

# 發明專利說明書

**公告本**

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：97103339

B3&gt;B 7/04 (2006.01)

※申請日期：97年03月28日

※IPC分類：

B3&gt;B 15/20 (2006.01)

B3&gt;B 27/06 (2006.01)

## 一、發明名稱：

C07F 7/08 (2006.01)

(中) 矽烷組成物於製造多層積層物之用途

H05K 3/38 (2006.01)

(英) Use of silane compositions for the production of multilayer laminates

## 二、申請人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 亞妥帖德國股份有限公司

(英) ATOTECH DEUTSCHLAND GMBH

代表人：(中) 1.瓦爾特 梅許 2.培羅 耐托—艾利斯達

(英) 1.MIERSCH, WALTER 2.NIETO-ALISEDA, PABLO

地址：(中) 德國柏林俄斯姆街二十號

(英) Erasmusstrasse 20, D-10553 Berlin, Germany

國籍：(中英) 德國 GERMANY

## 三、發明人：(共 4 人)

1. 姓名：(中) 湯瑪士 霍斯曼

(英) HUELSMANN, THOMAS

國籍：(中) 德國

(英) GERMANY

2. 姓名：(中) 克利斯汀 史帕琳

(英) SPARING, CHRISTIAN

國籍：(中) 德國

(英) GERMANY

3. 姓名：(中) 黑克 布魯納

(英) BRUNNER, HEIKO

國籍：(中) 德國

(英) GERMANY

4. 姓名：(中) 柏德 佛依斯

國 籍：(英) FROESE, BERND  
(中) 德國  
(英) GERMANY

#### 四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利  主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 歐洲 ; 2007/04/04 ; 07105660.0  有主張優先權

## 五、中文發明摘要

發明之名稱：矽烷組成物於製造多層積層物之用途

一種用以製造多層積層物(如，印刷電路板)之方法，其步驟包含處理導電材料之步驟以供後續於該導電材料和介電材料層之間形成黏著結合，此處理係使該導電材料表面與含有矽烷組成物作為黏著劑之溶液接觸。該矽烷組成物包含至少一種選自下列之偶合劑：(A-1)式  $A_{(4-x)}SiB_x$  的矽烷偶合劑(其中 A 是可水解的基團，x 是 1 至 3，而 B 如發明說明中之定義)；(A-2)式  $X-\{B-[R-Si(A)_3]_z\}_x$  的矽烷偶合劑(其中 X 是含有 5 至 10 個碳原子的直鏈或分支烴鏈，B 是二價或三價雜原子，A 是可水解的基團，而 R、z 和 x 如發明說明中之定義)；(A-3)式  $Si(OR)_4$  的四有機矽烷偶合劑(其中 R 是氫、烷基、芳基、芳烷基、烯丙基或烯基)；和 (A-4) 式  $SiO_2 \cdot xM_2O$  之水溶性矽酸鹽偶合劑(其中 x 是 1 至 4，M 是鹼金屬或銨離子)；和 (B) 膠態矽石；條件在於 (a) 如果化合物 (A-3) 或 (A-4) 中之至少一者存在，則該膠態矽石 (B) 為選用者；(b) 如果化合物 (A-3) 或 (A-4) 皆不存在，則該膠態矽石 (B) 為必要者；和 (c) 該矽烷組成物包含化合物 (A-1) 和 (A-2) 中之至少一者。本發明進一步提供該矽烷組成物於產製多層電路板之用途及藉此而得的多層電路板。

## 六、英文發明摘要

發明之名稱：

### USE OF SILANE COMPOSITIONS FOR THE PRODUCTION OF MULTILAYER LAMINATES

A method for the production of multilayer laminates, such as printed circuit boards, comprising a step of treating an electrically conductive material for the subsequent formation of an adhesive bonding between the conductive material and a layer of a dielectric material by bringing the surface of the electrically conductive material into contact with a solution containing a silane composition as adhesive. The silane compositions comprise at least one coupling agent selected from the group consisting of (A-1) a silane coupling agent of the formula  $A_{(4-x)}SiB_x$  (wherein A is a hydrolyzable group, x is 1 to 3, and B is as defined in the description); (A-2) a silane coupling agent of the formula  $X-\{B-[R-Si(A)_3]_z\}_x$  (wherein X is a linear or branched hydrocarbon chain containing from 5 to 10 carbon atoms, B is a divalent or trivalent hetero atom, A is a hydrolyzable group and R, z and x are as defined in the description); (A-3) a tetraorgano silane coupling agent of the formula  $Si(OR)_4$  (wherein R is hydrogen, alkyl, aryl, aralkyl, allyl or alkenyl); and (A-4) a water soluble silicate coupling agent characterized by the formula  $SiO_2 \cdot xM_2O$  (wherein x is 1 to 4, and M is an alkali metal or ammonium ion); and (B) a colloidal silica; with the proviso that (a) said colloidal silica (B) is optional if at least one of compounds (A-3) or (A-4) is present; (b) said colloidal silica (B) is mandatory if none of compounds (A-3) or (A-4) is present; and (c) the silane composition comprises at least one of compounds (A-1) and (A-2). The invention further provides the use of such silane compositions for the production of multilayer circuit boards and the multilayer circuit boards thus obtained. - 3 -

七、指定代表圖：

(一)、本案指定代表圖為：無

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：無

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

## 九、發明說明

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係關於矽烷組成物之用途，更特別係關於用於製造多層積層物之包含無毒性的交聯劑之矽烷組成物。因此，此矽烷組成物可作為黏著劑，更特別地，作為製造多層積層物（如，印刷電路板（PCB））之黏合劑。

更特別地，本發明係關於以矽烷組成物處理導電材料之方法以供後續於該金屬的導電表面和介電材料層之間形成黏著結合。此經處理的表面展現非常良好的結合性質並具有改良的耐濕氣性。

### 【先前技術】

矽烷組成物和矽烷偶合劑已為習知。使用矽烷偶合劑可提高許多結合（特別是熱固性樹脂與玻璃、金屬和金屬氧化物表面之結合）的黏著特性。熟知藉矽烷偶合劑形成的結合常因濕氣而受損且，有時，矽烷偶合的結合曝於濕氣環境會導致結合過早失效。

