

# 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：97126046

※申請日期：97.7.10

※IPC 分類：H05K1/03,

3/00.

C08L63/00

67/00.

29/14

C08K3/22

一、發明名稱：(中文/英文)

具有介電層之銅箔

二、申請人：(共1人)

姓名或名稱：(中文/英文)

三井金屬鑛業股份有限公司/MITSUI MINING & SMELTING CO., LTD.

代表人：(中文/英文) 竹林義彥

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國東京都品川區大崎一丁目11番1號

國籍：(中文/英文) 日本/JAPAN

三、發明人：(共2人)

姓名：(中文/英文)

1. 金尾義則

2. 佐藤哲朗

國籍：(中文/英文)

1. 日本/JAPAN

2. 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：

1. 日本、2007/07/10、2007-180820

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，係關於形成印刷電路板之電容電路時所使用之具有介電層之銅箔。

### 【先前技術】

近年來的電子通信機器，被要求 GHz~THz 程度的高速信號傳達特性。在使用於被要求如此之高頻程度的高速信號的傳達之通信機器之具備通信電路的印刷電路板，也被要求小型化、高密度實裝化。被要求如此高頻信號的傳達之通信電路，高頻電流有僅在配線電路的表層附近流動的傾向（集膚效應），在其表層附近若有凹凸，則會成為信號雜訊的原因，因此配線電路的表層狀態以光滑平坦的狀態為佳。

又，為防止在高頻電流流過配線電路時在鄰近電路間產生的高頻信號的干涉造成的電氣雜訊，使用將配線電路埋設配置於絕緣樹脂基材的內部，以絕緣樹脂埋住電路間隙，使配線電路的上面與基材表面位於略為同樣的平面內之具有埋設電路之印刷電路板。然後，在此具有埋設電路之印刷電路板之內層電路中，使電子通信機器的動作圓滑，且為達成省電力化，來形成電容電路層。

然後，從電子零件實裝的觀點來看，也要求為謀求電子通信機器信號的傳送速度的高速化，使用對應高頻之具有埋設電路之印刷電路板，來防止信號延遲、信號衰減的

現象。亦即，藉由將以往實裝於印刷電路板表面之電容器、線圈、可變電阻等所謂被動元件埋入多層印刷電路板之層內來形成，來縮短配線距離，而可減少電氣雜訊來進行。

更且，在最近的行動電話等以超過 1GHz 的高頻信號來動作之裝置中，要求在高頻領域之流過印刷電路板之電路的信號傳送損失要更小。因此，在多層印刷電路板內藏之電容電路中，當然也要求傳送損失小。此傳送損失，係如式 1 所示，為介電損失與導體損失的和。因此，為使此傳送損失低，需要使介電損失、導體損失皆小。

[式 1]

$$[\text{傳送損失}] = [\text{介電損失}] + [\text{導體損失}]$$

此介電損失，係藉由式 2 所示之式來計算之值，介電率以及介電正接愈小值愈低。因此，若介電損失小的情況時，介電正接也小，雙方的值為連動。

[式 2]

$$[\text{介電損失}] = K \times [\text{周波數}] \times [\text{介電率}]^{t/2} \times [\text{介電正接}]$$

但是，k 為由於介電材的材質而變動的係數

然而，多層印刷電路板所內藏之電容電路的電容量，係藉由式 3 所示之式來表示。從此式 3 可理解到，若使電極面積及電極間距離為一定，單純降低介電率，電容電路的電容量變小，而變的無法得到小型且高容量的電容電路。因此，若一起考慮式 2 與式 3，只有介電正接被要求儘可能小。

[式 3]

$$[\text{電容量}] = [\text{比介電率}] \times [\text{真空介電率}] \times ([\text{電極面積}] / [\text{電極間距離}])$$

因此，在高頻用印刷電路板之內層上形成內藏電容電路時，以介電正接及介電損失小，且具備適度的介電率之絕緣材料來形成介電層為佳。然後，在印刷電路板之內層上形成內藏電容電路時，普遍使用具有介電層之銅箔。

作為適用於如此具有介電層之銅箔之介電成之形成的樹脂，例如，在專利文獻 1(日本國專利申請：特開 2004-210941 號公報)中，開示包含由活性酯化合物與環氧樹脂所形成之硬化性混合物、配合於前述硬化性混合物中之介電體陶瓷粉末、與聚芳酯之樹脂混合物。

又，在專利文獻 2(日本國專利申請：特開平 9-40933 號公報)中，開示著作為小型高頻電路之形成所使用的銅箔接著劑，將熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂及陶瓷介電體粉末作為必須成分，藉由調整對於接著劑黏結劑之陶瓷介電體粉末的含有量的比率，而在高頻電路用途中，具有與陶瓷基板差不多的介電率之銅箔用接著劑。

然而，為對應高頻電路的小型化、高密度實裝化、高速傳送化，僅上述專利文獻 1 及專利文獻 2 所開示的發明是不夠的，而被要求更高度的性能。以下，說明關於將專利文獻 1 及專利文獻 2 所開示的發明應用於具有介電層之銅箔之介電層形成時的情況的問題點。

使用專利文獻 1 所開示的樹脂組合物來製造具有介電層之銅箔，將此具有介電層之銅箔貼合在內層核心材上，

試著製造具備電容電路的印刷電路板。其結果，可知由於形成之介電層很脆弱，缺乏可撓性，而在操作時需要注意，在介電層與內層核心材之配線電路之間缺乏密著安定性，且電容電路的介電特性不安定。

又，若使用專利文獻 2 所開示之小型高頻電路形成時所使用之銅箔用接著劑，藉由調整對於接著劑黏結劑之介電體陶瓷介電體粉末的含有量比率，作為具有與陶瓷基板差不多之介電率的銅箔用接著劑，將其塗布於銅箔的表面上而可得到具有介電層之銅箔。然而，作為介電材，若愈為了得到與陶瓷差不多的介電率而使陶瓷介電體粉末的含有量提高，則不僅愈顯著缺乏在介電層與內層核心材的配線電路之間的密著性，且形成之介電層脆弱而欠缺可撓性，在操作時需要注意。

因此，在本發明中，將在絕緣樹脂基材內埋設配置了內層電路之具有埋設電路的印刷電路板作為內層核心材，係以在此表面上貼合具有介電層之銅箔之介電層，將位於外層之具有介電層之銅箔之銅箔層蝕刻加工，形成電容電路而可得到在製造高頻信號傳送用時所使用的印刷電路板時所用的具有介電層之銅箔為對象。然後，使該內層核心材的內層電路表面與介電層之密著性提高，而以提供為形成具備低介電正接之電容電路層之具有介電層之銅箔為目的。

