強度  $\times$  接觸面積，因此接觸面積的減少即為密合強度的減少。因此自然明白  $\rho_p/\rho_t = 1$  為最佳的黏結層，但若考慮到現實中工業上的濺鍍技術時，則較難認為  $\rho_p/\rho_t = 1$ 。

又，儘管  $\rho_p/\rho_t$  不等於 1，但其並非會立即牽涉到實際接觸面積的減少。

其第 1 個理由係：儘管  $\rho_p/\rho_t$  不等於 1，但所生成的空隙並非全部產生在黏結層與聚醯亞胺的界面。第 2 個理由係：聚醯亞胺係由高分子鏈所構成，且其 1 分子達數 10 nm，

因此即便在黏結層與聚醯亞胺的界面上產生空隙，該空隙亦小於聚醯亞胺的分子鏈，若如此則可視為實際接觸面積未降低。

本發明人努力研究  $\rho_p/\rho_t$  與密合力的關係，結果為若  $\rho_p/\rho_t < 0.6$  則密合力降低。此時可知：會對接著力造成影響程度的空隙係產生於黏結層與聚醯亞胺的界面。發現此一關係成為本發明的重大要素。

至於於聚醯亞胺膜經電漿處理之面形成黏結層及金屬導體層而成之無接著劑可撓性積層板的聚醯亞胺膜與金屬層間在積層後的密合力，通常係以「剝離強度」的形式加以測定，該剝離強度以  $\rho_p/\rho_t = 0.6$  為界，在其以上時剝離強度會上升。

在剝離強度相當強時，剝離係發生於聚醯亞胺內部。通常將其稱為凝聚破壞。其原因在於：金屬/聚醯亞胺界面的密合力強於聚醯亞胺本身的強度。另一方面，若減少黏結層與聚醯亞胺的接觸面積，則非接觸區域在該部位(界面)會輕易地剝離，因此形成金屬/聚醯亞胺界面附近的剝離(界面破壞)與聚醯亞胺內部的剝離(凝聚破壞)之混合模式，並且常態剝離會減少。

本發明係藉由以下方式來解決上述問題：使由經電漿處理的聚醯亞胺膜、形成於經電漿處理之面之黏結層、形成於黏結層上之金屬導體層所構成之無接著劑可撓性積層板中黏結層的實測密度  $\rho_p$  與理論密度  $\rho_t$  之比  $\rho_p/\rho_t$  為  $\rho_p/\rho_t > 0.6$ 。

關於藉由濺鍍所形成之膜的密度，廣為人知的是 Ar 氣體壓力、基板溫度會對膜密度造成影響。此外，濺鍍中的靶形狀、載置方法、電漿放電的電壓、頻率、磁場的強度及其分布形狀等、製造步驟中的多種條件及其相互作用亦會對膜密度造成影響。

於本發明中，根據該等條件，選擇較適合的條件可達成  $\rho_p/\rho_t > 0.6$ 。其為可理解本發明之本發明所屬技術領域中具有通常知識者所可容易進行的條件。

#### 實施例

接著，基於實施例及比較例進行說明。再者，本實施例只不過為一例，並非僅限定於該例。亦即，包括本發明所含的其他態樣或變形。

聚醯亞胺膜所使用的材料並無特別限制。例如市場上有：宇部興產製造的 Upilex、杜邦 (DuPont)/杜邦-東麗 (DuPont-Toray) 製造的 Kapton、Kaneka 製造的 Apical 等，任一聚醯亞胺膜均可適用本發明。但並不限定於此種特定種類。於本實施例及比較例中係使用宇部興產製造的 Upilex-SGA 作為聚醯亞胺膜。

