

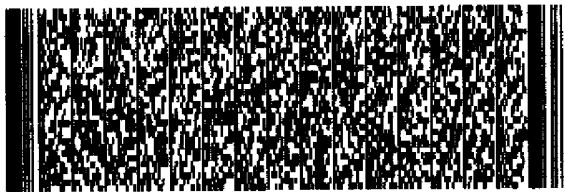
申請日: 本 28	案號: 28108800
類別: B32B 7/00, 31/00	

(以上各欄由本局填註)

436426

## 發明專利說明書

一、 發明名稱	中文	塗布樹脂之複合箔片，其製法及用途
	英文	RESIN-COATED COMPOSITE FOIL, PRODUCTION AND USE THEREOF
二、 發明人	姓名 (中文)	1. 佐藤哲朗 2. 淺井務(淺井務) 3. 岩切健一郎
	姓名 (英文)	1. TETSURO SATO 2. TSUTOMU ASAI 3. KENICHIRO IWAKIRI
	國籍	1. 日本 2. 日本 3. 日本
	住、居所	1. 日本國埼玉縣南埼玉郡白岡町西10-9-23 2. 日本國埼玉縣上尾市原市1380-1 C-507 3. 日本國埼玉縣上尾市原市1419-1 三井金屬寮
三、 申請人	姓名 (名稱) (中文)	1. 三井金屬鑛業股份有限公司
	姓名 (名稱) (英文)	1. MITSUI MINING & SMELTING CO., LTD.
	國籍	1. 日本
	住、居所 (事務所)	1. 日本國東京都品川區大崎1丁目11番1號
	代表人 姓名 (中文)	1. 宮村真平
代表人 姓名 (英文)	1.	



本案已向

國(地區)申請專利	申請日期	案號	主張優先權
日本 JP	1998/05/29	特願平10-166199	有
日本 JP	1999/05/18	特願平11-136998	有

有關微生物已寄存於

寄存日期

寄存號碼

無



## 五、發明說明 (1)

## [發明領域]

本發明一般有關一種塗布樹脂之複合箔片。更特言之，本發明有關一種能夠適合使用於高密度印刷佈線板之製造之塗布樹脂之複合箔片、一種製造塗布樹脂之複合箔片之方法、及使用該箔片製造多層敷銅積層板及多層印刷佈線板之方法。

## [發明背景]

電子材料中所使用之印刷佈線板用之積層板普遍上藉由將玻璃布、牛皮紙、玻璃不織布等浸漬熱固性樹脂如：酚樹脂或環氧樹脂，將熱固性樹脂半固化而獲得預浸料胚，及將預浸料胚之一側或二側與銅箔層合而製得。進一步地，多層印刷佈線板普遍上藉由在敷銅積層板之二側上形成佈線而獲得內芯材料，及將內芯材料之二側經由預浸料胚介質與另外之銅箔層合而製得。

近年來，隨著印刷佈線板密度之增加，已普遍提供在諸層之間具有小孔(通孔)之多層印刷佈線板。能夠藉由例如雷射光束或電漿切削(plasma machining)而形成此種通孔。當使用含有無機成分(如：玻璃纖維)之預浸料胚作為絕緣層時，以雷射光束或電漿切削之結果並不良。因此，僅逐漸增加使用不含無機成分之樹脂作為絕緣層。例如，使用由半固化熱固性樹脂所組成之樹脂膜或藉由將樹脂塗敷至銅箔之一側及使樹脂半固化所獲得之塗布樹脂之複合箔片作為絕緣層。

藉由將此種樹脂膜或塗布樹脂之複合箔片層合至備有



## 五、發明說明 (2)

佈線(內芯材料)之印刷佈線板上,然後形成佈線與通孔,而製造印刷佈線板。如此所得之積層板擁有在印刷佈線板之實用上令人滿意之耐熱性、電性質、及耐化學藥品性。

雖然目前在塗布樹脂之銅箔中所使用之銅箔一般為具有厚度為12至35  $\mu\text{m}$ 之電解銅箔,但是當意欲提供更細微之電路佈線,即,具有極小之佈線線條與空間時,則需要使用更薄之銅箔。然而,藉由將樹脂清漆塗敷至具有厚度為12  $\mu\text{m}$ 或更小之超薄銅箔上及將其加熱與乾燥所製得之塗布樹脂之銅箔具有種種缺點。

例如,在塗覆、加熱、或乾燥期間,銅箔極可能破裂,使得難以穩定製造。另一問題為所塗敷之樹脂層在乾燥步驟期間收縮,而增加塗布樹脂之銅箔變形(即其捲曲)之可能性,結果極難以處理塗布樹脂之銅箔。進一步之問題在於使用於塗布樹脂之銅箔之樹脂組成物必須如發明人(日本專利申請案第平9-176565號)所提出者,以防止樹脂層龜裂,因而限制樹脂摻合之配方。仍有進一步之問題為,當超薄銅箔與內部佈線組合以建造多層板時,超薄銅箔會因內部佈線表面之不平坦而破裂或起皺。

已知在層合步驟期間將厚銅箔或塑膠膜插置在熱壓板與塗布樹脂之銅箔之間之方法為上述問題之對策。再者,如日本專利申請案公報(未審查)第平9-36550號所述,已提出自備有支撐金屬箔(載體)之超薄銅箔製造塗布樹脂之複合箔片之方法。一般言之,係使用蝕刻型(使用液態化學藥品將其支撐金屬箔選擇性移除)或可剝落型(將其支撐



## 五、發明說明 (3)

金屬箔以機械方式剝除)作為上述備有支撐金屬箔之超薄銅箔。

然而，在層合步驟期間將厚銅箔或塑膠膜插置在熱壓板與塗布樹脂之銅箔之間之上述方法，具有銅箔與塑膠膜成本高及工作效率惡化之缺點。進一步地，當插置塑膠膜時，塑膠膜帶靜電性，使得工作環境中之粉塵易沉積在塑膠膜表面上。如此，粉塵轉移至製品而帶來蝕刻失敗或其他問題。再者，習用之自備有支撐金屬箔之超薄銅箔進行塗布樹脂之複合箔片之製造，亦具有缺點。詳言之，可蝕刻型載體之使用產生因蝕刻而增加程序步驟數目及需要處置蝕刻廢棄液之問題。另一方面，可剝落型載體之使用產生難以使支撐金屬箔與超薄銅箔之間之黏合強度最適化之問題。即，當黏合強度太低時，雖然能促進在層合至基質材料後之支撐金屬箔之剝除，但是當塗敷樹脂清漆後進行有機絕緣層之塗敷、加熱、與乾燥時，在支撐金屬箔與超薄銅箔之間易發生剝落。如此，易發生超薄銅箔起泡及支撐金屬箔與超薄銅箔彼此分開，而使實際製造變困難。對比言之，當支撐金屬箔與超薄銅箔之間之黏合強度增加時，雖然在樹脂清漆塗敷及加熱/乾燥步驟期間無問題發生，但是發現在層合至基質材料後之支撐金屬箔之剝除步驟期間，剝除困難及基質材料因剝除所施加之應力而變形，結果基質材料遭受殘餘應變之增加而龜裂，及內部佈線破裂。