#### 【發明內容】

**【發明所欲解決之課題】**

為解決上述課題，本發明者們經過精心銳意的研究，瞭解到藉由採用以下所述具有介電層之銅箔，可解決上述課題。

與本發明有關之印刷電路板製造用之具有介電層之銅箔，係在基材樹脂內配置埋設了使電路上面與基材表面位於略為同一平面的電路之具有埋設電路之印刷電路板的表面上貼附之為形成電容電路層之具有介電層之銅箔，該具有介電層之銅箔，係在銅箔之單面上具備以含有介電體粉之半硬化樹脂來形成之介電層，其特徵在於：該介電層係由環氧樹脂、活性酯樹脂、聚乙烯醇縮醛樹脂、硬化促進劑所形成之樹脂組合物中分散含有介電體粉末成為半硬化狀態之介電體粉末含有樹脂層。

與本發明有關之具有介電層之銅箔之前述介電層，為在環氧樹脂、活性酯樹脂、聚乙烯醇縮醛樹脂、硬化促進劑所形成之樹脂組合物重量為 100 重量分時，使用含有環氧樹脂 25 重量份~60 重量分之樹脂組合物來形成之物為佳。

與本發明有關之具有介電層之銅箔之前述介電層，為在環氧樹脂、活性酯樹脂、聚乙烯醇縮醛樹脂、硬化促進劑所形成之樹脂組合物重量為 100 重量分時，使用含有活性酯樹脂 28 重量份~60 重量分之樹脂組合物來形成之物為佳。

然後，與本發明有關之具有介電層之銅箔之前述介電

層，為在含有環氧樹脂、活性酯樹脂、聚乙烯醇縮醛樹脂、硬化促進劑之樹脂組合物重量為 100 重量分時，使用含有環氧樹脂與活性酯樹脂之合計含有量為 78 重量份~95 重量分之樹脂組合物來形成之物為佳。

與本發明有關之具有介電層之銅箔之前述介電層，為在環氧樹脂、活性酯樹脂、聚乙烯醇縮醛樹脂、硬化促進劑所形成之樹脂組合物重量為 100 重量分時，使用含有聚乙烯醇縮醛樹脂 1 重量份~20 重量分之樹脂組合物來形成之物為佳。

與本發明有關之具有介電層之銅箔之前述介電層，為在環氧樹脂、活性酯樹脂、聚乙烯醇縮醛樹脂、硬化促進劑所形成之樹脂組合物重量為 100 重量分時，使用含有硬化促進劑 0.01 重量份~2 重量分之樹脂組合物來形成之物為佳。

與本發明有關之構成具有介電層之銅箔之前述介電層之樹脂組合物，在該樹脂組合物重量為 100 重量分時，構成該樹脂組合物之環氧樹脂、活性酯樹脂、聚乙烯醇縮醛樹脂、硬化促進劑的各成分合計量為 70 重量分以上為佳。

在與本發明有關之印刷電路板製造用之具有介電層之銅箔中，前述介電層，為在含有該介電體粉末之半硬化樹脂重量為 100wt%時，含有 65wt%~85wt%範圍的介電體粉末之物為佳。

在與本發明有關之印刷電路板製造用之具有介電層之銅箔中，前述介電層，在 MIL 規格中根據 MIL-P-13949G 來

測定時之樹脂流動性為未滿 1% 為佳。

在與本發明有關之印刷電路板製造用之具有介電層之銅箔中，包含於前述介電層之前述介電體粉末，使用 1 次粒子徑為  $0.02\ \mu\text{m}\sim 2\ \mu\text{m}$  之範圍的介電體粒子構成的粉體為佳。

在與本發明有關之印刷電路板製造用之具有介電層之銅箔中，前述介電層，厚度為  $0.5\ \mu\text{m}\sim 25\ \mu\text{m}$  為佳。

### 【發明效果】

使用與本發明有關之具有介電層之銅箔來形成之印刷電路板之介電層，係由既定的樹脂組合物與介電體粒子構成，適合介電正接低之電容電路的介電層之形成。又，將該具有介電層之銅箔之介電層，藉由熱壓加工來貼合於內層核心材時，由於具備上述之低樹脂流動性，因此可使介電層之厚度的均一性精度提高，而可得到安定的介電特性。特別是，使用與本發明有關之具有介電層之銅箔來形成之電容電路，即使電容量相對低，由於介電正接低，因此介電損失低。其結果，作為高頻信號的傳送用印刷電路板，傳送損失低的印刷電路板製品之製造成為可能。與本發明有關之具有介電層之銅箔，係介電層與銅箔層積狀態之製品，關於其製造，可使用同於以往之具有樹脂之銅箔之製造方法及製造設備，不需要新的設備投資。

### 【實施方式】

以下，表示用以實施本發明之最佳形態。

與本發明有關之具有介電層之銅箔，為印刷電路板製造用之具有介電層之銅箔 1，為在第 1 圖所示銅箔 2 之單面上，具備含有介電體粒子 3 之介電層 4 之物，用於印刷電路板之內藏電路層之形成。在此所使用之銅箔 2，可為電解銅箔也可為壓延銅箔。然後，關於其厚度並沒有特別限定。但是，此銅箔 2，由於為形成電容電路之導體層，厚度以  $0.5\ \mu\text{m}\sim 70\ \mu\text{m}$  的範圍為佳。未滿  $0.5\ \mu\text{m}$  之厚度的銅箔，由於工業生產困難而缺乏量產性。另一方面，銅箔的厚度若超過  $70\ \mu\text{m}$ ，則微細電容電路的形成變的困難，因此不佳。又，若使用未滿  $9\ \mu\text{m}$  之厚度的銅箔之情況時，使用具備如載箔／接合介面層／銅箔層之層構成的具有載箔之銅箔為佳。這是由於載箔支持著薄的銅箔，薄的銅箔之操作變的容易之故。

然後，該介電層 3，係在含有環氧樹脂、活性酯樹脂、聚乙烯醇縮醛樹脂、硬化促進劑之半硬化樹脂內，使介電體粉末分散含有之物。以下，將分開說明含有環氧樹脂、活性酯樹脂、聚乙烯醇縮醛樹脂、硬化促進劑之樹脂組合物與介電體粉末。

首先，說明關於樹脂組合物。此樹脂組合物，係包含了環氧樹脂、活性酯樹脂、聚乙烯醇縮醛樹脂、硬化促進劑之物。因此，關於必須的成分做一說明。

對於環氧樹脂來說明。環氧樹脂，係在該樹脂組合物重量為 100 重量分時，以 25 重量分 $\sim$ 60 重量分的範圍來含有為佳。在此，若環氧樹脂的含有量為未滿 25 重量分之情

況。在構成具有介電層之銅箔之銅箔與介電層之密著性，該介電層與內層核心材之內層電路之密著性，皆無法得到充分的強度。另一方面，若環氧樹脂之含有量超過 60 重量分，則與其他樹脂成分欠缺均衡，難以同時達到作為介電層之介電特性，以及介電層與內層核心材之內層電路之良好的密著性。又，在此以「樹脂組合物重量為 100 重量分」來表示，係意味著將稱為樹脂之成分混合而得到之物為 100 重量分，為含有在此樹脂中無法避免而含有之成分（副生成物、殘渣、殘留溶劑）之物，在此明記此為本說明書共通的概念。