#### (實施例 1)

將聚醯亞胺膜設置於真空裝置內並進行真空排氣後，再實施使用氧氣之聚醯亞胺的電漿處理。

接著，藉由濺鍍形成黏結層及金屬種晶層。黏結層設定為 Ni-20 wt%Cr：理論密度相當於 25 nm，金屬種晶層設定為 Cu：300 nm。

黏結層的濺鍍係於以下條件下進行：靶-濺鍍間距離：80 mm 之 DC 磁控方式、電力密度為  $0.95 \text{ W/cm}^2$ 、Ar 氣體壓力為  $0.24 \text{ Pa}$ 。

接著，藉由電鍍於上述金屬種晶層形成由銅所構成的金屬導體層(厚度  $8 \mu\text{m}$ )，由此製作二層金屬化積層體。

對上述方式所得之試樣測定密合力。密合力的測定係藉由 JISC6471(可撓性印刷配線板用覆銅積層板試驗方法)來實施。又，將所製作的二層金屬化積層體之經正確測定面積後之樣品的銅層蝕刻除去後，將黏結層蝕刻溶解並對其溶液進行濕式分析來定量黏結層，並計算理論密度時之厚度  $t_t$ 。

接著，保護所製作的二層金屬化積層體的一部分免於蝕刻液之狀態下，將其餘部分進行蝕刻直至金屬完全被除去而露出聚醯亞胺表面為止。接著，將保護用膜除去，並將硝酸系蝕刻液中所殘留的銅層完全除去。

製作出於上述方式所製作的聚醯亞胺膜上的一部分區域中僅殘留黏結層之樣品，並測定黏結層部分與聚醯亞胺部分的階差，藉此測定黏結層的實際厚度  $t_p$ 。

測定係於下述條件下進行。

裝置 島津製作所製造 掃描型探針顯微鏡  
SPM-9600

條件 動態模式

掃描範圍  $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$

像素數  $512 \times 512$

以上述方式所得之實際的黏結層厚度  $t_p$  與由濕式分析所求得之理論密度中的厚度  $t_t$  之比  $t_p/t_t$ ，等於黏結層的實測密度  $\rho_p$  與理論密度  $\rho_t$  之比  $\rho_p/\rho_t$ 。

表 1 表示測定、計算出之  $\rho_p/\rho_t$  以及該樣品的剝離強度。亦即，該表 1 係表示黏結層的實測密度  $\rho_p$  與理論密度  $\rho_t$  之比  $\rho_p/\rho_t$  與剝離強度之關係。

再者，關於理論密度係使用由構成黏結層之各成分元素單體的密度以及各成分元素之比所算出者，亦即 Ni 密度  $(8.9 \text{ mg/m}^3) \times 0.8 + \text{Cr 密度 } (7.2 \text{ mg/m}^3) \times 0.2 = 8.56 \text{ mg/m}^3$ 。

如表 1 所示，本實施例 1 中， $\rho_p/\rho_t$  為 0.73，此時的剝離強度為 0.76 kN/m，剝離強度得到較大提昇。

[表 1]

	$\rho_p/\rho_t$	剝離強度 kN/m
實施例 1	0.73	0.76
實施例 2	0.80	0.74
實施例 3	0.90	0.76
比較例	0.55	0.69

### 實施例 2

除了將黏結層之濺鍍的電力密度變更為  $1.9 \text{ W/cm}^2$  以外，以與實施例 1 相同的方法製作樣品，並製作二層金屬化積層體。以與實施例 1 相同的方法測定所得樣品的  $\rho_p/$

$\rho_t$ 、及該樣品的剝離強度。同樣地將其結果示於表 1。

如表 1 所示，於本實施例 2 中， $\rho_p/\rho_t$  為 0.80，此時的剝離強度為 0.74 kN/m，剝離強度大大地提昇。

### 實施例 3

除了將黏結層之濺鍍的電力密度變更為  $2.9 \text{ W/cm}^2$  以外，以與實施例 1 相同的方法製作樣品，並製作二層金屬化積層體。以與實施例 1 相同的方法測定所得樣品的  $\rho_p/\rho_t$ 、及該樣品的剝離強度。同樣地將其結果示於表 1。