當使用雷射以在敷銅積層板提供通孔時，使用氫氧化



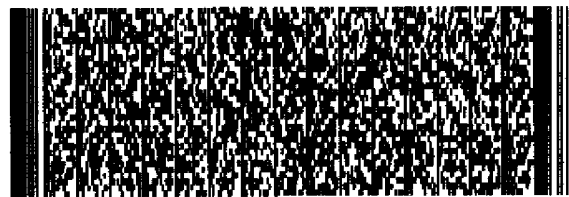
## 五、發明說明(4)

鈉溶液作為清潔液以移除層穿孔時所招致之粉塵及其他物質。此氫氧化鈉溶液腐蝕絕緣樹脂，使得絕緣樹脂層內所形成之通孔直徑大於所需。另一方面，可取得包括由環氧樹脂與其固化劑所組成之環氧樹脂摻合物及可溶解於溶劑且具有醇羥基以外之官能基之可與環氧樹脂聚合之熱塑性樹脂之樹脂組成物作為耐鹼性樹脂。然而，此樹脂組成物具有在B階段(半固化)，樹脂組成物易發生龜裂，及塗布樹脂之銅箔之變形在其處理期間易使絕緣樹脂層龜裂之缺點。在此等狀況下，發明人旨在解決上述問題而廣泛與致力研究。結果，發現了先前技藝之上述技術問題與缺點能夠藉由將有機絕緣層配置在經由有機釋離層而備置在支撐金屬箔上之超薄銅箔上而解決。基於此發現而完成本發明。

## [發明目的]

本發明之目的係解決先前技藝之上述問題。本發明之目的係提供一種甚至在樹脂清漆塗覆與加熱/乾燥步驟期間亦不會有支撐金屬箔與超薄銅箔彼此剝落之現象及允許在層合至基質材料後極容易剝除支撐金屬箔之塗布樹脂之複合箔片。本發明之進一步目的係提供一種具有優越之雷射可加工性及電漿切削可加工性及可製造精細佈線及通孔之印刷佈線板。本發明之另一目的係提供使用具有高耐鹼性之塗布樹脂之複合箔片製造多層數銅積層板與多層印刷佈線板之方法。

## [發明概述]



## 五、發明說明 (5)

本發明之塗布樹脂之複合箔片包括：

支撐金屬層，

配置在支撐金屬層表面上之有機釋離層，

配置在有機釋離層上之超薄銅箔，及

配置在超薄銅箔上之有機絕緣層。

有機絕緣層較佳由樹脂組成物形成，該樹脂組成物包括：

(i) 包括環氧樹脂與其固化劑之環氧樹脂摻合物，及

(ii) 可溶解於溶劑且具有醇羥基以外之官能基之可與環氧樹脂聚合之熱塑性樹脂。此熱塑性樹脂較佳選自由聚乙烯醇縮醛樹脂、苯氧樹脂、及聚醚矽樹脂所組成之組群。

較佳為有機釋離層包括一種選自由含氮化合物、含硫化合物、及羧酸所組成組群之化合物。

含氮化合物較佳為經取代之三唑化合物，如：

羧苯并三唑、N', N'-貳(苯并三唑基甲基)尿素、及3-胺基-1H-1, 2, 4-三唑。

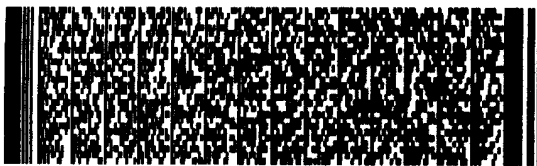
含硫化合物之實例包含巰基苯并噻唑、硫氰酸、及2-苯并咪唑硫醇。

羧酸較佳為單羧酸如：油酸、亞油酸、及亞麻酸。

如本發明之製造塗布樹脂之複合箔片之方法包括下列步驟：

在支撐金屬層上均勻的形成有機釋離層；

在有機釋離層上電沉積超薄銅箔層；及



## 五、發明說明(6)

在超薄銅箔層上形成有機絕緣層。

如本發明之製造多層敷銅積層板之方法，包括下列步驟：

將包括支撐金屬層、配置在支撐金屬層表面上之有機釋離層，配置在有機釋離層上之超薄銅箔，及配置在超薄銅箔上之有機絕緣層之塗布樹脂之複合箔片(A)與

包括於其一側或二側備有內部佈線之絕緣基底層之敷銅積層板(B)重疊；

其中塗布樹脂之複合箔片(A)之有機絕緣層與敷銅積層板(B)之配備佈線側接觸，接著施加熱與壓力而獲得積層板；及

將支撐金屬層自積層板剝除。

如本發明之製造多層印刷佈線板之方法包括在藉由上述之製造多層敷銅積層板之方法所製造之多層敷銅積層板之超薄銅箔層上形成外部佈線。

外部佈線能夠藉由使用UV-YAG雷射或二氧化碳雷射、鍍面板、及蝕刻形成通孔之步驟而形成。

## [圖式簡要說明]

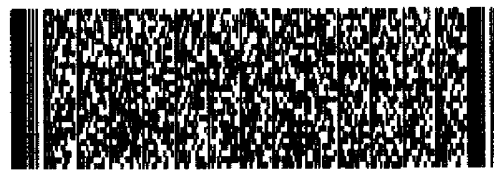
第1圖為顯示本發明之塗布樹脂之複合箔片之一具體實施例之示意截面圖。

## [發明詳細敘述]

茲詳述本發明之塗布樹脂之複合箔片於下。

本發明之塗布樹脂之複合箔片包括：

支撐金屬層，



## 五、發明說明 (7)

配置在支撐金屬層表面上之有機釋離層，  
配置在有機釋離層上之超薄銅箔，及  
配置在超薄銅箔上之有機絕緣層。

第1圖為顯示本發明之塗布樹脂之複合箔片之一具體實施例之示意截面圖。參照第1圖，在此塗布樹脂之複合箔片1之具體實施例中，將有機釋離層3與超薄銅箔4以此次序配置在支撐金屬層2之上。進一步，將有機絕緣層5配置在超薄銅箔4之上。