然後，在此所說環氧樹脂，係只要可用於電氣或電子材料用途者即可，使用上沒有特別的問題。因此，可使用眾所周知的各種環氧樹脂。例如，雙酚 F 型環氧樹脂、雙酚 A 型環氧樹脂、酚醛型環氧樹脂、鄰甲酚醛型樹脂、雙苯酚型環氧樹脂、雙苯酚酚醛型環氧樹脂、三羥基苯基甲烷型環氧樹脂、四苯基乙烷型環氧樹脂，以及這些的氫添加體或鹵素化體等的使用為可能，可將其一種或是混合二種以上來使用。特別是，從分子內具有 2 個以上的環氧基者，為雙酚 A 型環氧樹脂、雙酚 F 型環氧樹脂、雙酚 S 型環氧樹脂、酚醛型環氧樹脂、鄰甲酚醛型樹脂、脂環式環氧樹脂、溴化環氧樹脂、甘油胺型環氧樹脂的群類選出 1 種或混合 2 種以上來使用特別為佳。

對於活性酯樹脂來說明。此活性酯樹脂，係達到低介電性樹脂之機能，且與上述環氧樹脂反應硬化，而作為環

氧樹脂硬化劑來作用。在此，活性酯樹脂之含有量若未滿 28 重量分，則環氧樹脂之硬化反應變的不充分，環氧樹脂的硬化不充分。另一方面，即使活性酯樹脂之含有量超過 60 重量份，環氧樹脂的硬化狀態也不會變化，作為反應量過剩。又，活性酯樹脂的配合量，係考慮環氧樹脂重量，對於 1 當量的環氧基，使其在以羥基換算為 0.75 當量~1.25 當量的範圍為佳。

活性酯化合物，已知具備直鏈狀構造、環狀構造。然而，在本發明中，以使用具備環狀構造之芳香族系活性酯化合物為佳。這些活性酯化合物，係使含有酚性氫氧基之化合物，與具有 2 以上之與該酚性氫氧基反應而形成酯結合之基的化合物反應而得到的化合物，作為與此酚性氫氧基反應而形成酯結合之基，可舉出羧基與鹵素甲醯基（氯仿基等）。亦即，在上述專利文獻 1，如特公平 4-8444 號公報中所開示之芳香族羧酸與 1 價的酚類或是萘酚類之酯化合物、芳香族多價羧酸與芳香族羥基化合物之酯化合物等。這些活性酯化合物之合成方法，可使用無水醋酸法、界面法、直接法等眾所周知的合成法。

然後，以上所述環氧樹脂與活性酯樹脂，係在該樹脂組合物重量為 100 重量分時，含有環氧樹脂與活性酯樹脂之合計含量為 78 重量分~95 重量分為佳，環氧樹脂與活性酯樹脂之合計含有量若未滿 78 重量分時，則由於形成之介電層的介電特性劣化所以不佳。另一方面，若環氧樹脂與活性酯之合計含有量超過 95 重量分之情況時，則其他的成

分之聚乙烯醇縮醛樹脂等之含有量少組合變的不均衡，後述之樹脂流動性的調整變的困難。

更且，環氧樹脂與活性酯樹脂之配合嚴格來說，對於環氧樹脂之活性酯樹脂之配合量，考慮到環氧樹脂重量，對於 1 當量的環氧基，成為以羥基換算在 0.75 當量~1.25 當量之範圍為佳。相對於環氧樹脂之活性酯樹脂的配合量若為未滿 0.75 當量之情況，則環氧樹脂自我聚合，在以少分子之環氧樹脂來終結硬化反應的情況時，由於羥基殘留而無法得到介電正接小的介電層。另一方面，對於環氧樹脂的活性酯樹脂的配合量若超過 1.25 當量之情況，則由於硬化後的介電層中，活性酯樹脂未反應而殘留，因此介電層之耐熱特性劣化。

對於聚乙烯醇縮醛樹脂來做說明。在本發明中，聚乙烯醇縮醛樹脂係為了調整在樹脂組合物中分散混合介電體粉末而形成之半硬化狀態之介電層的樹脂流動性而使用。此聚乙烯醇縮醛樹脂係將藉由將醋酸乙烯酯之聚合反應物之聚醋酸乙烯酯加水分解而得到之醋酸乙烯醇與乙醛或丁醛反應而得到。作為在此所說之聚乙烯醇縮醛樹脂，也可使用醋酸乙烯與其他乙烯系單聚體之共聚聚合物之加水分解聚合物。然後，在本發明中所使用的聚乙烯醇縮醛樹脂之情況，使用聚合度為 1500~2500，縮醛化度為 50 重量%~85 重量%者為佳。

聚乙烯醇縮醛樹脂，係在該樹脂組合物為 100 重量分時，以含有 1 重量分~20 重量分為佳。聚乙烯醇縮醛樹脂

之含有量若未滿 1 重量分，則難以確保後述範圍之樹脂流動性。另一方面，聚乙烯醇縮醛樹脂的含有量若超過 20 重量分，則使以有機溶劑使其為樹脂假漆 (varnish) 時之對於有機溶劑的溶解性變差。

對於硬化促進劑來做說明。此硬化促進劑，係具有使環氧樹脂與活性酯樹脂之硬化反應在低溫且短時間內完成之機能。作為在此所說之硬化促進劑，可使用芳香族胺等胺類、咪唑化合物、四級銨鹽化合物等為佳。然而，在本發明之情況，以使用咪唑化合物為佳。若使用咪唑化合物作為硬化促進劑，則半硬化狀態之樹脂層硬化而形成之介電層的表面光滑。因此，該介電層與內層核心材之內層電路表面之接著性提高，且硬化後之介電層成為具備良好的韌性而為佳。

若舉例作為硬化促進劑之咪唑化合物，例如，2-十一基咪唑、2-十七基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、2-苯基-4-甲基咪唑、1-氫乙-2-十一基咪唑、1-氫乙-2-乙基-4-甲基咪唑、1-氫乙-2-苯基咪唑、2-苯基-4,5-二羥基咪唑、2-苯基-4-甲基-5-羥甲基咪唑等，這些可單獨或是混合使用。

然後，對於環氧樹脂之硬化劑的添加量，由於係分別從當量來自行導出，原本，嚴格來說，可說是沒有明記其配合比率之必要性。然而，在與本發明有關之樹脂組合物的情況，由於活性酯樹脂也有作為環氧樹脂硬化劑之機能，在樹脂組合物重量為 100 重量分時，硬化促進劑為含有 0.05 重量分~2 重量分為佳。硬化促進劑的含有量若未

滿 0.05 重量分時，由於與上述環氧樹脂的含有量之關係上，環氧樹脂及活性酯樹脂的硬化不充分，硬化後的介電層之韌性也不會提高。另一方面，若是硬化促進劑超過 2 重量分之情況時，環氧樹脂及活性酯樹脂的硬化反應變快，硬化後的介電層脆弱，引起介電層強度的低下，介電層與銅箔之接著性低下。