欲儘可能降低濕氣對於矽烷偶合的結合之影響，曾使交聯劑與矽烷偶合劑併用。例如，美國專利案第 4,689,085 號描述包含（I）矽烷偶合劑；和（II）如下式表示之二矽烷基交聯劑化合物之矽烷組成物



其中 RO 代表含有 1 至 8 個碳原子的烷氧基，R' 是二價有機基團，而（I）和（II）的重量比介於 1：99 和 99

: 1 (含) 之間。據報導，此矽烷組成物可以在積層物和其他複合材料之製造中作為底漆之用。

美國專利案第 5,073,456 號描述多層印刷電路板和用以製造多層印刷電路板之方法，其使用基本上由 (I) 脛基矽烷，和 (II) 一般以下式表示的二矽烷基交聯劑所組成的矽烷結合混合物



其中 R 是含有 1 至 8 個碳原子的烷基，R' 是具有 1 至 8 個碳原子的伸烷基。

不幸地，近來發現，'085 和 '456 專利案中所描述的二矽烷基交聯劑具有美國環保署在數篇 TSCA 8 (e) 中揭示的高毒性 (例如，8EHQ-0388-0347，8EHQ-0392-1047..等)。因此，二矽烷基交聯劑之持續使用必須經嚴密檢測且須要毒性二矽烷基交聯劑之替代品。

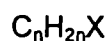
美國專利案第 5,639,555 號描述矽烷組成物，其包含 (A) 矽烷偶合劑；和 (B) 下式代表的參 (矽烷基有機) 胺或烷



或



其中各個 R 獨立地為具有低於 20 個碳原子的烷基、烷氧烷基、芳基、芳烷基或環烷基；R<sup>1</sup> 是具有低於 20 個碳原子的二價烴或多醚基；而 R<sup>2</sup> 是下式代表的官能基



其中  $n$  是 0 至 20 而  $X$  選自胺基、醯胺基、羥基、烷氧基、鹵基、巯基、羧基、醯基、乙烯基、烯丙基、苯乙烯、環氧基、異氰酸基、氰硫基、硫代異氰酸基、脲基、硫脲基、縮水甘油氧基和丙烯醯氧基。此矽烷組成物特別可於製備多層積層物（如，印刷電路板）中作為黏著劑。這些矽烷組成物不含有交聯劑。因此，它們的黏著性並非都足夠。

#### 【發明內容】

因此，本發明的目的係提供使用展現極佳黏著性且同時避免使用毒性組份之矽烷組成物製備多層積層物之方法。

藉製備多層積層物之方法達到此目的，該方法包含處理導電材料之步驟以供後續於該導電材料和介電材料層之間形成黏著結合，此處理係使該導電材料表面與下文所定義之含有矽烷組成物之溶液接觸。

根據本發明使用之矽烷組成物包含

(i) 選自下文所定義之化合物 (A-1)、(A-2)、(A-3) 和 (A-4) 中之至少一種偶合劑；和

(ii) 下文所定義之膠態矽石 (B)；

條件在於

(a) 如果化合物 (A-3) 或 (A-4) 中之至少一者存在，則該膠態矽石 (B) 為選用者，

(b) 如果化合物 (A-3) 或 (A-4) 皆不存在，則該

膠態矽石 (B) 為必要者，及

(c) 此矽烷組成物包含化合物 (A-1) 和 (A-2) 中之至少一者。

本發明亦提供該矽烷組成物於製備多層印刷電路板之用途。本發明進一步提供多層積層物，特別是印刷電路板，其包含該矽烷組成物。

更特定言之，根據本發明使用之矽烷組成物包含至少一種選自下列之偶合劑

(A-1) 如下式的矽烷偶合劑

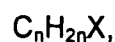


其中

各個 A 獨立地為可水解的基團，如，羥基或烷氧基，

x 是 1 至 3，和

各個 B 獨立地為 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 烷基或芳基或以下式代表的官能基



其中

n 是 0 至 20，以 0 至 12 為佳，1 至 12 更佳，1 至 8 又更佳，1、2、3、4、5、6 或 7 最佳和

X 選自胺基、醯胺基、羥基、烷氧基、鹵基、巰基、羧基、羧基酯、羧醯胺、硫代羧醯胺 (thiocarboxamide)、醯基、乙烯基、烯丙基、苯乙烯基、環氧基、縮水甘油氧基、異氰酸基、氰硫基、硫代異氰酸基、脲基、硫脲基、胍基、硫代縮水甘油氧基 (thioglycidoxy) 和丙烯醯氧

基；或 X 是碳水化合物之羧基酯、羧醯胺或硫代羧醯胺之殘基；

(A-2) 如下式之矽烷偶合劑



其中

X 是含有 5 至 10 個碳原子之直鏈或分支烴鏈；

各個 B 獨立地為二價或三價雜原子，以 N 或 O 為佳

各個 A 獨立地為可水解之基團，如，羥基或烷氧基，

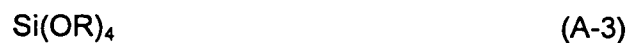
各個 R 獨立地為式  $C_nH_{2n}$  代表之二價基團，其中 n 由 0 至 20，以 1 至 8 為佳，

如果 B 是二價，則 z 是 1，如果 B 是三價，則 z 是 2

，和

x 是 1 至 3；

(A-3) 如下式之四有機矽烷偶合劑



其中

R 是氫、烷基、芳基、芳烷基、烯丙基或烯基；和

(A-4) 如下式之水溶性矽酸鹽偶合劑



其中

x 是 1 至 4，以 1 至 3 為佳，和

M 是鹼金屬或銨離子。

此外，此組成物包含

(B) 如下式之膠態矽石



條件在於

(a) 如果化合物 (A-3) 或 (A-4) 中之至少一者存在，則該膠態矽石 (B) 為選用者，

(b) 如果化合物 (A-3) 或 (A-4) 皆不存在，則該膠態矽石 (B) 為必要者，及

(c) 此矽烷組成物包含化合物 (A-1) 和 (A-2) 中之至少一者。

此條件的原因在於化合物 (A-3) 或 (A-4) 二者皆可作為偶合劑和交聯劑，即，它們本身可交聯。因此，如果這些化合物之至少一者存在，則不須膠態矽石 (B) 用於交聯，但其仍可作為額外的交聯劑。如果矽烷組成物不包含化合物 (A-3) 或 (A-4) 中之至少一者，則其必須包含膠態矽石 (B)。此外，此矽烷組成物必須含有化合物 (A-1) 和 (A-2) 中之至少一者。