支撐金屬層2較佳由銅或銅合金所組成，此乃因供本發明使用之有機釋離層3與銅形成化學鍵結之故。使用銅或銅合金之進一步優點在於在剝除後之支撐金屬層能夠再循環作為銅箔製造之原料。支撐金屬層2亦能夠由銅及銅合金以外之材料(例如：鍍銅之鋁)所組成。支撐金屬層2之厚度並無特別限制，可為例如具有10至18  $\mu\text{m}$ 之厚度之箔片。當支撐金屬層2相當薄時，可稱其為箔片。然而，支撐金屬層2之厚度可大於普通箔片之厚度，及可使用例如約5 mm或較小厚度之較厚之支撐片材。

於本發明中，有機釋離層3較佳由選自由含氮化合物、含硫化合物、及羧酸所組成組群之有機化合物所組成。

含氮化合物較佳為具有取代基(官能基)之含氮化合物。其中，具有取代基(官能基)之三唑化合物如：羧苯并三唑(CBTA)、N', N'-貳(苯并三唑基甲基)尿素(BTD-U)、及3-胺基-1H-1, 2, 4-三唑(ATA)為尤佳。



## 五、發明說明 (8)

含硫化合物之實例包括巯基苯并噻唑(MBT)、硫氰酸(TCA)、及2-苯并咪唑硫醇(BIT)。

羧酸為例如高分子量羧酸。其中，單羧酸例如：自動物或植物脂肪與油所衍生之脂肪酸為較佳。脂肪酸可為飽和脂肪酸或不飽和脂肪酸，如：油酸、亞油酸、及亞麻酸。

由上述有機化合物所組成之有機釋離層3防止支撐金屬層2與超薄銅箔4彼此剝落，及使得層合至基質材料上後極易將支撐金屬層2剝除。

供本發明之塗布樹脂之複合箔片1使用之超薄銅箔4具有 $12\ \mu\text{m}$ 或更小之厚度，較佳為 $5\ \mu\text{m}$ 或更小。當銅箔具有大於 $12\ \mu\text{m}$ 之厚度時，能夠不需支撐金屬層之輔助而處理。

供本發明之塗布樹脂之複合箔片1使用之有機絕緣層5能夠由不特別限制之材料所組成，只要為市售供電氣與電子用途之絕緣樹脂即可。然而，抗鹼性優越之絕緣樹脂較佳，因為在雷射穿孔後使用鹼溶液清潔通孔。

較佳使用包括下列之絕緣樹脂組成物作為上述絕緣樹脂：

(i) 包括環氧樹脂與其固化劑之環氧樹脂摻合物，及  
(ii) 可溶解於溶劑且具有醇羥基以外之官能基之可與環氧樹脂聚合之熱塑性樹脂。

可在環氧樹脂摻合物(i)中含有固化加速劑。

上述絕緣樹脂組成物能夠以溶解於溶劑(如：甲基乙



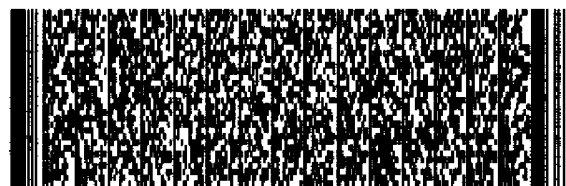
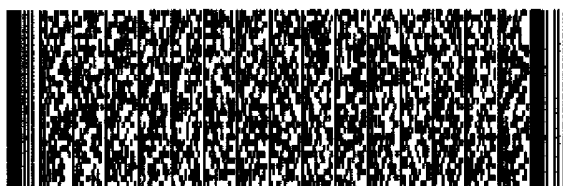
## 五、發明說明 (9)

基酮)之樹脂清漆形式而予以使用。

上述絕緣樹脂組成物具有在B階段易龜裂之缺點，及因此，難以使用該樹脂組成物作為未經支撐之塗布樹脂之銅箔之樹脂層。本發明人已發現當使用該樹脂組成物作為支撐複合箔片之有機絕緣層時，降低銅箔在處理期間之變形，而使得可以使用絕緣樹脂組成物。

供環氧樹脂摻合物使用之環氧樹脂並無特別限制，只要為可作為電氣與電子材料之類者均可。適合之環氧樹脂之實例包括雙酚A環氧樹脂、雙酚F環氧樹脂、酚醛清漆環氧樹脂、甲酚之酚醛清漆環氧樹脂、四溴雙酚樹脂、及縮水甘油胺環氧樹脂。鑑於本發明之塗布樹脂之複合箔片所使用，在室溫下具有低活性但加熱時引發固化之固化劑(即，潛伏性固化劑)適合於該環氧樹脂之固化。例如，使用雙氰胺、咪唑、芳族胺、酚之酚醛清漆樹脂、或甲酚之酚醛清漆樹脂作為潛伏性固化劑。環氧樹脂摻合物(i)可含有固化加速劑以加速環氧樹脂與其固化劑之間之反應。例如，能夠使用三級胺或咪唑作為固化加速劑。

較佳者為，將環氧樹脂摻合物(i)以相對於100重量份之本發明中所使用之絕緣樹脂組成物總量之95至50重量份之量混合。當絕緣樹脂組成物中混合之環氧樹脂摻合物(i)之量少於50重量份時，會降低對基質材料(如：FR-4)之黏著。另一方面，當該量大於95重量份時，即使在塗布樹脂之銅箔與支撐金屬層組合時樹脂層亦極易破裂，而使其可處理性極差。



## 五、發明說明 (10)

可溶解於溶劑且具有醇羥基以外之官能基之可與環氧樹脂聚合之熱塑性樹脂(ii)較佳係選自由聚乙炔醇縮醛樹脂、苯氧樹脂、及聚醚醚樹脂所組成之組群。此等熱塑性樹脂可予以組合使用。

上述熱塑性樹脂(ii)能夠以溶解於溶劑(如：甲基乙基酮)及將溶液與環氧樹脂摻合物組合之樹脂清漆形式而予以使用。

一般言之，具有醇羥基之環氧樹脂之反應性低而難以使僅具有醇羥基作為反應性官能基之熱塑性樹脂與環氧樹脂交聯。因此，將僅具有醇羥基作為反應性官能基之熱塑性樹脂與環氧樹脂混合，會招致耐水性與耐熱性降低，所以其混合物不適合使用作為印刷佈線板之材料。至於醇羥基以外之反應性官能基，能夠述及者為例如酚之羥基、羧基、及胺基。當使用具有任何此等官能基之熱塑性樹脂時，在固化時熱塑性樹脂與環氧樹脂彼此輕易交聯，而能夠避免上述問題(耐水性與耐熱性之降低)。較佳為使用相對於100重量份之絕緣樹脂組成物總量之5至50重量份之具有醇羥基以外之反應性官能基之可與環氧樹脂聚合之熱塑性樹脂。當具有醇羥基以外之官能基之可與環氧樹脂聚合之熱塑性樹脂之量少於5重量份時，樹脂組成物之流動性將太高而不利的使得積層板之絕緣樹脂層在壓製成形後之厚度易變成不均勻。另一方面，當該量超過50重量份時，絕緣樹脂層之收縮程度在乾燥後冷卻時將太大而使得塗布樹脂之複合箔片之變形(捲曲)易發生，因而支撐金屬層與