以上所述之樹脂組合物，係以環氧樹脂、活性酯樹脂、聚乙烯醇縮醛樹脂、硬化促進劑來構成為前提而說明。此樹脂組合物，係使能達成觸媒作用之咪唑化合物等物質介在，若加熱環氧樹脂與活性酯樹脂之混合物，則芳羰基離子從活性酯樹脂中的酯基脫離，而再生芳羰基的離子體之芳氧基離子 ( $R-O^-$ ；R 為包含置換基之苯基或是萘基)。然後，此芳氧基離子會附加於環氧樹脂之環氧基上。如此之環氧樹脂的環氧基上若附加了芳氧基離子，會生成新的氧基離子 ( $-O^-$ )，其與從活性酯樹脂脫離之芳羰基離子結合，對於 1 個環氧基的反應結束。從此反應過程可理解到，在環氧樹脂與活性酯樹脂的反應中，有不會發生極性高的羰基的特徵。由於有此特徵，在硬化反應中利用環氧樹脂與活性酯樹脂之反應之樹脂組合物，很適合形成介電正接低的介電層。

然而，不使介電正接劣化，而添加這些各成份以外之其他成分也是可能的。此時，該樹脂組合物重量為 100 重量分時，各成分(環氧樹脂、活性酯樹脂、聚乙烯醇縮醛樹脂、硬化促進劑)，其合計量為 70 重量分以上為佳。此合

計量若未滿 70 重量分，則使用此樹脂組合物形成之硬化後的介電層之介電特性的劣化變的顯著而不佳。

作為其他的成分來添加而為有用者，有橡膠成分。藉由添加橡膠成分，可使硬化後的介電層的韌性飛躍地提升。此時之橡膠成分，係作為包含天然橡膠及合成橡膠之概念來記載，後者之合成橡膠中，有苯乙烯-丁二烯橡膠、丁二烯橡膠、丁基橡膠、乙烯-丙烯橡膠等。更且，在確保形成之介電體層的耐熱性時，選擇使用丁腈橡膠、氯丁二烯橡膠、矽橡膠、胺酯橡膠等具備耐熱性的合成橡膠也是有用的。關於這些橡膠成分，與其他的樹脂成份反應來形成共聚物為佳，而在兩末端具有各種官能基者為佳。特別是，使用 CTBN(端羧基丁二烯丁腈)為有用的。

接著，在與本發明有關之印刷電路板製造用之具有介電層之銅箔中，前述介電層，在含有該介電體粉末之半硬化樹脂重量為 100wt%時，以在 65wt%~85wt%之範圍含有介電體粉末為佳。若介電體粉末的含有量未滿 65wt%之情況，則作為電容電路時無法得到充分的電容量。另一方面，若介電體粉末之含有量超過 85wt%之情況時，雖然作為介電體之電容量變高，但是由於存在於介電體層內之樹脂量變少，對於該介電層之銅箔及電路表面之密著性低下，硬化後之介電層的韌性顯著裂化而變脆，所以不佳。

然後，在此所用之介電體粉末，一次粒子徑為  $0.02\mu\text{m}$ ~ $2\mu\text{m}$  之範圍的介電材所構成粒子的集合體之粉體為佳。此介電體粉末，只要可滿足電容電路所要求的設計電容量



在上述的組合範圍內混合而成為樹脂組合物。在此慎重起見，將樹脂組合物的組合明記。最基本的樹脂組合物，為 25 重量分~60 重量分的環氧樹脂、28 重量分~60 重量分的活性酯樹脂、1 重量分~20 重量分之聚乙烯醇縮醛樹脂、0.01 重量分~2 重量分的硬化促進劑之組合。然後，更佳的情況為 30 重量分~55 重量分之環氧樹脂、34 重量分~57 重量分之活性酯樹脂、3 重量分~20 重量分之聚乙烯醇縮醛樹脂、0.05~1 重量分之硬化促進劑。這是由於可以更安定形成介電正接低之介電層。

然後，關於該樹脂組合物，(i)在該樹脂組合物重量為 100 重量分時，環氧樹脂與活性酯樹脂，使其合計含有量成為 78~95 重量分。(ii)環氧樹脂與活性酯樹脂的配合，對於 1 當量的環氧基，使其成為以羥基換算為 0.75 當量~1.25 當量的範圍來配合活性酯樹脂。(iii)對於上述基本組合，添加橡膠成分等介電層之特性調整劑的情況時，上述基本組合的各成分(環氧樹脂、活性酯樹脂、聚乙烯醇縮醛樹脂、硬化促進劑)之合計含量為 70 重量分以上。滿足以上 3 個條件，對於作為形成具備更低介電正接的介電層用之材料為佳。

接著，將該樹脂組合物，使用有機溶劑溶解，作為樹脂固形分 10wt%~40wt%之樹脂假漆。調製樹脂假漆所用的有機溶劑，若僅以溶解樹脂為目的，例如，可使用丁酮、環戊酮、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-二甲基吡啶酮、乙醇等 1 種溶劑或 2 種以上的混合溶劑的使

用為可能。然而，在本發明中所使用之樹脂組合物的情況，若考慮用於形成介電正接低的介電層之目的，則應該如以下來考慮選擇使用有機溶劑。用於本發明之樹脂組合物，係利用環氧樹脂與活性酯樹脂之反應。因此，避免使用有促進活性酯樹脂析出的可能性之乙醇、甲醇等醇系溶劑的使用為佳。若留意此點，則可溶解本發明所用之樹脂組合物全部的構成樹脂成分，且為了加速聚乙烯醇縮醛樹脂的溶解速度，N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺等極性溶劑之使用為佳。然後，更佳的情況為，如丁酮之酮系溶劑、如甲苯之芳香族碳化氫系溶劑。這是由於其可迅速進行在本發明所使用之樹脂組合物全部的構成樹脂成分之溶解，藉由為製造銅箔層積板之壓著加工時的加熱熱量，容易有效率地揮發除去，且揮發氣體的淨化處理也容易。而且，也可將樹脂假漆的黏度調節於最適合塗布於銅箔表面的黏度。

然後，將在此所述的溶劑添加混合於該樹脂組合物，使其成為樹脂固形分為 10wt%~40wt%之樹脂假漆。在此所示之樹脂固形分的範圍中，在塗布銅箔的表面時，在混合介電體粉末的狀態，而可形成膜厚精度最佳的樹脂膜。在樹脂固形分未滿 10wt%之情況時，黏度過低，塗布於銅箔表面後，樹脂假漆流動而難以確保樹脂膜的膜厚均一性。相對於此，樹脂固性分若超過 40wt%之情況，則黏度變高，對銅箔表面之均一厚度的樹脂膜之形成變的困難。

對於如以上所得到之樹脂假漆，添加介電體粉末混合

攪拌，來作為含有介電體粒子之樹脂假漆。關於此時的攪拌混合方法，並沒有特別限定。但是，介電體粉末，在半硬化該含有介電體粒子之樹脂假漆時，此半硬化樹脂重量為 100wt%時，將以 65wt%~85wt%之範圍內來含有之介電體粉末的量，添加於樹脂假漆中。