### 【實施方式】

此處所謂的“膠態矽石”是指可形成安定分散液或溶膠之非晶狀矽石的不連續粒子。此膠態矽石以此分散液或溶膠形式使用為佳。此名稱排除聚合物分子或粒子過小而無法形成安定溶液或分散液的聚矽酸。

膠態矽石 (B) 之粒子大小以在 0.1 至 100 奈米的範圍內為佳，在 1 至 40 奈米的範圍內較佳，在 4 至 22 奈米

的範圍內更佳。

本發明之說明書中，烷基以含有 1 至 12 個碳原子為佳，含有 1 至 8 個碳原子較佳，含有 1 至 6 個碳原子更佳。較佳烷基為甲基、乙基、丙基、異丙基和丁基。

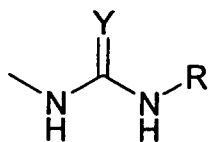
本發明之說明書中，烷氧基以含有 1 至 12 個碳原子為佳，含有 1 至 8 個碳原子較佳，含有 1 至 6 個碳原子更佳。較佳烷氧基為甲氧基、乙氧基、丙氧基、異丙氧基和丁氧基。

本發明之說明書中，芳基以含有 6 至 10 個碳原子為佳。較佳芳基為苯基和萘基。

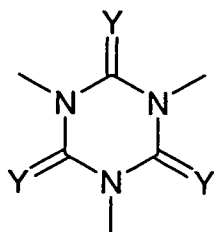
本發明之說明書中，芳烷基以含有 7 至 12 個碳原子為佳。較佳芳烷基為苯甲基。

本發明之說明書中，烯基以含有 2 至 12 個碳原子為佳，含有 2 至 6 個碳原子較佳。較佳烯基為乙烯基和烯丙基。

較佳地，根據式 A-1 的 X 選自下列式代表的基團



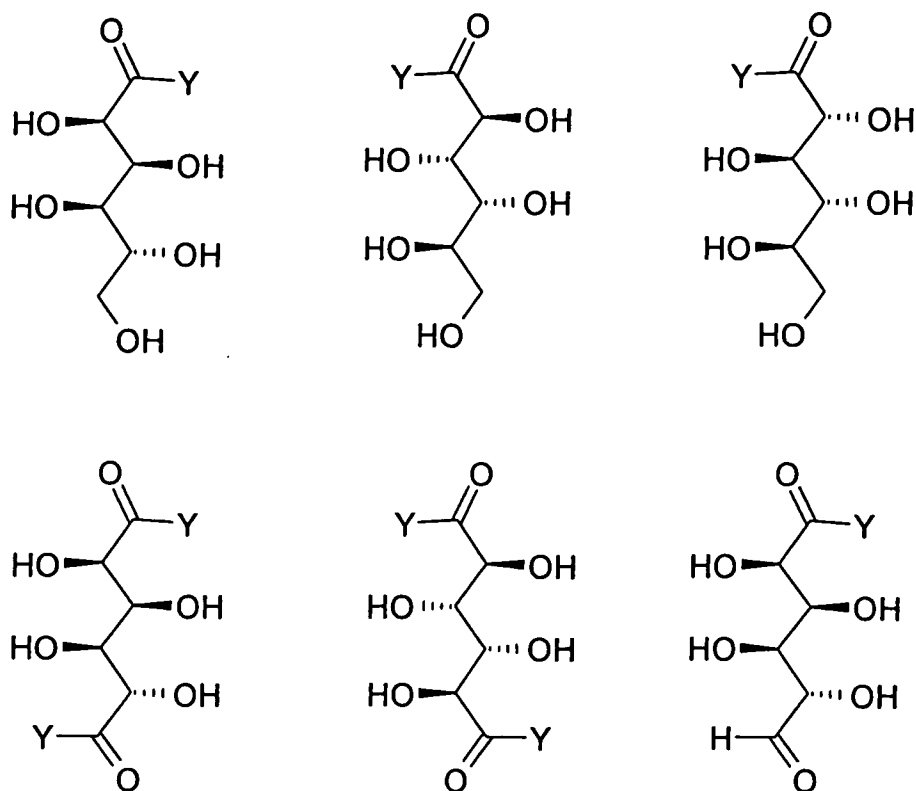
其中 Y = O、S 或 NR<sup>1</sup>，其中 R 和 R<sup>1</sup> 獨立地代表氫、烷基、芳基、芳烷基、烯丙基或烯基；和



其中 Y = O、S 或 NR<sup>2</sup>，其中 R<sup>2</sup> 是氫或具 1 至 20 個

碳原子（以 1 至 8 個碳原子為佳）的烷基。

或者，較佳地，根據式 A-1 的 X 選自下列式代表的基團



其中 Y = O、S 或 NR，其中 R 是氫或具 1 至 20 個碳原子（以 1 至 8 個碳原子為佳）的烷基。

較佳地，式 A-1 和 A-2 中的 B 選自甲氧基、乙氧基、丙氧基、異丙氧基、丁氧基和羥基。

較佳地，式 A-3 中的 R 選自氫、甲基、乙基、丙基、異丙基和丁基。

較佳地，式 (A-1) 化合物是 3-胺丙基三甲氧基矽烷、脲基丙基三乙氧基矽烷、胺丙基矽烷三醇、N-(3-三乙氧基矽烷基丙基) 葡醯胺和 3-縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷。

較佳的式 (A-3) 化合物是四乙氧基矽烷和四異丙氧

基矽烷。

較佳的式 (A-4) 化合物是矽酸鈉和  $\text{Na}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ 。