如表 1 所示，於本實施例 3 中， $\rho_p/\rho_t$  為 0.90，此時的剝離強度為 0.76 kN/m，剝離強度大大地提昇。

### (比較例)

首先，起初將聚醯亞胺膜設置於真空裝置內進行真空排氣後，再實施使用氧氣之聚醯亞胺的電漿處理。接著藉由濺鍍形成黏結層及金屬種晶層。

黏結層設定為 Ni-20 wt%Cr：25 nm，金屬種晶層設定為 Cu：300 nm。黏結層的濺鍍係於下列條件下進行：靶-濺鍍間距離：50 mm 之 DC 磁控方式、電力密度為  $2.3 \text{ W/cm}^2$ 、Ar 氣體壓力為 0.24 Pa。

接著，藉由電鍍於上述金屬種晶層形成由銅所構成之金屬導體層(厚度  $8 \mu\text{m}$ )來製作二層金屬化積層體。

以與實施例 1 相同的方法測定所得樣品的  $\rho_p/\rho_t$ 、及該樣品的剝離強度。同樣地將其結果示於表 1。

於比較例 1 中， $\rho_p/\rho_t$  為 0.55，剝離強度為 0.69 kN/m，與實施例 1~3 相比，可知剝離強度較差。

如上所述， $\rho_p/\rho_t > 0.6$  且剝離強度提昇，並且剝離強度可達成 0.70 kN/m 以上。又，如表 1 所示可知： $\rho_p/\rho_t > 0.7$ ，剝離強度超過 0.70 kN/m，並具有大致穩定的剝離強度。

根據以上可知：提昇黏結層的密度係提高剝離強度的重大因素。亦即，取得實測黏結層的密度( $\rho_p$ )與理論密度( $\rho_t$ )之比，並以此  $\rho_p/\rho_t$  為指標，藉此可確實地提高剝離強度。

藉此可製造剝離強度較高的無接著劑可撓性積層板，並獲得該無接著劑可撓性積層板。

本發明係一種無接著劑可撓性積層板，其係由至少一面經電漿處理的聚醯亞胺膜、形成於經電漿處理之面之黏結層、形成於黏結層上之金屬導體層所構成，藉由使黏結層的實測密度  $\rho_p$  與理論密度  $\rho_t$  之比  $\rho_p/\rho_t$  為  $\rho_p/\rho_t > 0.6$ ，進而  $\rho_p/\rho_t > 0.7$ ，而可提高聚醯亞胺膜與金屬層間在積層後的密合力，根據以上所述可確認本發明的有效性。

(產業利用性)

本發明係一種無接著劑可撓性積層板，其係由至少一面經電漿處理的聚醯亞胺膜、形成於經電漿處理之面之黏結層、形成於黏結層上之金屬導體層所構成，且具有藉由使黏結層的實測密度  $\rho_p$  與理論密度  $\rho_t$  之比  $\rho_p/\rho_t > 0.6$ ，而可提高密合力的優異效果，因此為可用作為撓性印刷基板、TAB 基板、COF 基板等電子零件封裝材料之無接著劑可撓性積層板。

【圖式簡單說明】

無

【主要元件符號說明】

無

## 五、中文發明摘要：

本發明之無接著劑可撓性積層板係由至少一面經電漿處理的聚醯亞胺膜、形成於經電漿處理之面上之黏結層、形成於黏結層上之金屬種晶層、進而形成於金屬種晶層上之金屬導體層所構成者，其特徵在於：黏結層的實測密度  $\rho_p$  與理論密度  $\rho_t$  之比  $\rho_p/\rho_t$  為  $\rho_p/\rho_t > 0.6$ 。本發明之課題係提高無接著劑可撓性積層板(特別是二層金屬化積層體)之金屬層與聚醯亞胺膜的密合力。

## 六、英文發明摘要：