## 五、發明說明 (11)

超薄銅箔會彼此分離。如此，會阻礙穩定之製造。

此有機絕緣層可進一步含有其他樹脂成分如：熱固性聚醯亞胺樹脂、胺甲酸酯樹脂、酚樹脂、或苯氧樹脂至不違背本發明要旨之程度。此等樹脂成分之添加能夠加強例如耐火性及樹脂流動性。

此有機絕緣層係呈部份固化[或半固化(B-階段)]之狀態。當有機絕緣層呈上述狀態時，能夠控制在層合時所呈現之樹脂流動性及其內埋置內部佈線之容易度。雖然有機絕緣層之厚度無特別限制，但較佳為具有約30至100  $\mu\text{m}$ 之厚度，以確保容易埋置內部佈線及充分絕緣。

現在將敘述如本發明之製造塗布樹脂之複合箔片之方法。

如本發明之製造塗布樹脂之複合箔片之方法包括下列步驟：

在支撐金屬層上均勻的形成有機釋離層；

在有機釋離層上電沉積超薄銅箔層；及

在超薄銅箔層上形成有機絕緣層。

在本發明中，首先，在支撐金屬層上形成有機釋離層。在有機釋離層形成前，可藉由酸洗及水洗移除支撐金屬層表面上所形成之任何氧化物膜。

可藉由浸漬法、塗覆法、或能夠在支撐部件上形成均勻層之任何其他方法形成有機釋離層。例如，於浸漬法中，將支撐金屬層浸漬在有機化合物(如：三唑)之水溶液中，使得在其上形成有機釋離層。水溶液之濃度較佳在



## 五、發明說明 (12)

0.01至10g/L之範圍內，仍較佳為0.1至10g/L。浸漬時間較佳在5至60秒之範圍。雖然所形成之有機釋離層之效應不因濃度之增加與浸漬時間之延長而減少，但是鑑於經濟與產量，此等係不為所欲者。較佳為在將支撐部件自溶液取出後，使用水將多餘之黏著物質洗除，使得僅有極薄之有機釋離層留在支撐部件之表面上。若洗滌後之有機釋離層厚度一般在30至100Å之範圍內，尤其是30至60Å，則令人滿意。

接著，在如此形成之有機釋離層上形成超薄銅箔層。使用電鍍浴在配置於支撐金屬層上之有機釋離層上電沉積超薄銅箔層。能夠藉由使用例如焦磷酸銅電鍍浴、酸式硫酸銅電鍍浴、或氰化銅電鍍浴進行銅之電沉積。雖然能夠應用任何種種電沉積浴，但是可依照特別之目的選擇適合之電鍍浴。

為了增加超薄銅箔層與其上所形成之有機絕緣層之間之黏合，可藉由使用已知之方法在超薄銅箔之外表面施加促進黏著之處理，例如，粗糙化處理(結節化)，其中藉由調整電沉積條件在箔片表面電沉積大量之導電性細顆粒。粗糙化處理之實例揭示於例如美國專利第3,674,656號。進一步地，可將可進行粗糙化處理之超薄銅箔表面予以鈍化，以防止超薄銅箔之氧化。可單獨或可在粗糙化處理之後進行鈍化。一般藉由將選自由鋅、鉻酸鋅、鎳、錫、鈷、及鉻所組成組群之成員電沉積於超薄銅箔之表面上。鈍化之實例揭示於美國專利第3,625,844號。



## 五、發明說明 (13)

其後，在超薄銅箔之表示上形成有機絕緣層。

形成有機絕緣層之方法並無特別限制。例如，能夠藉由塗敷將上述環氧樹脂摻合物(i)與上述熱塑性樹脂(ii)於溶解溶劑中之溶液組合所獲得之樹脂清漆，而形成有機絕緣層。

溶解溶劑並無特別限制。例如，使用甲基乙基酮作為溶解溶劑。所添加溶解溶劑對熱塑性樹脂(ii)之比例並無特別限制，只要所得之樹脂清漆具有適合於塗覆之黏度即可。

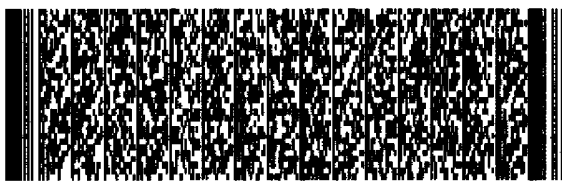
一般能夠在形成有機絕緣層後進行加熱與乾燥，而獲得塗布樹脂之複合箔片。雖然自產能與溶劑回收效率之觀點觀之，於130至200℃下加熱達1至10分鐘為較佳，但是加熱與乾燥條件並無特別限制，而能夠依所使用之絕緣樹脂組成物之樹脂配方與所使用之溶劑種類而決定。

當使用此等加熱與乾燥條件時，有機絕緣層係呈部份固化[即，半固化(B-階段)]之狀態，使得能夠控制在層合時之樹脂流動性及內層佈線之埋置。

能夠藉由包括下列步驟之方法製造多層敷銅積層板：

將上述所獲得之塗布樹脂之複合箔片(A)與包括一側或二側備有內部佈線之絕緣基底層之敷銅積層板(B)重疊，以使塗布樹脂之複合箔片(A)之有機絕緣層與敷銅積層板(B)之佈線側接觸，接著施加熱與壓力而獲得積層板；及

將支撐金屬層剝除，使得憑藉有機釋離層之存在而使



## 五、發明說明 (14)

支撐金屬層與積層板分離。

能夠使用電子裝置中平常所使用之任何樹脂基質材料作為絕緣基層，而無任何特別限制，包含例如，FR-4(玻璃纖維補強環氧樹脂)、紙/酚樹脂、及紙/環氧樹脂基質材料。

藉由在如壓製成形或壓延層合技術之壓力下加熱，以進行敷銅積層板與塗布樹脂之複合箔片之層合。結果，半固化之有機絕緣層完全固化。

能夠藉由在剝除支撐金屬層而曝露在多層敷銅積層板表面上之超薄銅箔後，在多層敷銅積層板上鑽孔而形成貫通孔，及使用雷射(如：UV-YAG雷射或二氧化碳雷射)或電漿照射超薄銅箔層以形成通孔，接著鍍面板及蝕刻，而形成佈線，以製造多層印刷佈線板。