根據本發明使用之矽烷組成物可含有下表中所示的化合物 (A-1)、(A-2)、(A-3)、(A-4) 和 (B) 之組合之一，其中“X”代表該化合物存在而“(x)”代表該化合物可存在或不存在。

組合	A-1	A-2	A-3	A-4	B
1	X				X
2		X			X
3	X	X			X
4	X		X		(x)
5	X			X	(x)
6		X	X		(x)
7		X		X	(x)
8	X	X	X		(x)
9	X	X		X	(x)
10	X		X	X	(x)
11	X	X	X	X	(x)

本發明的一個優點在於可以避免使用毒性交聯劑（如，根據美國專利案第 5,639,555 號所使用者）。

此外，根據本發明使用之矽烷組成物展現在有機溶劑和以水為基礎的溶液中之非常良好的溶解度並具有非常良好的黏著性。此外，相較於以前技術的矽烷組成物，根據本發明使用之矽烷組成物因為對水解作用更為安定，所以展現較高的長期安定性。因此，可避免所不欲的分解產物沉澱情況。

根據本發明使用之矽烷組成物中所含的大部分偶合劑為已知者並可以商業方式取得。

如美國專利案第 5,101,055 號中所述者，參（矽烷基有機）胺可藉由使對應的雙胺與微粒一氧化鋇於介於約 50 °C 至 300 °C 的溫度接觸，而自該雙胺製得。另一用以製備參（矽烷基有機）胺化合物之程序係利用雙（三烷氧基矽烷基烷基）胺與等莫耳量的三烷基矽烷基丙烷鹵化物（如，氯化物）之反應並述於美國專利案第 4,775,415 號。

製備根據式 A-1 之新穎的偶合劑之程序述於實例中。

根據本發明使用之矽烷組成物可包含其他物質，如，溶劑、填料等。溶劑必須能夠溶解矽烷偶合劑（A）和交聯劑（B）。基本上，此溶劑包括低碳醇，如，甲醇、乙醇、丁醇或異丙醇。適當溶劑亦包括二醇（如，乙二醇、丙二醇、丁二醇）和二醇醚（如，乙二醇一乙醚、乙二醇一丁醚、丙二醇一甲醚、丙二醇一乙醚、丙二醇一丁醚、二乙二醇一甲醚、二乙二醇一乙醚、二乙二醇一丙醚、二乙二醇一丁醚、二丙二醇一甲醚、二丙二醇一乙醚、二丙二醇一丙醚、二丙二醇一丁醚、三乙二醇一甲醚、三乙二醇一乙醚、三乙二醇一丙醚、三乙二醇一丁醚、三丙二醇一甲醚、三丙二醇一乙醚、三丙二醇一丙醚、三丙二醇一丁醚、二乙二醇一異丙醚、丙二醇一甲醚乙酸酯和二乙二醇一丁醚）。

水，或水和醇之混合物亦可作為溶劑。技術文件（美國專利案第 5,639,555 號）中報導以水為基礎的溶液之安定性通常比以醇為基礎的溶液受到更多限制。根據本發明使用之矽烷組成物在以水為基礎之溶液中亦更為安定，此

可視為本發明的另一優點。

小部分的水可加至矽烷組成物中，以使得矽烷偶合劑（A）和交聯劑（B）水解。或者，可在適當的有機溶劑或水和有機溶劑之混合物中製得矽烷組成物之分散液或乳液。除前述的醇以外，典型溶劑包括醚、酮、脂族和芳族烴、醯胺（如，N,N-二甲基甲醯胺等）。可藉慣用方式，使用慣用分散劑和界面活性劑（包括非離子界面活性劑）製得矽烷偶合劑的含水乳液。

根據本發明使用之矽烷組成物以含水溶液或分散液為佳；較佳地，此含水溶液或分散液沒有有機溶劑。

較佳地，矽烷組成物的 pH 值在 3 至 11 的範圍內，在 4 至 9 的範圍內更佳，在 5 至 6 的範圍內又更佳。

矽烷組成物中之化合物（A）和（B）的含量變化可由純混合物的 100 重量%至非常稀的溶液或乳液中之低至 0.1 重量%或以下。較佳組成物含有 0.001 至 2 莫耳 / 升的矽烷偶合劑（A）和交聯劑（B），0.03 至 0.1 莫耳 / 升更佳。

所謂“化合物（A）”是指根據本發明使用之矽烷組成物中所含之所有的化合物式（A-1）、（A-2）、（A-3）和（A-4）全數。

通常，化合物（A）：化合物（B）的莫耳比在 99：1 至 1：99 的範圍內，以在 10：1 至 1：4 的範圍內為佳。

範圍廣泛的填料可含於根據本發明使用之矽烷組成物中。此填料可為微粒或纖維狀填料，且這些包括含矽材料

，如，玻璃、石英、陶瓷、石棉、聚矽氧樹脂、玻璃纖維和奈米填料、金屬（如，鋁、鋼、銅、鎳、鎂和鈦）、金屬氧化物（如，氧化鎂、氧化鐵和氧化鋁）及金屬纖維和經金屬塗佈的玻璃纖維。矽烷組成物中含括的填料量可由 0 至約 10 重量%。填料存在時，其存在量通常由約 0.1 至約 3 或 4 重量%。

根據本發明，此矽烷組成物在範圍廣泛的複合材料中作為黏著劑。實施上，矽烷組成物可以液體溶液或乳液形式施用於欲結合的兩個表面的一表面，或者矽烷組成物可施用於欲結合在一起的兩個表面。此矽烷組成物，特別是溶液和乳液，可藉任何慣用方式（如，浸泡、噴灑、刷塗、沒入..等）施用於表面。

一個體系中，此矽烷組成物可用以使熱固性樹脂表面結合至另一可由熱固性樹脂所構成的樹脂表面、使熱固性樹脂表面結合至玻璃、使熱固性樹脂表面結合至金屬..等。此矽烷組成物促進接合表面之間的結合或剝除強度。可能的應用包括經樹脂塗佈的銅箔（RCC）（由介電層和銅箔所構成）之製造。