然後，將此含有介電體粒子之樹脂假漆，塗布在銅箔之單面上形成  $3\mu\text{m}\sim 300\mu\text{m}$  厚度，更佳的情況為  $5\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$  厚度的樹脂膜。對於此樹脂膜的形成，可使用雙輥筒塗布機 (comma coater)、邊緣塗布機 (lip coater)、刀刀塗布機 (knife edge coater)、凹版印刷塗布機等的連續塗布裝置的使用為可能。然後，該樹脂膜之形成後，將該樹脂膜乾燥，在銅箔表面上形成含有介電體粉末之半硬化狀態之介電層，而得到具有介電層之銅箔。此時之乾燥條件，並沒有特別限定。

更且，在與本發明有關之具有介電層之銅箔，前述介電層，以 MIL 規格中根據 MIL-P-13949G 來測定時之樹脂流動性未滿 1% 為佳。藉由使樹脂流動性未滿 1%，而可得到如下述的效果。在具備內層電路的內層核心材表面上，貼合與本發明有關之具有介電層之銅箔之介電層之情況時，即使分散混合了介電體粉之半硬化狀態的樹脂組合物再流動化，也由於樹脂流動性小，半硬化狀態的介電層與硬化後的介電層之厚度不會變化太大。因此，只要預先控制具有介電層之銅箔之階段之半硬化狀態的介電層厚度，就可以得到同於設計的厚度之硬化後的介電層，可以減少製造電

容電路時之管理重點，而可減少管理成本。

在此所說的樹脂流動性，係根據 MIL 規格的 MIL-P-13949G 來測定時之值。亦即，從與本發明有關之具有介電層之銅箔選樣 4 片 10cm 平方的試料，將此 4 片試料在重疊的狀態下以壓著溫度 171°C，壓著壓力 14kgf/cm<sup>2</sup>，壓著時間 10 分的條件來貼合，將此時之樹脂流動性以式 4 所記載之式來計算求得。但是，在本發明中之樹脂流動性的測定，由於若直接使用與本發明有關之具有介電層之銅箔則樹脂量少，無法得到測定精度的敏銳性，因此刻意製造 40 μm 厚的具有介電層之銅箔，將此作為試料。作為參考，若使用通常之預浸材以及通常的具有樹脂之銅箔(40 μm 厚樹脂層)時的樹脂流動性為 20%前後。

[式 4]

$$\text{樹脂流動性}(\%) = \frac{\text{流出樹脂重量}}{(\text{層積體重量}) - (\text{銅箔重量})} \times 100$$

在與本發明有關之印刷電路板製造用之具有介電層之銅箔中，該介電層，厚度為 0.5 μm~25 μm 為佳。厚度未滿 0.5 μm 之介電層雖可形成，但以含有介電體粉末的樹脂組合物，想要形成廣大面積的均一厚度的介電層，也難以維持膜厚之均一性。另一方面，若使該介電層的厚度較 25 μm 厚，則無法得到實用上所要求之電容量。為更明確理解本發明，示於以下之實施例。

#### 【實施例】

該介電層，係以環氧樹脂(成分 A、成分 A')、活性酯

樹脂(成分 B)、聚乙烯醇縮醛樹脂(成分 C)、硬化促進劑(成分 D)為基本成分，包含根據必要而添加之其他添加成分(成分 E)，調製了 3 種類的樹脂組合物。樹脂組合物的構成成分，係如以下所述。

成分 A：鄰甲酚醛樹脂型環氧樹脂[環氧當量 220](東都化成股份公司製 YDCN-704)

成分 A'：雙酚 A 型環氧樹脂[環氧當量 475](東都化成股份公司製 YD-011)

成分 B：活性酯樹脂[65wt%甲苯溶液，固形分的 OH 基換算量 220](大日本油 INK 化學股份公司製 EXB-9451)

成分 C：聚乙烯醇縮醛樹脂(電氣化學工業股份公司製 6000C)

成分 D：2-苯基-4-甲基-5-羥甲基咪唑(四國化成股份公司 2P4MHZ)

成分 E：架橋橡膠成分[15wt%丁酮溶液](JSR 股份公司製 XER-90)

將以上所述之樹脂成分如以下表 1 所示來配合，調製 3 種樹脂組合物(樹脂組合物 1、樹脂組合物 2、樹脂組合物 3)，使用 N,N-二甲基甲醯胺：丁酮=1：4 之混合溶劑來調製樹脂固形分 40wt%之樹脂假漆(樹脂假漆 1、樹脂假漆 2、樹脂假漆 3)。

然後，在上述樹脂假漆中，使具有以下所示之粉體特性的介電體粉末之鈦酸鋇粉(平均 1 次粒徑 =  $0.25 \mu\text{m}$ ，體積累積平均粒徑( $D_{50}$ ) =  $0.5 \mu\text{m}$ )混合分散，作為可形成含有

80wt%鈦酸鋇之半硬化狀態之介電層之含有介電體粒子之樹脂假漆。

將如以上所得到之含有介電體粒子之樹脂假漆，使用刀刃塗布機，在 $12\mu\text{m}$ 厚的銅箔的粗化面上，使形成既定厚度之含有介電體粒子之樹脂膜來塗布，進行5分鐘的風乾，之後在 $140^{\circ}\text{C}$ 的加熱氣氛中進行3分鐘的乾燥處理，形成半硬化狀態之 $20\mu\text{m}$ 厚的介電層，而得到與本發明有關之具有介電層之銅箔（具有介電層之銅箔1、具有介電層之銅箔2、具有介電層之銅箔3）。

然後，從各具有介電層之銅箔採取4片 $10\text{cm}$ 平方之試料作為樹脂流動性測定用試料，根據上述之MIL-P-13949G來進行樹脂流動性的測定。其結果，各具有介電層之銅箔，樹脂流動性皆為0.4%。

又，將各具有介電層之銅箔，在表面上具備銅箔層之內層核心材的表面上，施加 $21\text{kgf}/\text{cm}^2$ 的壓力，進行 $180^{\circ}\text{C} \times 60$ 分鐘的加熱之熱加工來得到銅箔層積板。之後，將位於外層之 $12\mu\text{m}$ 厚的銅箔，蝕刻加工成作為進行剝離強度測定用之 $1\text{mm}$ 寬的直線電路及作為介電特性的測定用之 $1\text{mm}$ 見方的上部電極形狀之試驗用電容電路。然後，以所得到之剝離強度測試用的直線電路來進行剝離強度的測試，以試驗用電容電路進行介電特性的評價。這些結果係總結表示於表2。

