

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

B29C 65/54

H05K 1/05

//B29K55:00, B29L

31:34

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96111302.2

[45] 授权公告日 2001 年 12 月 19 日

[11] 授权公告号 CN 1076272C

[22] 申请日 1996. 7. 23

[21] 申请号 96111302.2

[30] 优先权

[32]1995. 7. 24 [33]US [31]505741

[73] 专利权人 古尔德电子有限公司

地址 美国俄亥俄州

[72] 发明人 C·A·普塔西 R·L·卢菲

[56] 参考文献

CN1089213	1994. 7. 13	B32B15/08
EP0353766	1990. 2. 7	H05K1/03
JP6 - 177535		1994. 9. 26 _
US4923734		1990. 5. 8 _

审查员 齐宏毅

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 杨九昌 田舍人

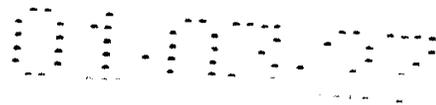
权利要求书 3 页 说明书 18 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 含有增粘层的多层结构

[57] 摘要

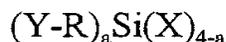
本发明涉及一种增粘层,当将其用在印刷电路板用多层结构中时,它能表现出 高温稳定性和高剥离强度。更具体地讲,本发明涉及含有式 $(Y-R)_aSi(X)_{4-a}$ (式中各符号的定义见说明书) 第一硅烷和式 $(GR)_bSi(K)_{4-b}$ (式中各符号的定义见说明书) 第二硅烷的多层结构用增粘层。本发明还涉及 包含预浸料坯层和增粘层的多层结构;在所述预浸料坯层中,预浸料坯由可通过碳碳双键固化机理固化的树脂制成;所述增粘层包含上述第一硅烷和第二硅烷。

ISSN 1008-4274



权 利 要 求 书

- 5 1. 一种包含预浸料坯层和增粘层的多层结构, 其中所述预浸料坯层由双马来酰亚胺化合物和双酚 A 化合物反应制得的聚酰亚胺树脂制成; 所述增粘层含有下式硅烷:



式中 a 是 1 或 2, X 是可水解基团, R 是烃基, 和 Y 是杂环官能基, 但条件是: X 和 Y 不是含环氧的基团。

- 10 2. 按照权利要求 1 的多层结构, 它还包含金属箔层, 其中增粘层在金属箔层和预浸料坯层之间。

3. 按照权利要求 2 的多层结构, 其中金属箔层含有铜或铜合金。

- 15 4. 按照权利要求 2 的多层结构, 其中在增粘层下面的金属箔层包含铝、镁、砷、铬、钴、钨、钼、镍、磷、锡、锌或它们的两种或更多种的混合物的金属层。

5. 按照权利要求 3 的多层结构, 其中在增粘层下面的金属箔层包含铝、镁、砷、铬、钴、钨、钼、镍、磷、锡、锌或它们的两种或更多种的混合物的金属层。

- 20 6. 按照权利要求 1 的多层结构, 其中预浸料坯层的特征在于不含环氧基团。

7. 按照权利要求 1 的多层结构, 其中 X 是烷氧基基团。

8. 按照权利要求 1 的多层结构, 其中 R 是含有 1 至 5 个碳原子的烷基。

- 25 9. 按照权利要求 1 的多层结构, 其中 a 是 1, X 是含有 1 至 4 个碳原子的烷氧基基团。

10. 按照权利要求 1 的多层结构, 其中增粘层还包含下式第二硅烷:





式中 b 是 0、1 或 2, K 独立地为烷氧基、烷基或卤素基团, R 是烃基, 和 G 是选自环氧基团和缩水甘油基氧基基团的官能基。

11. 按照权利要求 10 的多层结构, 其中, 在该增粘层中所述硅烷与第二硅烷的比率为 5:95 至 95:5。

5 12. 按照权利要求 10 的多层结构, 它还包含金属箔层, 其中增粘层在金属箔层和预浸料坯层之间。

13. 按照权利要求 12 的多层结构, 其中金属箔层含有铜或铜合金。

10 14. 按照权利要求 12 的多层结构, 其中在增粘层下面的金属箔层包含铝、铈、砷、铬、钴、铟、钼、镍、磷、锡、锌或它们的两种或更多种的混合物的金属层。

15 15. 按照权利要求 13 的多层结构, 其中在增粘层下面的金属箔层包含铝、铈、砷、铬、钴、铟、钼、镍、磷、锡、锌或它们的两种或更多种的混合物的金属层。

16. 按照权利要求 10 的多层结构, 其中预浸料坯层的特征在于不含环氧基团。

17. 按照权利要求 10 的多层结构, 其中 X 是烷氧基基团, R 是含有 1 至 5 个碳原子的烷基基团。

20 18. 按照权利要求 10 的多层结构, 其中 a 是 1, X 是含有 1 至 4 个碳原子的烷氧基基团。

19. 按照权利要求 10 的多层结构, 其中增粘层基本上由至少一种所述硅烷和至少一种第二硅烷组成。

20. 按照权利要求 10 的多层结构, 其中该结构包含至少两个预浸料坯层中的至少一个和至少两个增粘层。

25 21. 按照权利要求 10 的多层结构, 其中所述硅烷和第二硅烷的特征在于不含氨基基团。

22. 按照权利要求 12 的多层结构, 它在金属箔层和预浸料坯层之间还含有粘合剂。

23. 按照权利要求 1 的多层结构, 其中该结构包含至少两个预浸料坯层中的至少一个和至少两个增粘层。

24. 按照权利要求 1 的多层结构, 其中所述硅烷的特征在于不含氨基基团。

5 25. 按照权利要求 2 的多层结构, 它在金属箔层和预浸料坯层之间还含有粘合剂。

26. 包含金属箔层、预浸料坯层和在该金属箔层和预浸料坯层之间的增粘层的多层结构; 其中所述预浸料坯层由双马来酰亚胺化合物和双酚 A 化合物反应制得的聚酰亚胺树脂制成; 所述增粘层含有下式硅烷:

10



式中 a 是 1 或 2, X 是可水解基团, R 是烃基, 和 Y 是杂环官能基, 但条件是: X 和 Y 不是含环氧的基团。

15 27. 按照权利要求 26 的多层结构, 其中增粘层还包含下式第二硅烷:



20 式中 b 是 0、1 或 2, K 独立地为烷氧基、烷基或卤素基团, R 是烃基, 和 G 是选自环氧基团和缩水甘油基氧基基团的官能基。

说明书

含有增粘层的多层结构

5 本发明涉及含有硅烷增粘层的多层结构。更具体地讲，本发明涉及含有由可通过碳碳双键固化机理固化的树脂制得的预浸料坯层和含有由化学式定义的硅烷的增粘层的多层结构。

10 印刷电路板在电子设备中可用作元件。PCBs 可由一般包含导电箔例如铜箔和聚合树脂底基的多层结构制成。导电箔形成导体，而聚合树脂底基提供结构完整性并在导体之间产生绝缘作用。由于导体和绝缘体紧密接触，这两者之间的粘合力对用它们制得的电子设备的性能和可靠性有影响。

15 在制造印刷电路板中所使用的电解淀积和锻压或辊轧的铜箔与聚合物底基不能充分粘合。用于实现铜箔与绝缘聚合物底基粘合的先前做法一直是将该铜的表面变粗糙。

20 使表面粗化的方法有几种。可将电解淀积铜箔电铸成粗糙表面。在该粗糙表面之上可通过进行大表面积处理而使其进一步变粗糙。这些处理尤其可以是以粒状或粉末状形式电解淀积铜，或者是使氧化铜逐渐变成粒状或枝蔓状。辊轧铜箔时常具有在辊轧过程中或通过随后的磨蚀给与它的机械糙度。也将辊轧铜箔按常规用表面增加粒状铜或氧化铜处理方法进行处理。

25 这些表面粗化处理能通过与该树脂形成物理连接 (mechanical interlock) 增加与聚合物的粘合力。在层合过程中，物理连接在涂敷处于液体状态的粘合剂然后使其固化时形成或者在树脂熔融且流动然后固化时形成。聚合物流在该经粗化处理的表面周围，形成物理连接。

有若干因素影响在铜箔和聚合树脂之间测得的粘合力。其中一些是表面积、粗糙类型、可润湿性、化学键形成、化学键的类型、互穿网络的形成和粘合材料的性质。

在粘合试验过程中，连接的树脂和铜常常粘合得非常好以致于破裂发生在树脂内，即内聚破坏。就某些树脂而言，处理面和树脂的物理连接不能产生期望的高粘合力，并且破裂发生在树脂和铜之间的接触面，即粘合失效。