一個體系中，此矽烷組成物可用以製造多層積層物，包括印刷電路板（PCB）。

典型的多層積層物將包含

- (a) 至少一層絕緣層；
- (b) 至少一層可為絕緣性或導電性的額外層；和
- (c) 前文定義之矽烷組成物之黏著促進層，其係介

於並黏著至前述兩層之間。

其他多層積層物可包含

(a) 至少一層導電材料；

(b) 至少一層介電材料；和

(c) 前文定義之矽烷組成物之黏著促進層，其係介於並黏著至該導電材料和該介電材料。

進一步的多層積層物可包含

(a) 至少一層介電層，其具有導電金屬塗層或金屬電路位於至少一表面；

(b) 至少一層絕緣層；和

(c) 介於具有導電性金屬塗層或金屬電路的表面和絕緣層之間的矽烷層，其中該矽烷層由前文定義之矽烷組成物所形成。

矽烷組成物之黏著促進層增進導電材料（如，銅）層和介電材料層之間的結合或剝除強度。

可資利用的介電基板或層可藉由使梭織玻璃強化材料含浸部分固化的樹脂（通常是環氧樹脂，如，二官能性、四官能性和多官能性環氧物）而製得。環氧樹脂特別適用。根據本發明使用之矽烷組成物的優點在於它們在基板材料的玻璃和樹脂區域展現非常良好的黏著性，此為使用自以前技術得知的組成物常遇到的問題。

可資利用的樹脂的例子包括胺基型樹脂，其由甲醛和尿素、或甲醛和蜜胺、聚酯、酚樹脂、聚矽氧樹脂、聚醯胺、聚醯亞胺、酞酸二烯丙酯、苯基矽烷、聚苯並咪唑、

二苯基化氧、聚四氟乙烯、氰酸酯..等之反應製得。通常將這些介電基材稱為預浸物。最新一代的環氧基板是 Ajinomoto GX-3 和 GX-13，其含有玻璃球填料且亦可以此矽烷組成物處理。此類型的基板特別適用於 SBU 技巧。

此絕緣層和介電層可藉由使梭織玻璃強化材料含浸前述之部分固化的樹脂而製得。因此，該一或多個絕緣層亦可為預浸物。

形成多層積層物和電路板時，可以使用具有導電金屬塗層或金屬電路位於至少一表面上的數個介電層和數個絕緣層。

多層積層物的一個實例中，此積層物可依序含有介電層（預浸物）、位於介電層的至少一表面上之銅箔或銅電路、前文定義的矽烷組成物層和熱固性樹脂的絕緣層。導電性金屬塗層或金屬電路可為經錫或錫的氧化物或氫氧化物層塗佈之銅片或銅箔或銅電路。此導電性金屬片或箔片和金屬電路可藉鑄於此技術者習知的技術施用至介電層。前文所定義的矽烷組成物特別適用於具有高密度互聯 high-density interconnect, (HDI) 特徵尺寸 (feature size) 為 50 微米和甚至為 25 微米或以下之具細線阻劑結構的電路。

在介電層上的金屬電路可藉慣用技巧得到，例如，藉光敏性阻劑膜的光影像 (photoimage) 技巧，及後續蝕刻介電層上未受到保護的金屬區域，以形成導電路徑或導電圖案。蝕刻法為習知者，其例子述於，例如，美國專利案

第 3,469,982 和 5,017,271 號。

介電層上的金屬塗層或金屬電路可經金屬（如，錫）的薄外層塗佈。此層的厚度通常不大於 1.5 微米並以在 0.05 至 0.2 微米的範圍內為佳，此可藉由使用，如，市售鍍錫溶液，藉浸泡式金屬鍍覆而形成。施用錫的期間內或之後，形成氧化物、氫氧化物或它們的組合之薄塗層。

之後可以使用前述技巧，將第二矽烷黏著促進層施用在經蝕刻的圖案上，及第二預浸物黏著至經蝕刻的圖案。第二黏著促進層介於並黏著至經蝕刻圖案和第二預浸物二者。製造多層電路板的技巧亦為此技術習知者。

以前述方式製得的多層積層物可於積層加壓機的板之間被施以慣用的積層溫度和壓力。以此方式，積層操作通常包含壓力在約 1.72MPa (250psi) 至約 5.17MPa (750psi) 的範圍內、溫度在約 130°C 至約 350°C 的範圍內和積層循環由約 30 分鐘至約 2 小時。最終的積層物可於之後用於眾多應用，包括印刷電路板。

根據本發明使用的矽烷組成物之優點包括增進的黏著性、增進的抗氧化性和增進的耐濕氣性。

## 實例

### 製備例 1：

新穎的式 A-1 偶合劑：1-甲基-3-(3-三甲氧基矽烷基-丙基)-硫脲之製備

250 毫升反應瓶中引入 10 克 (54.1 毫莫耳) (3-胺

基-丙基)-三甲氧基矽烷、4.04 克 (54.1 毫莫耳) 異硫氰酸甲酯和 100 毫升乾燥二噁烷。此反應混合物於迴流下加熱 20 小時並冷卻至室溫。反應完全之後，於真空下移除溶劑。所得的油為所欲產物，其均勻且為淡棕色。

製備例 2：

新穎的式 A-1 偶合劑：1-(2-二甲胺基-乙基)-3-(3-三甲氧基矽烷基-丙基)-硫脲之製備

250 毫升反應瓶中引入 12.5 克 (69.9 毫莫耳) (3-胺基-丙基)-三甲氧基矽烷、9.1 克 (69.9 毫莫耳) 異硫氰酸 2-N,N-二甲胺基-乙酯和 200 毫升乾燥二噁烷。此反應混合物於室溫攪拌 20 小時。反應完全之後，於真空下移除溶劑。所得的油 (20.9 克；產率：96.6%) 為所欲產物，其均勻且為淡棕色。

試驗例：

根據 IPC-TM-650 No 2.4.8 進行拉力強度試驗，以證實根據本發明使用之矽烷組成物提供改良的黏著性。試驗中，Gould GTC 型的銅箔 (7.5x15 公分)，銅厚度 35 微米經潔淨，蝕刻並以浸泡錫溶液以浸泡模式於 35°C 塗佈 30 秒鐘。此浸泡錫溶液為市售品 (Secure Enhancer process, Atotech Deutschland GmbH)。或者亦可施以浸泡模式、噴灑模式。