又，在此所說的內層核心材，係如下而製造。首先，藉由在第2圖(a)所示之易剝離型之具有載箔的銅箔10上

(具備載箔 5 / 接合界面層 6 / 銅箔層 7 的 3 層構造，在銅箔層 7 的表面上具備作為粗化處理的微細銅粒 8) 的表面上覆層乾薄膜來形成第 2 圖 (b) 所示之蝕刻光阻層 9。然後，如第 2 圖 (c) 所示，在該光阻層 9 上曝光顯影為了形成銅箔電路用之蝕刻光阻圖樣 9'。此時，如第 2 圖 (b) 及第 2 圖 (c) 所示，在載箔 5 的表面全體上，也使用同樣的乾薄膜形成了蝕刻光阻層 9。

之後，藉由銅蝕刻液，從銅箔層 7 形成了微細銅粒 8 之面蝕刻，而形成如第 3 圖 (d) 之電路 11。電路 11 形成後，使用市售的乾薄膜剝離溶液來使硬化之乾薄膜膨潤除去，而形成如第 3 圖 (e) 之具有載體之電路圖樣 20。

使用此具有載體之電路圖樣 20 與構成樹脂基材之預浸材 12，藉由熱壓加工來製造銅箔層積板 30。此時，如第 4 圖 (f) 所示，使形成具有載體之電路圖樣 20 之電路 11 的面與預浸材 12 接觸來對向配置，層積後加壓成形。此時，如第 4 圖 (f) 所示，使用 2 片預浸材 12，在其外側各配置 1 片具有載體之電路圖樣 20，來製造銅箔層積板 30。

該銅箔層積板 30 製造完後，將位於其外層的載箔 5 剝離除去。如以上，在第 5 圖 (g) 所示狀態，得到使電路上面與基材表面位於略為同一平面內，且電路埋設配置於基材樹脂內之具有埋設電路的印刷電路板 40。然後，更為了得到在兩面的電路 11 間之電氣導通，使用眾所周知的導通孔形成手段來確保層間的導通，將此作為內層核心材。

#### 【比較例】

此比較例，係採用沒有使用上述實施例之作為必須成分來使用之成分 C(聚乙烯醇縮醛樹脂)之樹脂構成。其他，同於實施例，製造具有介電層之銅箔，進行各種性能評價。詳細為使與實施例可以對比總和如表 1 及表 2 所示。

表 1

構成成分		單位	實施例			比較例	
			樹脂組合物 1	樹脂組合物 2	樹脂組合物 3		
介電層之構成	樹脂成分	成分 A	重量份	31.9	32.9	30.9	35.3
		成分 A'		17.6	19.6	16.9	19.7
		成分 B		40.0	42.0	38.7	44.5
		成分 C		10.0	5.0	10.0	—
		成分 D		0.5	0.5	0.5	0.5
		成分 E		—		3.0	—
	樹脂固形分*	wt%		40			
介電體粉含有量	wt%	80					

\*作為樹脂假漆時之樹脂固形分。

表 2

評價項目	具有介電層之銅箔 1	具有介電層之銅箔 2	具有介電層之銅箔 3	比較例
樹脂流動性	0.4%			19.9%
剝離強度	0.7kN/m			0.6kN/m
介電正接(1GHz)	0.006	0.005	0.008	0.008
介電比率(1GHz)	8.8	8.5	8.9	7.7

#### <實施例與比較例的對比>

參照表 2，對比以上所述之實施例與比較例。若看表 2 的樹脂流動性，在實施例(具有介電層之銅箔 1、具有介電層之銅箔 2、具有介電層之銅箔 3)與比較例之間，有非常

大的差異。比較例的半硬化狀態之介電層，若受到加熱再流動化，則顯示與通常的樹脂相同程度之樹脂流動性。相對於此，實施例的樹脂流動小，即使受到加熱再流動化，樹脂也幾乎不流動。作為此結果，比較例的具有介電層之銅箔之介電層厚度有差異不均一，但實施例的具有介電層之銅箔之介電層，係成為如當初設計之均一的厚度。因此，被認為相較於比較例，實施例的剝離强度高 0.1kN/m。

又，作為表 2 之介電特性，若比較比較例的介電正接與實施例的各具有介電層之銅箔之介電正接，為同等或是實施例可得到較小的值。然後，若看比介電率，則實施例可較比較例得到安定且高的值。因此，可理解到相較於比較例，實施例在剝離強度及介電特性，都顯示整體均衡優良且良好之值。

#### 【產業上之可利用性】

與本發明有關之具有介電層之銅箔，在內層核心材（內層電路埋設配置於絕緣基材內之具有埋設電路之印刷電路板）的內層電路面上，將具有介電層之銅箔之介電層貼合時，使該內層核心材的表面與介電層之密著性提高。更且，將位於其外層之具有介電層之銅箔的銅箔層蝕刻加工，所得到之電容電路，即使電容量相對低，由於介電正接低，因此介電損失變低。其結果，可作為高頻信號傳送用的印刷電路板，傳送損失低的製品的製造成為可能。

#### 【圖式簡單說明】

第 1 圖係與本發明有關之印刷電路配線板製造用之具有介電層之銅箔之模式剖面圖。

第 2 圖(a)~第 5 圖(g)係說明內層核心材之製造流程用之模式圖。

【主要元件符號說明】

- 1 印刷電路板製造用之具有介電層之銅箔
- 2 銅箔
- 3 介電體粒子
- 4 介電層
- 5 載箔
- 6 接合界面層
- 7 銅箔層
- 8 微細銅粒
- 9 蝕刻光阻層
- 9' 蝕刻光阻圖樣
- 10 具有載箔之銅箔
- 11 電路
- 12 預浸材
- 20 具有載體之電路圖樣
- 30 銅箔層積板
- 40 具有埋設電路的印刷電路板

## 五、中文發明摘要：

以提供為了形成使內層核心材的內層電路表面與介電層的密著性提高，且具備低介電正接(Dissipation Factor)之電容電路層之具有介電層之銅箔為目的。為達成此目的，為了以在基材樹脂內配置埋設了使電路上面與基材表面位於略為同一平面的電路之具有埋設電路之印刷電路板的表面上貼合之為形成電容電路層之具有介電層之銅箔來達到上述目的，該具有介電層之銅箔 1，係在銅箔 2 之單面上具備以含有介電體粉 3 之半硬化樹脂來形成之介電層 4，其特徵在於：係採用該介電層係由含有環氧樹脂、活性酯樹脂、聚乙烯醇縮醛樹脂、硬化促進劑之樹脂組合物中分散含有介電體粉末成為半硬化狀態之介電體粉末含有樹脂層之印刷電路板製造用具有介電層之銅箔。

## 六、英文發明摘要：

## 十、申請專利範圍：

1. 一種印刷電路板製造用之具有介電層之銅箔，係在基材樹脂內配置埋設了使電路上面與基材表面位於略為同一平面的電路之具有埋設電路之印刷電路板的表面上貼附之為形成電容電路層之具有介電層之銅箔，