能夠藉由重複製造多層印刷佈線板之此等步驟製造具有更多層之印刷佈線板。

## [發明效應]

本發明之塗布樹脂之複合箔片防止支撐金屬層與超薄銅箔之間在敷銅積層板之製造期間發生起泡與剝落。雖然塗布樹脂之複合箔片為包含超薄銅箔者，但其可處理性優越。進一步地，自此塗布樹脂之複合箔片所製得之敷銅積層板雷射可加工性優越及允許輕易形成精細佈線。

再者，於本發明中，允許形成精細佈線及藉由雷射或電漿形成通孔之印刷佈線板，能夠藉由使用具有超薄銅箔與特定之樹脂組成物之複合箔片而製得。



## 五、發明說明 (15)

## [ 實例 ]

現在將參考下列實例更詳細說明本發明，此諸實例決非限制本發明之範疇。

實例1

提供35  $\mu\text{m}$ 厚之電解銅箔作為支撐金屬層。電解銅箔具有粗糙側(暗澹側)及平滑側(光澤側)。在銅箔之光澤側表面形成有機釋離層，及然後依序進行下列第一次鍍銅、第二次鍍銅、粗糙化處理、及鈍化，如下述。

(A) 有機釋離層之形成

將使用作為支撐金屬層之電解銅箔浸漬於在30 $^{\circ}\text{C}$ 加熱之2g/L之羧苯并三唑(CBTA)溶液中達30秒，自溶液中取出，及以水洗滌。如此，形成CBTA之有機釋離層。

(B) 第一次鍍銅

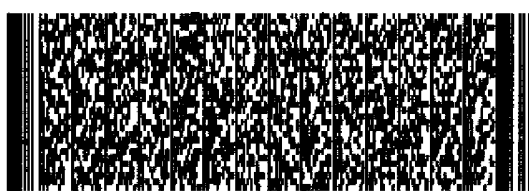
藉由在50 $^{\circ}\text{C}$ 加熱之含有17g/L銅及500g/L焦磷酸鉀之pH8.5之焦磷酸銅浴中進行陰極電解，而在電解銅箔之光澤側表面上所形成之有機釋離層表面上沉積1  $\mu\text{m}$ 厚之銅層，其中電流密度為3A/dm<sup>2</sup>。

(C) 第二次鍍銅

將如此形成之超薄銅箔表面以水洗滌，及藉由在50 $^{\circ}\text{C}$ 加熱之含有80g/L銅及150g/L硫酸之硫酸銅浴中進行陰極電解，而在其上沉積2  $\mu\text{m}$ 厚之銅層，其中電流密度為60 A/dm<sup>2</sup>。結果，獲得具有總厚度為3  $\mu\text{m}$ 之超薄銅箔。

(D) 粗糙化處理

使所得超薄銅箔層之表面進行習知之粗糙化處理。



## 五、發明說明 (16)

## (E) 鈍化

藉由習用之方法使用鉻酸鋅將超薄銅箔層之經處理側表面鈍化。如此，獲得複合銅箔。

將如此所獲得之複合銅箔之超薄銅箔表面塗覆 $80\ \mu\text{m}$ 厚(固體含量)之具有下列配方之絕緣樹脂組成物層，及於 $150^\circ\text{C}$ 之烘箱內加熱達4分鐘，以使溶劑移除與乾燥。如此，樹脂半固化而產生塗布樹脂之複合箔片。在支撐銅箔與超薄銅箔層之間無起泡及剝落之發生。

## 1) 環氧樹脂摻合物

## 1-(1) 環氧樹脂：

將雙酚A環氧樹脂(商品名：Epomic R-140，三井化學藥品股份有限公司製造)與鄰甲酚酚醛清漆樹脂(商品名：Epo Tohto YDCN-704，Tohto Kasei股份有限公司製造)以100：100之重量比一起混合。

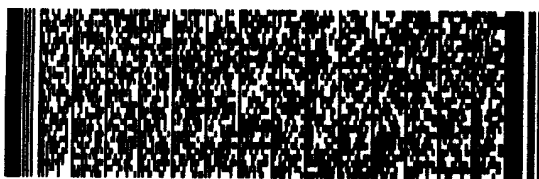
## 1-(2) 環氧樹脂固化劑：

將1當量之環氧樹脂固化劑(商品名：Milex XL-225，三井化學藥品股份有限公司製造)添加至上述環氧樹脂混合物中。

## 1-(3) 環氧樹脂固化加速劑：

將1重量份之環氧樹脂固化加速劑(商品名：Curezol 2PZ，Shikoku化學藥品公司製造)添加至上述環氧樹脂混合物中。

使上述環氧樹脂混合物、環氧樹脂固化劑、及環氧樹脂固化加速劑溶解於二甲基甲醯胺，而獲得50%之溶液，



## 五、發明說明 (17)

為環氧樹脂摻合物。

2) 可溶解於溶劑及具有醇羥基以外之官能基之可與環氧樹脂聚合之熱塑性樹脂

使用羧基改質之聚乙烯醇縮醛樹脂(起始聚乙烯醇之聚合程度：2400，縮醛比：80，乙醛/丁醛：50/50(莫耳比)，羥基濃度：17重量%，及羧基濃度：1重量%)。

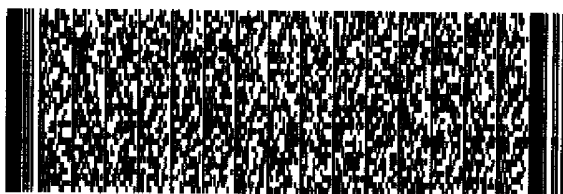
將此等成分與甲基乙基酮以下列表1之比例一起混合，而獲得樹脂組成物。

表1

	成分比例
1) 環氧樹脂摻合物	80 重量份(固體含量)
2) 可溶解於溶劑及具有醇羥基以外之官能基之可與環氧樹脂聚合之熱塑性樹脂	20 重量份
3) 甲基乙基酮	將總固體含量調整至 30wt%

將兩側均配備佈線之FR-4 敷銅積層板(芯部厚度：0.6mm與銅箔厚度：35  $\mu\text{m}$ )之兩側各與上述所獲得之塗布樹脂之複合箔片重疊，使得塗布樹脂之複合箔片之樹脂層接觸FR-4 敷銅積層板。在25kgf/cm<sup>2</sup>之壓力下於175℃進行加熱達60分鐘，使得樹脂層固化。

使積層板冷卻，及將支撐銅箔剝除，而獲得具有四層導電層(銅箔層)之多層敷銅積層板。在支撐銅箔與超薄銅箔之間之剝落強度(依據日本工業標準C-6481測量)低如0.