之後，此銅箔於室溫浸在 0.03 莫耳 / 升表 1 至 4 所

列之矽烷組成物於甲醇中之溶液中。一些例子中，以醋酸調整至 pH3.8。浸泡時間介於 1 和 2 分鐘之間。之後。海綿滾筒施於藉此處理的表面，以得到厚度均勻的矽烷層。

選擇性地，如表中所列地在爐中於提高的溫度進行後烘烤，但此非良好黏著性必須者。後烘烤於溫度為 50 至 200°C 進行（以於 80 至 120°C 進行為佳）為時 30 至 120 分鐘。

使用加熱至 175°C 並調整至壓力為 2.07MPa (300psi) 之真空輔助的加壓器 (HML 多層加壓器)，將塗佈矽烷的箔片積層至 FR4 Prepreg (Isola 104ML) 達 80 分鐘。

施壓循環之後，積層的箔片於室溫以空氣冷卻 75 分鐘。

拉力試驗係根據 IPC-TM-650 No 2.4.8 進行。其結果為黏著性結合的合併平均強度，單位為牛頓 / 公分。拉力強度試驗結果示於表 1 至 5。

表 1 所示者為包含四乙氧基矽烷作為交聯劑之矽烷組成物的拉力強度值。

如由表中可見到者，浸泡 1 至 2 分鐘之後的拉力強度值由 11.7 牛頓 / 公分變為 13.4 牛頓 / 公分。通常，可將此值高於 10 牛頓 / 公分者視為用以產製多層印刷電路板之極佳者。

相較於技術已知者（如，美國專利案第 5,639,555 號或歐洲專利申請案第 0 310 010 號），本發明的一個優點在於施用矽烷組成物之後，不須熱處理，便能達到良好的

黏著值。

表 2 所示者為包含膠態矽石作為交聯劑之矽烷組成物的拉力強度值。同樣地，可得到極佳的黏著值。相較於此技術已知的其他交聯劑，二氧化矽為特別佳的交聯劑，此因其毒性最低且最便宜之故。

表 3 所示者為包含膠態矽石（但相較於表 2 所列的二氧化矽，其粒子尺寸較小，為 3 至 5 奈米）之矽烷組成物的黏著值。同樣地，得到極佳的黏著值。

表 4 所示者為包含矽酸鈉作為交聯劑之矽烷組成物的黏著值。此組成物具鹼性 pH。此 pH 值取決於所用的矽酸鈉之 pH 且通常其範圍由 9 至 12。

如前述者，矽酸鈉可為矽烷偶合劑和交聯組份二者。但是，僅使用矽酸鈉時，二組份組成物的黏著值較低並因此而為大多數的應用較不欲者。

表 5 所示者為包含根據式 (A-1) 之偶合劑的矽烷組成物之黏著值。含括組成物 6 以作為比較。

表 1 和 2 中，“pH”項目下的“無”意謂“未控制”，即，pH 未經控制。

表1：包含四烷氧基矽烷之矽烷組成物的黏著性試驗結果

編號	組成 (莫耳比)	曝露條件 (時間 / 清洗)				烘烤條件 (時間 / 溫度)				pH
		1分鐘 及 清洗	2分鐘 及 清洗	1分鐘 無 清洗	2分鐘 無 清洗	30分鐘 100 °C	60分鐘 100 °C	30分鐘 150 °C	60分鐘 150 °C	
1	脲基丙基三乙氧基矽烷 / 四乙氧基矽烷(50:50)	8.0	7.5	13.6	13.1	12.9	13.5	13.9	13.2	3.8
2	脲基丙基三乙氧基矽烷 / 四乙氧基矽烷(90:10)	12.0	11.5	13.1	12.9	13.1	13.3	13.5	13.4	無
3	3-胺丙基三甲氧基矽烷 / 四乙氧基矽烷(50:50)	10.3	11.3	12.9	12.6	12.3	13.3	13.2	12.3	3.8
4	3-胺丙基三甲氧基矽烷 / 四乙氧基矽烷(90:10)	13.0	12.6	11.5	11.9	12.8	13.3	12.5	13.0	無
5	脲基丙基三乙氧基矽烷 / 四乙氧基矽烷(25:75)	9.5	9.8	13.1	12.8	12.8	12.9	13.5	12.9	3.8
6	3-胺丙基三甲氧基矽烷 / 四乙氧基矽烷(25:75)	9.5	9.7	12.8	11.9	12.8	12.5	12.2	12.0	3.8
7	四乙氧基矽烷(100%)	9.6	9.3	10.5	11.7	10.5	10.8	12.4	11.7	3.8
8	N-(3-三乙氧基矽烷基丙基)葡醯胺 / 四乙氧基矽烷(50:50)	10.7	10.5	13.6	13.4	13.0	13.8	13.8	13.4	3.8
9	脲基丙基三乙氧基矽烷 / 四異丙氧基矽烷(50:50)	8.3	9.4	12.3	13.1	12.9	11.7	12.7	12.3	無

除了“pH”欄以外，所列的值皆為剝除強度，其單位為牛頓 / 公分。

表2: 包含膠態矽石(20至22奈米)之矽烷組成物的黏著性試驗結果

編號	組成 (莫耳比)	曝露條件 (時間 / 清洗)				烘烤條件 (時間 / 溫度)				pH
		1分鐘 及 清洗	2分鐘 及 清洗	1分鐘 無 清洗	2分鐘 無 清洗	30分鐘 100 °C	60分鐘 100 °C	30分鐘 150 °C	60分鐘 150 °C	
1	脲基丙基三乙氧基矽烷 / 膠態矽石(50:50)	7.2	8.8	12.7	12.5	12.8	12.2	12.6	12.9	3.8
2	脲基丙基三乙氧基矽烷 / 膠態矽石40%於H <sub>2</sub> O中(90:10)	11.1	12.4	13.0	12.2	13.5	12.6	12.3	13.9	無
3	3-胺丙基三甲氧基矽烷 / 膠態矽石(90:10)	11.9	8.4	13.2	12.5	12.8	12.9	11.9	12.8	3.8
4	3-胺丙基三甲氧基矽烷 / 膠態矽石(50:51)	12.3	12.0	10.0	10.3	12.3	12.2	11.3	11.6	無