其特徵在於：

該具有介電層之銅箔係在銅箔之單面上具備以含有介電體粉之半硬化樹脂來形成之介電層，

該介電層係在含有環氧樹脂、活性酯樹脂、聚乙烯醇縮醛樹脂、硬化促進劑之樹脂組合物中分散含有介電體粉末成為半硬化狀態之介電體粉末含有樹脂層。

2. 如申請專利範圍第 1 項之印刷電路板製造用之具有介電層之銅箔，其中，前述介電層為在含有環氧樹脂、活性酯樹脂、聚乙烯醇縮醛樹脂、硬化促進劑之樹脂組合物重量為 100 重量分時，使用含有環氧樹脂 25 重量份~60 重量分之樹脂組合物來形成之物。

3. 如申請專利範圍第 1 項之印刷電路板製造用之具有介電層之銅箔，其中，前述介電層為在含有環氧樹脂、活性酯樹脂、聚乙烯醇縮醛樹脂、硬化促進劑之樹脂組合物重量為 100 重量分時，使用含有活性酯樹脂 28 重量份~60 重量分之樹脂組合物來形成之物。

4. 如申請專利範圍第 1 項之印刷電路板製造用之具有介電層之銅箔，其中，前述介電層為在含有環氧樹脂、活性酯樹脂、聚乙烯醇縮醛樹脂、硬化促進劑之樹脂組合物

重量為 100 重量分時，使用含有環氧樹脂與活性酯樹脂之合計含有量為 78 重量份~95 重量分之樹脂組合物來形成之物。

5. 如申請專利範圍第 1 項之印刷電路板製造用之具有介電層之銅箔，其中，前述介電層為在含有環氧樹脂、活性酯樹脂、聚乙烯醇縮醛樹脂、硬化促進劑之樹脂組合物重量為 100 重量分時，使用含有聚乙烯醇縮醛樹脂 1 重量份~20 重量分之樹脂組合物來形成之物。

6. 如申請專利範圍第 1 項之印刷電路板製造用之具有介電層之銅箔，其中，前述介電層為在含有環氧樹脂、活性酯樹脂、聚乙烯醇縮醛樹脂、硬化促進劑之樹脂組合物重量為 100 重量分時，使用含有硬化促進劑 0.01 重量份~2 重量分之樹脂組合物來形成之物。

7. 如申請專利範圍第 1 項之印刷電路板製造用之具有介電層之銅箔，其中，構成前述介電層之樹脂組合物，在該樹脂組合物重量為 100 重量分時，構成該樹脂組合物之環氧樹脂、活性酯樹脂、聚乙烯醇縮醛樹脂、硬化促進劑的各成分合計量為 70 重量分以上。

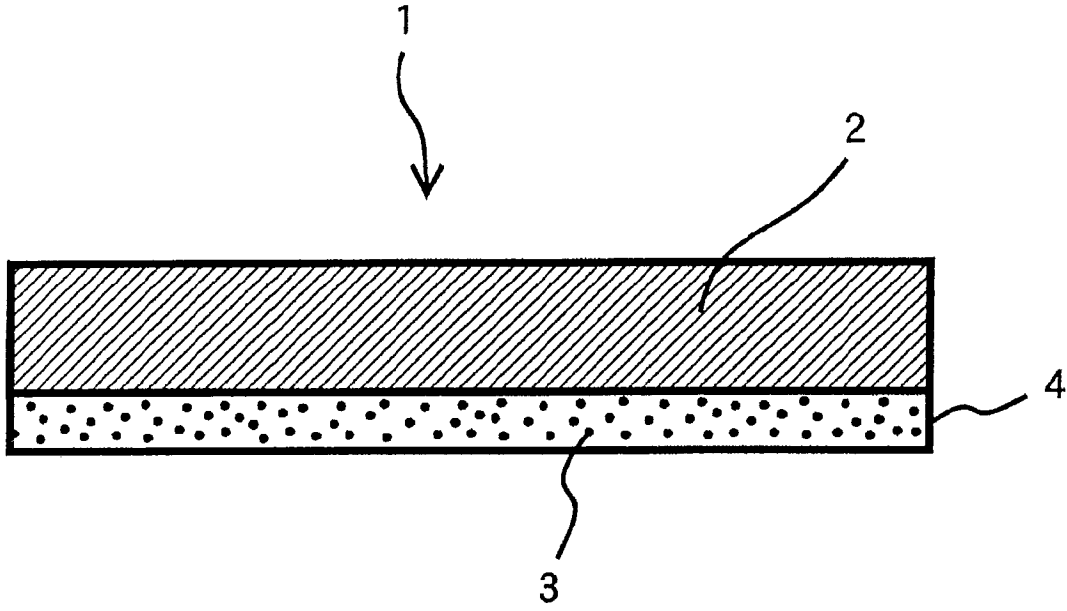
8. 如申請專利範圍第 1 項之印刷電路板製造用之具有介電層之銅箔，其中，前述介電層，為在含有該介電體粉末之半硬化樹脂重量為 100wt%時，含有 65wt%~85wt%範圍的介電體粉末之物。

9. 如申請專利範圍第 1 項之印刷電路板製造用之具有介電層之銅箔，其中，前述介電層，在 MIL 規格中根據

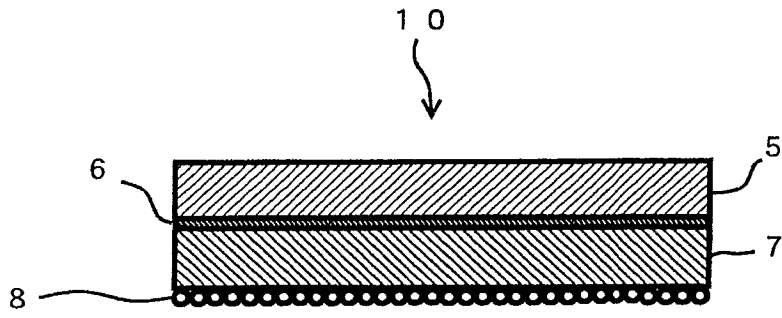
MIL-P-13949G 來測定時之樹脂流動性為未滿 1%。

10. 如申請專利範圍第 1 項之印刷電路板製造用之具有介電層之銅箔，其中，前述介電體粉末，為 1 次粒子徑為  $0.02\ \mu\text{m}\sim 2\ \mu\text{m}$  之範圍的介電體粒子構成的粉體。

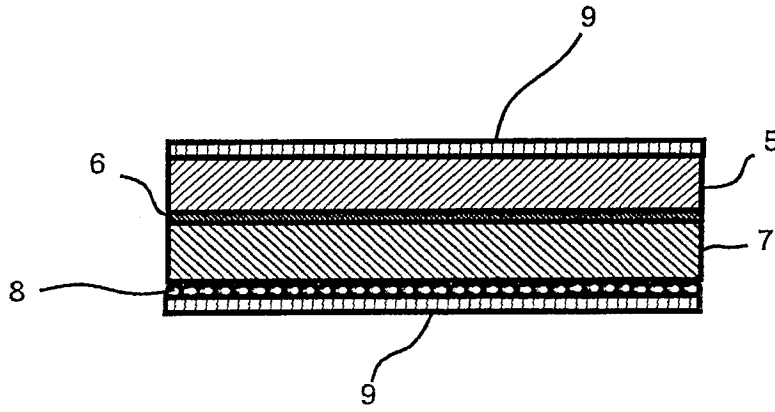
11. 如申請專利範圍第 1 項之印刷電路板製造用之具有介電層之銅箔，其中，前述介電層，厚度為  $0.5\ \mu\text{m}\sim 25\ \mu\text{m}$ 。