## 五、發明說明 (18)

01kgf/cm，而確保其易彼此剝除。藉由以包括下列之方式在多層數銅積層板上配置通孔與佈線，而獲得多層印刷佈線板：

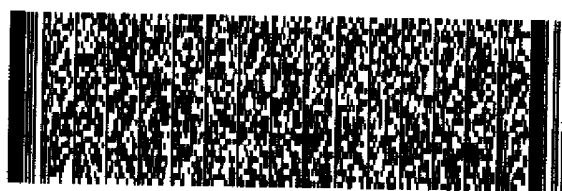
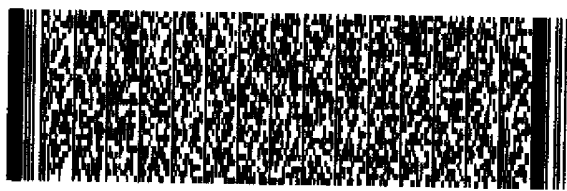
- 1) 藉由UV-YAG雷射形成通孔(孔徑： $100\ \mu\text{m}$ )；
- 2) 以10%NaOH溶液清潔基底；
- 3) 鍍面板(厚度： $12\ \mu\text{m}$ )；及
- 4) 蝕刻以形成佈線(線寬/線間隔= $60\ \mu\text{m}/60\ \mu\text{m}$ )。

如此所獲得之多層印刷佈線板在成層時不會有樹脂龜裂。由於使用超薄銅箔，能夠輕易藉由UV-YAG雷射在其內形成通孔。多層印刷佈線板亦不會有樹脂層被鹼清潔液溶解之現象，使得能夠獲得具有所欲直徑之通孔，及使得能夠形成線寬/線間隔為 $60\ \mu\text{m}/60\ \mu\text{m}$ 之佈線。

實例2至4

以完全如實例1之相同方式製造具有支撐之複合箔片。詳言之，提供各具有 $35\ \mu\text{m}$ 厚度之電解銅箔作為支撐金屬層，及在支撐電解銅箔上形成有機釋離層。第一次鍍銅時，在有機釋離層上沉積 $1\ \mu\text{m}$ 厚之銅層。第二次鍍銅時，於實例2、實例3、及實例4中分別在其上沉積 $4\ \mu\text{m}$ 厚、 $8\ \mu\text{m}$ 厚、及 $11\ \mu\text{m}$ 厚之銅層。如此，於實例2、實例3、及實例4中分別在具有支撐之複合箔片上形成具有 $5\ \mu\text{m}$ 、 $9\ \mu\text{m}$ 、及 $12\ \mu\text{m}$ 總厚度之超薄銅箔層。

以如實例1之相同方式，自此等三種不同厚度之具有支撐之複合箔片獲得塗布樹脂之複合箔片、多層數銅積層板、及多層印刷佈線板。



## 五、發明說明 (19)

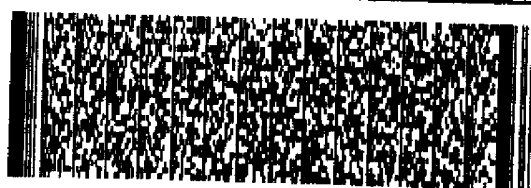
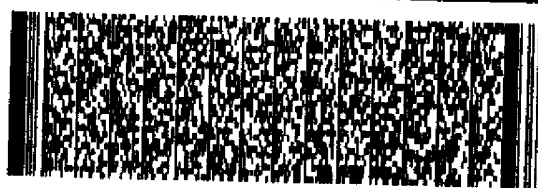
於此等實例中，在支撐銅箔與超薄銅箔層之間亦無起  
泡與剝落發生。支撐銅箔與超薄銅箔之間之剝落強度低如  
實例2中之0.01kgf/cm、實例3中之0.01kgf/cm、及實例4  
中之0.02kgf/cm，而確保其容易彼此剝除。再者，在各實  
例2至4中，於成層時未發生樹脂龜裂，及通孔形成容易。  
又，能夠形成線寬/線間隔為 $60\mu\text{m}/60\mu\text{m}$ 之佈線。

## 比較例1

以如實例1之相同方式製造塗布樹脂之銅箔(樹脂層厚  
度： $80\mu\text{m}$ )、多層數銅積層板、及多層印刷佈線板，但使  
用不配置任何支撐銅箔之 $7\mu\text{m}$ 厚之電解銅箔，使電解銅箔  
之粗糙側進行如實例1中之相同粗糙化處理與鈍化。塗布  
樹脂之銅箔極為捲曲，使得其成層困難，及由於捲曲而遭  
受龜裂與樹脂剝落。多層數銅積層板表面起皺，結果具有  
 $100\mu\text{m}$ 直徑之通孔及呈現線寬/線間隔= $60\mu\text{m}/60\mu\text{m}$ 之佈  
線難以形成。

## [圖式符號簡單說明]

- |   |       |   |       |
|---|-------|---|-------|
| 1 | 複合箔片  | 2 | 支撐金屬層 |
| 3 | 有機釋離層 | 4 | 超薄銅箔  |
| 5 | 有機絕緣層 |   |       |



## 四、中文發明摘要 (發明之名稱：塗布樹脂之複合箔片，其製法及用途)

本發明揭示一種塗布樹脂之複合箔片，特徵在於將有機絕緣層配置在超薄銅箔上，該超薄銅箔係經由中間有機釋離層配置在支撐金屬層上。製造本發明之塗布樹脂銅箔之方法之特徵在於包括在支撐金屬層上形成有機釋離層、在有機釋離層上形成超薄銅箔、及在超薄銅箔上形成有機絕緣層之步驟。依據本發明，能夠提供一種於製造數銅積層板期間在支撐金屬箔與超薄銅箔之間不會有剝落及起泡現象之塗布樹脂之複合箔片、其製法、一種使用數銅積層板製造具有優異之雷射與電漿可加工性之多層數銅積層板之方法、及一種具有精細佈線及通孔之印刷佈線板。

## 英文發明摘要 (發明之名稱：RESIN-COATED COMPOSITE FOIL, PRODUCTION AND USE THEREOF)

The resin-coated composite foil of the invention is characterized in that an organic insulation layer is disposed on an ultra-thin copper foil which is disposed on a supporting metal layer through an intermediate organic release layer. The process for producing resin coated copper foil of the invention is characterized by comprising the steps of forming an organic release layer on a supporting metal layer, forming an ultra-thin copper foil on the



四、中文發明摘要 (發明之名稱：塗布樹脂之複合箔片，其製法及用途)

英文發明摘要 (發明之名稱：RESIN-COATED COMPOSITE FOIL, PRODUCTION AND USE THEREOF)

organic release layer and forming an organic insulating layer on the ultra-thin copper foil. According to the present invention, there can be provided a resin-coated composite foil which is free from the peeling or blistering between the supporting metal foil and the ultra-thin copper foil during the production of a copper-clad laminate, a process for producing the same, a process for producing a multi-layer copper clad laminate using the copper-clad laminate which has



四、中文發明摘要 (發明之名稱：塗布樹脂之複合箔片，其製法及用途)

英文發明摘要 (發明之名稱：RESIN-COATED COMPOSITE FOIL, PRODUCTION AND USE THEREOF)

excellent laser and plasma workability and a printed wiring board having fine wirings and via holes.