除了“pH”欄以外，所列的值皆為剝除強度，其單位為牛頓 / 公分。

表3:包含膠態矽石(4至5奈米)之矽烷組成物的黏著性試驗結果

編號	組成 (莫耳比)	曝露條件 (時間 / 清洗)				烘烤條件 (時間 / 溫度)				pH
		1分鐘 及 清洗	2分鐘 及 清洗	1分鐘 無 清洗	2分鐘 無 清洗	30分鐘 100 °C	60分鐘 150 °C	30分鐘 150 °C	60分鐘 150 °C	
1	脲基丙基三乙氧基矽烷 / 膠態矽石(1:1)	7.9	7.3	12.5	12.8	11.9	11.8	13.3	12.5	6
2	3-縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷 / 膠態矽石(1:1)	5.9	6.0	10.7	10.4	11.3	10.6	12.4	11.4	6
3	3-胺丙基三甲氧基矽烷 / 膠態矽石(1:1)	11.1	11.9	12.6	11.2	12.3	12.9	12.4	12.4	9
4	N-(3-三乙氧基矽烷基丙基)葡醯胺 / 膠態矽石(1:1)	7.5	7.5	10.9	10.1	9.4	10.5	10.5	11.4	5
5	胺丙基矽烷三醇 / 膠態矽石(1:1)	10.6	11.9	12.2	12.3	12.6	12.3	12.5	11.6	9
6	四乙氧基矽烷 / 膠態矽石(1:1)	8.6	8.1	8.5	8.7	8.3	9.0	8.5	8.6	3.8

除了“pH”欄以外，所列的值皆為剝除強度，其單位為牛頓 / 公分。

表4:包含矽酸鈉(Crystal 79)之矽烷組成物的黏著性試驗結果

編號	組成 (莫耳比)	曝露條件 (時間 / 清洗)				烘烤條件 (時間 / 溫度)				pH
		1分鐘 及 清洗	2分鐘 及 清洗	1分鐘 無 清洗	2分鐘 無 清洗	30分鐘 100 °C	60分鐘 100 °C	30分鐘 150 °C	60分鐘 150 °C	
1	脲基丙基三乙氧基矽烷 / 矽酸鈉(1:1)	8.2	8.2	13.0	12.4	11.8	12.4	13.1	13.6	11
2	3-縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷 / 矽酸鈉(1:1)	8.1	7.3	11.0	11.6	11.0	11.6	11.2	12.8	11
3	3-胺丙基三甲氧基矽烷 / 矽酸鈉(1:1)	12.3	11.6	11.8	11.2	12.3	12.7	12.8	12.8	11
4	N-(3-三乙氧基矽烷基丙基)葡醯胺 / 矽酸鈉(1:1)	6.7	6.9	12.4	12.6	12.0	12.2	12.0	12.5	11
5	胺丙基矽烷三醇 / 矽酸鈉(1:1)	11.5	11.4	11.5	12.7	12.2	12.9	11.7	12.7	4.1(安定)
6	矽酸鈉(1:1)	6.9	6.7	8.4	9.1	8.8	9.1	7.7	8.8	11
7	四乙氧基矽烷 / 矽酸鈉(1:1)	7.8	6.1	8.8	8.5	8.5	8.8	8.8	8.7	11

除了“pH”欄以外，所列的值皆為剝除強度，其單位為牛頓 / 公分。

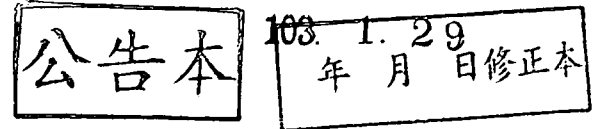
表5:交聯劑之比較

編號	組成(莫耳比)	曝露條件 (時間 / 清洗)	
		1分鐘 及清洗	2分鐘 及清洗
1	脲基丙基三乙氧基矽烷 / 四乙氧基矽烷(1:1)	13.6	13.1
2	脲基丙基三乙氧基矽烷 / 四異丙氧基矽烷(1:1)	12.3	13.1
3	脲基丙基三乙氧基矽烷 / 膠態矽石(20至22奈米)(1:1)	12.7	12.5
4	脲基丙基三乙氧基矽烷 / 膠態矽石(4至5奈米)(1:1)	12.5	12.8
5	脲基丙基三乙氧基矽烷 / Na <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (1:1)	13	12.4
6*	DuraBond-Process, 根據US 5,073,456(脲基丙基三乙氧基矽烷 / 雙(三甲氧基甲矽烷基)乙烷(1:1))	12.1	12.4

所列的值為剝除強度，其單位為牛頓 / 公分。

\*用以比較。

## 十、申請專利範圍



1. 一種製備多層積層物之方法，包含處理導電材料之步驟以供後續於該導電材料和介電材料層之間形成黏著結合，此處理係使該導電材料表面與含有矽烷組成物之溶液接觸，該矽烷組成物包含至少一種選自下列之偶合劑

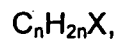
(A-1) 如下式的矽烷偶合劑



其中

各個 A 獨立地為可水解的基團，如，羥基或烷氧基，  
x 是 1 至 3，和

各個 B 獨立地為 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 烷基或芳基或以下式代表的官能基



其中

n 是 1 至 8 和

X 選自胺基、醯胺基、羥基、烷氧基、鹵基、巰基、羧基、羧基酯、羧醯胺、硫代羧醯胺 (thiocarboxamide)、醯基、乙烯基、烯丙基、苯乙烯基、環氧基、縮水甘油氧基、異氰酸基、氰硫基、硫代異氰酸基、脲基、硫脲基、胍基、硫代縮水甘油氧基 (thioglycidoxy) 和丙烯醯氧基；或 X 是碳水化合物的羧基酯、羧醯胺或硫代羧醯胺的殘基；