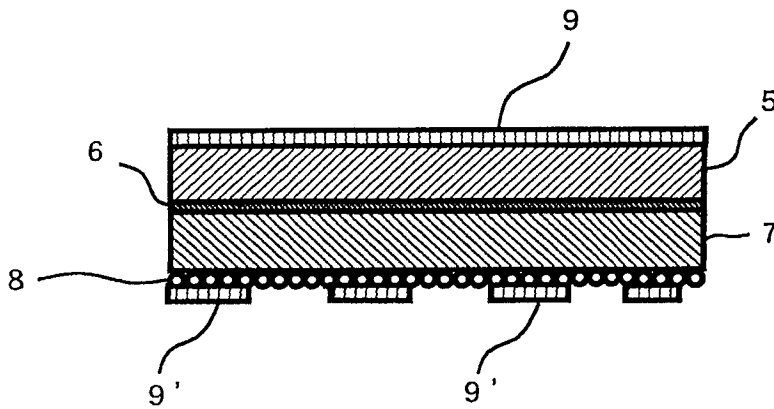
第1圖



(a)

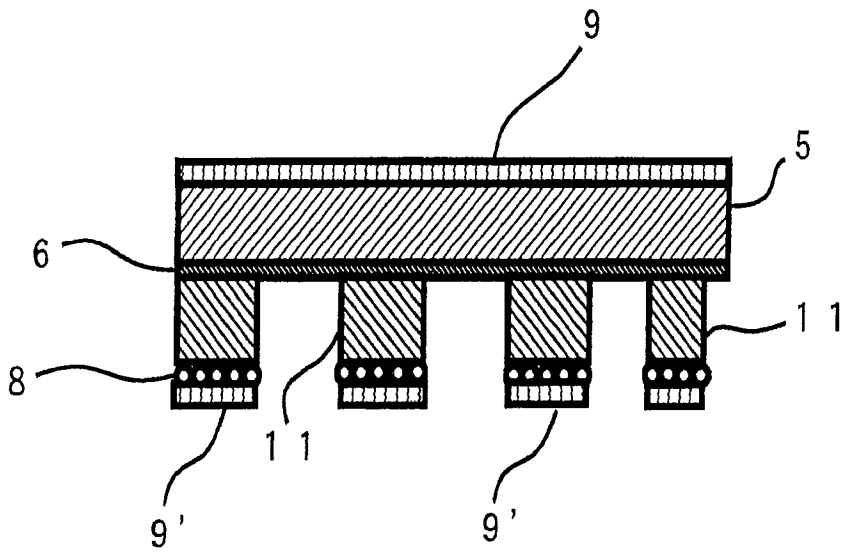


(b)

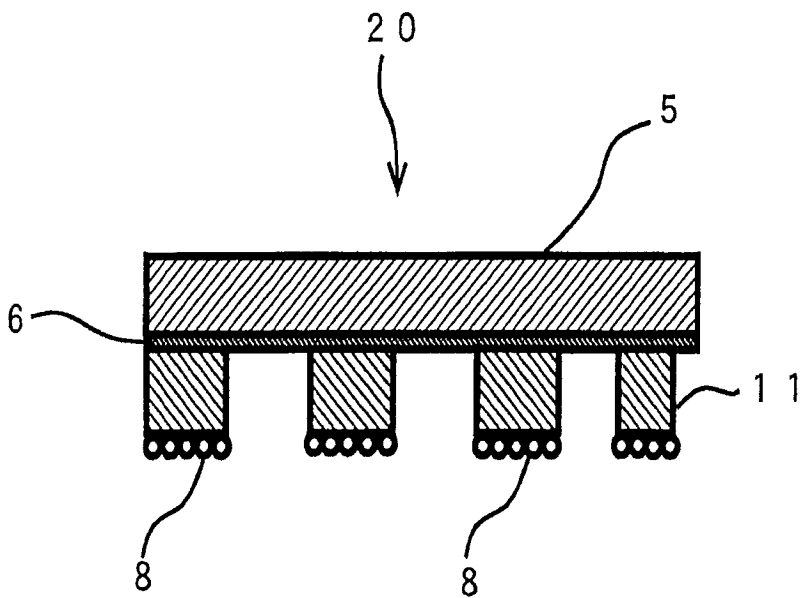


(c)

第2圖



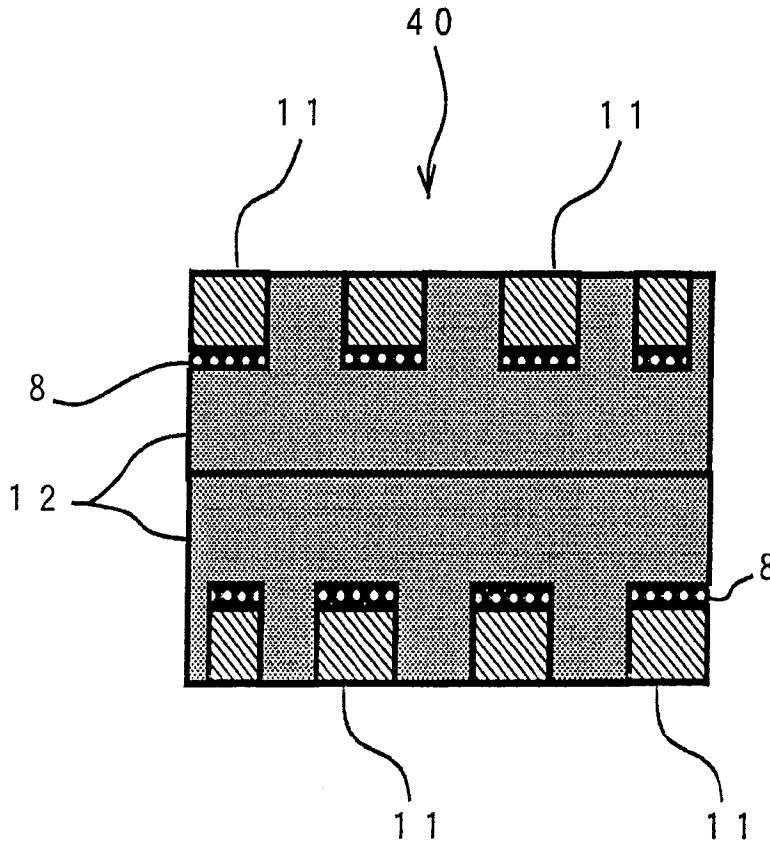
(d)



(e)

第3圖





(g)

第5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 印刷電路板製造用之具有介電層之銅箔
- 2 銅箔
- 3 介電體粒子
- 4 介電層

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