公告專利本

1. 一種塗布樹脂之複合箔片，包括：

支撐金屬層，

配置在支撐金屬層表面上之厚30至100 Å之有機釋離層，

配置在有機釋離層上之超薄銅箔，及

配置在超薄銅箔上之由絕緣樹脂所構成之有機絕緣層。

2. 如申請專利範圍第1項之塗布樹脂之複合箔片，其中該絕緣樹脂組成物包括：

(i) 包括環氧樹脂與其固化劑之環氧樹脂摻合物，及

(ii) 可溶解於溶劑且具有醇羥基以外之官能基之可與環氧樹脂聚合之熱塑性樹脂。

3. 如申請專利範圍第2項之塗布樹脂之複合箔片，其中熱塑性樹脂係選自由聚乙烯醇縮醛樹脂、苯氧樹脂、及聚醚醚樹脂所組成之組群。

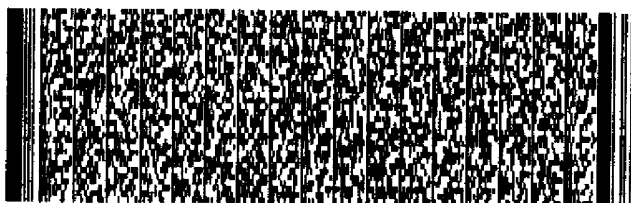
4. 如申請專利範圍第1項之塗布樹脂之複合箔片，其中有機釋離層包括選自由含氮化合物、含硫化合物、及羧酸所組成組群之化合物。

5. 如申請專利範圍第4項之塗布樹脂之複合箔片，其中有機釋離層包括含氮化合物。

6. 如申請專利範圍第5項之塗布樹脂之複合箔片，其中有機釋離層包括經取代之含氮化合物。

7. 如申請專利範圍第6項之塗布樹脂之複合箔片，其中經

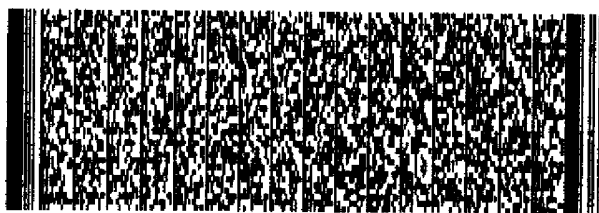
附件一



## 六、申請專利範圍

取代之含氮化合物為經取代之三唑化合物。

8. 如申請專利範圍第7項之塗布樹脂之複合箔片，其中經取代之三唑化合物係選自由羧苯并三唑、N', N'-貳(苯并三唑基甲基)尿素、及3-胺基-1H-1, 2, 4-三唑所組成之組群。
9. 如申請專利範圍第4項之塗布樹脂之複合箔片，其中有機釋離層係由含硫化合物所組成。
10. 如申請專利範圍第9項之塗布樹脂之複合箔片，其中含硫化合物係選自由巯基苯并噻唑、硫氰酸、及2-苯并咪唑硫醇所組成之組群。
11. 如申請專利範圍第4項之塗布樹脂之複合箔片，其中有機釋離層包括羧酸。
12. 如申請專利範圍第11項之塗布樹脂之複合箔片，其中羧酸為單羧酸。
13. 如申請專利範圍第12項之塗布樹脂之複合箔片，其中單羧酸係選自由油酸、亞油酸、及亞麻酸所組成之組群。
14. 如申請專利範圍第1項之塗布樹脂之複合箔片，其中超薄銅箔具有 $12\mu\text{m}$ 或更小之厚度。
15. 如申請專利範圍第14項之塗布樹脂之複合箔片，其中超薄銅箔具有 $5\mu\text{m}$ 或更小之厚度。
16. 如申請專利範圍第1項之塗布樹脂之複合箔片，其中支撐金屬層包括選自由銅、銅合金、及塗覆銅之鋁所組成組群之金屬。