(A-2) 如下式的矽烷偶合劑



其中

X 是含有 5 至 10 個碳原子的直鏈或分支烴鏈；

各個 B 獨立地為二價或三價雜原子，

各個 A 獨立地為可水解的基團，如，羥基或烷氧基，

各個 R 獨立地為式  $C_nH_{2n}$  代表的二價基團，其中 n 由 1 至 8，

如果 B 是二價，則 z 是 1，如果 B 是三價，則 z 是 2，和 x 是 1 至 3；

(A-3) 如下式之四有機矽烷偶合劑



其中

R 是氫、烷基、芳基、芳烷基、烯丙烯或烯基；和

(A-4) 如下式之水溶性矽酸鹽偶合劑



其中

x 是 1 至 4，和

M 是鹼金屬或銨離子；和

(B) 如下式之膠態矽石



條件在於

(a) 如果化合物 (A-3) 或 (A-4) 中之至少一者存在，則該膠態矽石 (B) 為選用者，

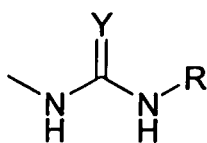
(b) 如果化合物 (A-3) 或 (A-4) 皆不存在，則該膠態矽石 (B) 為必要者，及

(c) 此矽烷組成物包含化合物 (A-1) 和 (A-2) 中之至少一者；

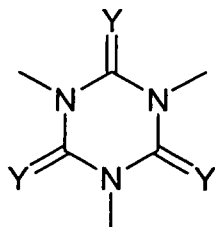
其中，該矽烷組成物的 pH 值在 3 至 11 的範圍內。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中根據式 A-2 的各個 B 獨立地為 N 或 O。

3. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中根據式 A-1 的 X 選自下列式代表的基團

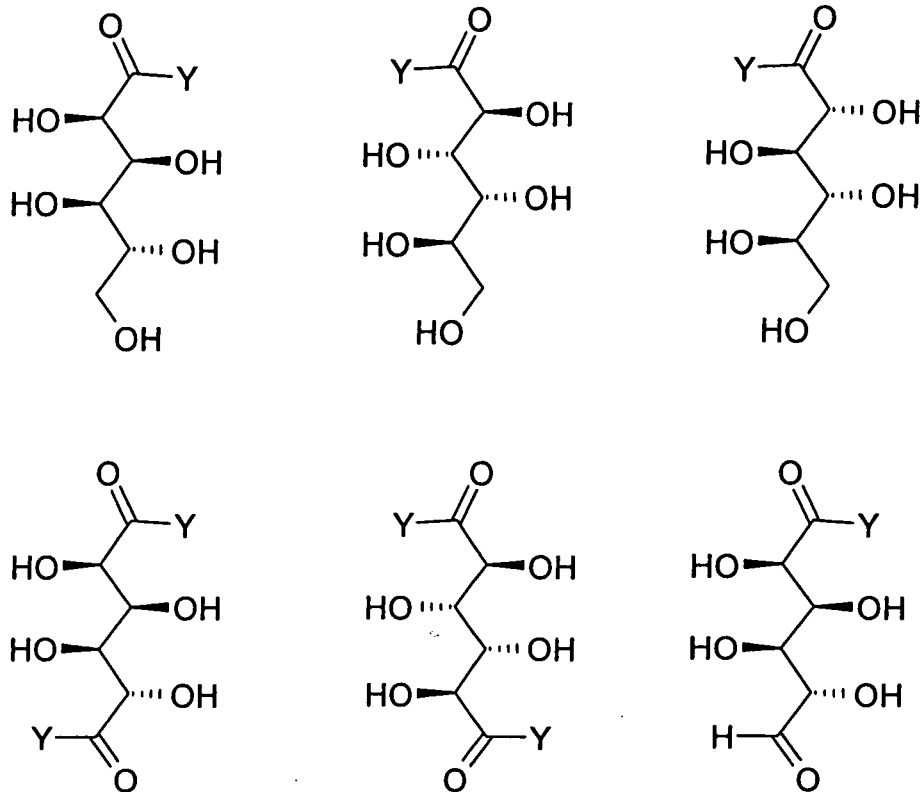


其中  $Y = O$ 、 $S$  或  $NR^1$ ，其中  $R$  和  $R^1$  獨立地代表氫、烷基、芳基、芳烷基、烯丙基或烯基；和



其中  $Y = O$ 、 $S$  或  $NR^2$ ，其中  $R^2$  是氫或具 1 至 8 個碳原子的烷基。

4. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中根據式 A-1 的 X 是選自下列式代表的碳水化合物殘基



其中 Y = O、S 或 NR，其中 R 是氫或具 1 至 8 個碳原子的烷基。

5. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中式 A-1 和 A-2 中的 B 選自甲氧基、乙氧基、丙氧基、異丙氧基、丁氧基和羥基。

6. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中式 A-3 中的 R 選自氫、甲基、乙基、丙基、異丙基和丁基。

7. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中式 A-4 中的 x 是 1 至 3。

8. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中根據式 B 的膠態矽石之粒子大小在 0.1 至 100 奈米的範圍內。

9. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中化合物 (A) : 化合物 (B) 的莫耳比在 99 : 1 至 1 : 99 的範圍內。

10. 如申請專利範圍第 9 項之方法，其中化合物

(A) : 化合物 (B) 的莫耳比在 10 : 1 至 1 : 4 的範圍內。

11. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中矽烷組成物是沒有有機溶劑的水溶液。

12. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該多層積層物是印刷電路板。

13. 一種如申請專利範圍第 1 至 11 項中任一項定義之矽烷組成物於產製多層電路板之用途。

14. 一種多層積層物，包含

(a) 至少一層導電材料；

(b) 至少一層介電材料；和

(c) 申請專利範圍第 1 至 11 項中任一項定義之矽烷組成物之黏著促進層，係介於並黏著至該導電材料和該介電材料。

15. 如申請專利範圍第 14 項之多層積層物，其中該導電材料包含銅塗層或經錫、氧化錫或氫氧化錫塗佈的銅電路。