## 六、申請專利範圍

17. 一種製造塗布樹脂之複合箔片之方法，包括下列步驟：

在支撐金屬層上均勻的形成厚30至100 Å之有機釋離層；

在有機釋離層上電沉積超薄銅箔層；及

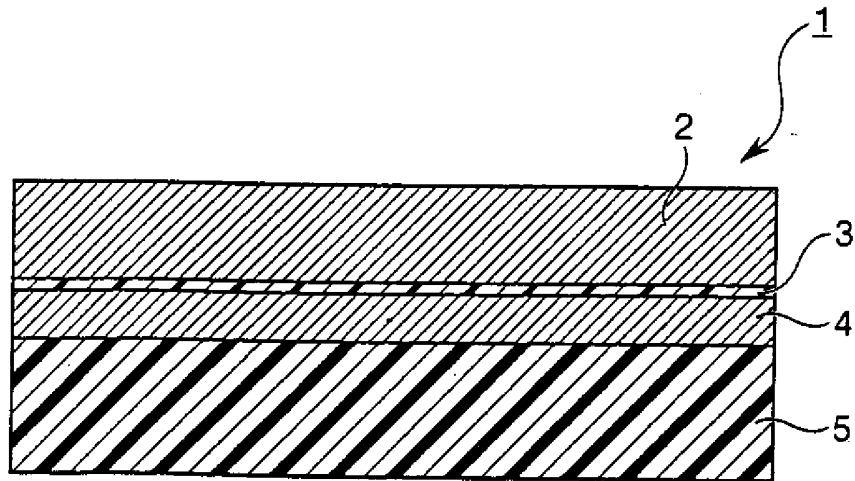
在超薄銅箔層上形成由絕緣樹脂所構成之有機絕緣層。

18. 如申請專利範圍第1項之塗布樹脂之複合箔片，係用以製造多層敷銅層板。

19. 如申請專利範圍第1項之塗布樹脂之複合箔片，係用以製造多層印刷佈線板。



圖式 未



第 1 圖

## 五、發明說明 (19)

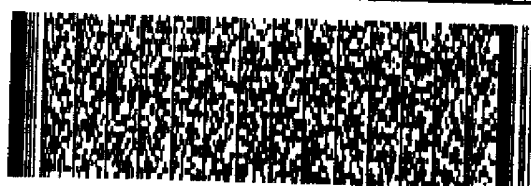
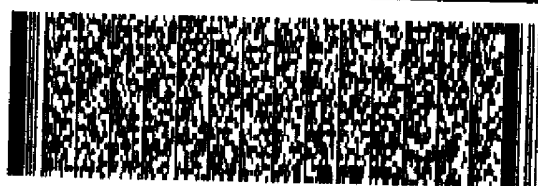
於此等實例中，在支撐銅箔與超薄銅箔層之間亦無起  
泡與剝落發生。支撐銅箔與超薄銅箔之間之剝落強度低如  
實例2中之0.01kgf/cm、實例3中之0.01kgf/cm、及實例4  
中之0.02kgf/cm，而確保其容易彼此剝除。再者，在各實  
例2至4中，於成層時未發生樹脂龜裂，及通孔形成容易。  
又，能夠形成線寬/線間隔為 $60\mu\text{m}/60\mu\text{m}$ 之佈線。

## 比較例1

以如實例1之相同方式製造塗布樹脂之銅箔(樹脂層厚  
度： $80\mu\text{m}$ )、多層數銅積層板、及多層印刷佈線板，但使  
用不配置任何支撐銅箔之 $7\mu\text{m}$ 厚之電解銅箔，使電解銅箔  
之粗糙側進行如實例1中之相同粗糙化處理與鈍化。塗布  
樹脂之銅箔極為捲曲，使得其成層困難，及由於捲曲而遭  
受龜裂與樹脂剝落。多層數銅積層板表面起皺，結果具有  
 $100\mu\text{m}$ 直徑之通孔及呈現線寬/線間隔= $60\mu\text{m}/60\mu\text{m}$ 之佈  
線難以形成。

## [圖式符號簡單說明]

- |   |       |   |       |
|---|-------|---|-------|
| 1 | 複合箔片  | 2 | 支撐金屬層 |
| 3 | 有機釋離層 | 4 | 超薄銅箔  |
| 5 | 有機絕緣層 |   |       |



公告專利本

1. 一種塗布樹脂之複合箔片，包括：

支撐金屬層，

配置在支撐金屬層表面上之厚30至100 Å之有機釋離層，

配置在有機釋離層上之超薄銅箔，及

配置在超薄銅箔上之由絕緣樹脂所構成之有機絕緣層。

2. 如申請專利範圍第1項之塗布樹脂之複合箔片，其中該絕緣樹脂組成物包括：

(i) 包括環氧樹脂與其固化劑之環氧樹脂摻合物，及

(ii) 可溶解於溶劑且具有醇羥基以外之官能基之可與環氧樹脂聚合之熱塑性樹脂。

3. 如申請專利範圍第2項之塗布樹脂之複合箔片，其中熱塑性樹脂係選自由聚乙烯醇縮醛樹脂、苯氧樹脂、及聚醚醚樹脂所組成之組群。

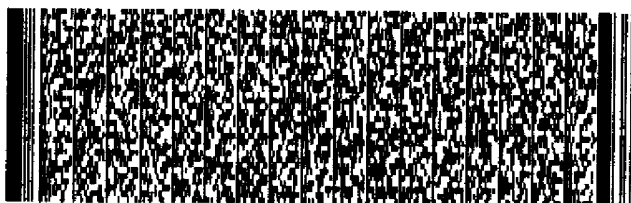
4. 如申請專利範圍第1項之塗布樹脂之複合箔片，其中有機釋離層包括選自由含氮化合物、含硫化合物、及羧酸所組成組群之化合物。

5. 如申請專利範圍第4項之塗布樹脂之複合箔片，其中有機釋離層包括含氮化合物。

6. 如申請專利範圍第5項之塗布樹脂之複合箔片，其中有機釋離層包括經取代之含氮化合物。

7. 如申請專利範圍第6項之塗布樹脂之複合箔片，其中經

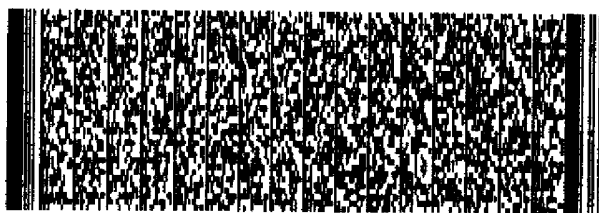
附件一



## 六、申請專利範圍

取代之含氮化合物為經取代之三唑化合物。

8. 如申請專利範圍第7項之塗布樹脂之複合箔片，其中經取代之三唑化合物係選自由羧苯并三唑、N', N'-貳(苯并三唑基甲基)尿素、及3-胺基-1H-1, 2, 4-三唑所組成之組群。
9. 如申請專利範圍第4項之塗布樹脂之複合箔片，其中有機釋離層係由含硫化合物所組成。
10. 如申請專利範圍第9項之塗布樹脂之複合箔片，其中含硫化合物係選自由巯基苯并噻唑、硫氰酸、及2-苯并咪唑硫醇所組成之組群。
11. 如申請專利範圍第4項之塗布樹脂之複合箔片，其中有機釋離層包括羧酸。
12. 如申請專利範圍第11項之塗布樹脂之複合箔片，其中羧酸為單羧酸。
13. 如申請專利範圍第12項之塗布樹脂之複合箔片，其中單羧酸係選自由油酸、亞油酸、及亞麻酸所組成之組群。
14. 如申請專利範圍第1項之塗布樹脂之複合箔片，其中超薄銅箔具有 $12\mu\text{m}$ 或更小之厚度。
15. 如申請專利範圍第14項之塗布樹脂之複合箔片，其中超薄銅箔具有 $5\mu\text{m}$ 或更小之厚度。
16. 如申請專利範圍第1項之塗布樹脂之複合箔片，其中支撐金屬層包括選自由銅、銅合金、及塗覆銅之鋁所組成組群之金屬。



## 六、申請專利範圍

17. 一種製造塗布樹脂之複合箔片之方法，包括下列步驟：

在支撐金屬層上均勻的形成厚30至100 Å之有機釋離層；

在有機釋離層上電沉積超薄銅箔層；及

在超薄銅箔層上形成由絕緣樹脂所構成之有機絕緣層。

18. 如申請專利範圍第1項之塗布樹脂之複合箔片，係用以製造多層敷銅層板。

19. 如申請專利範圍第1項之塗布樹脂之複合箔片，係用以製造多層印刷佈線板。