5 各种不同的预浸料坯已被用于制备聚合树脂底基。当使用环氧树脂预浸料或聚酰亚胺预浸料时，含有环氧硅烷的增粘层已显示出令人满意的粘合特性。例如，已使用了 0.5% (体积) 的 γ -缩水甘油基丙基三甲氧基硅烷水溶液，获得一定的成功。

10 一般来讲，在将介电底基与金属箔粘合时，贴合层的效力取决于该贴合层与该金属箔和底基的相容性。由于在给定的多层结构可以使用不同的箔和/或底基，因此有必要确定相容的底基-箔-粘合剂组合。

15 聚酰亚胺树脂由于其热性能，已用作聚合树脂底基。事实上，常常使用聚酰亚胺树脂，因为它们具有长期的高可靠性。更具体地讲，当将聚酰亚胺树脂与环氧树脂进行比较时，聚酰亚胺树脂显示出较高的玻璃化转变温度和较低的热膨胀系数。结果，用聚酰亚胺树脂制得的 PCB，筒体龟裂降低，衬垫可修性改善，并对于高密度电路板具有高度的可靠性。常用的一种聚酰亚胺树脂衍生自马来酐的双马来酐亚胺和二苯氨基甲烷 (BMI/MDA)。然而 MDA 是可疑的致癌物，因此使用它会带来许多问题。由于 BMI/MDA 聚酰亚胺树脂被广泛使用，与
20 BMI/MDA 聚酰亚胺树脂相容的粘合剂同样被广泛使用。

最近市场上出现了新的预浸树脂 (prepreg resin) 体系。在此以前与 BMI/MDA 聚酰亚胺树脂、环氧树脂或任何其它常规树脂一起使用的常规粘合剂体系未必与上述刚上市的新预浸树脂体系相容。因此提供
25 供多层结构使用的并可有效地将导电箔与上述新的预浸树脂体系粘合的粘合剂是合乎需要的。理想的是，所述粘合剂能通过粘合导电箔和所述新的聚酰亚胺树脂而表现出强粘合力，同时又具有高温稳定性。

本发明涉及多层结构的相容层的发现。该多层结构可以包含预浸

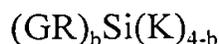
料坯层，其中预浸树脂的固化通过碳碳双键的反应实现。

在一个实施方案中，本发明涉及一种增粘层，当将其用在印刷电路板用多层结构中时，它能表现出高温稳定性和高剥离强度。更具体地讲，本发明涉及含有第一硅烷和第二硅烷的多层结构用增粘层；所述第一硅烷的分子式如下：



式中 a 是 1 或 2，X 是可水解基团，R 是烃基，和 Y 是选自杂环基、丙烯酰氧基、酰胺和含碳碳双键基团的官能基，但条件是：X 和 Y 不是含环氧的基团；

所述第二硅烷的分子式如下：



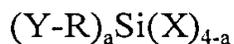
式中 b 是 0、1 或 2，K 独立地为烷氧基、烷基或卤素基团，R 是烃基，和 G 是选自环氧基团和缩水甘油基氧基基团的官能基。

在另一个实施方案中，本发明涉及包含预浸料坯层和增粘层的多层结构；在所述预浸料坯层中，预浸料坯由可通过碳碳双键固化机理固化的树脂制成；所述增粘层含有下式硅烷：



式中 a 是 1 或 2，X 是可水解基团，R 是烃基，和 Y 是选自杂环基、丙烯酰氧基、酰胺和含碳碳双键基团的官能基，但条件是：X 和 Y 不是含环氧的基团。

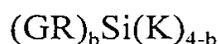
在又一个实施方案中，本发明涉及包含预浸料坯层和增粘层的多层结构；在所述预浸料坯层中，预浸料坯由可通过碳碳双键固化过程固化的树脂制成；所述增粘层含有第一硅烷和第二硅烷，所述第一硅烷由下式表示：



式中 a 是 1 或 2，X 是可水解基团，R 是烃基，和 Y 是选自杂环基、丙烯酰氧基、酰胺和含碳碳双键基团的官能基，但条件是：X 和 Y 不

是含环氧的基团；

所述第二硅烷由下式表示：



5 式中 b 是 0、1 或 2，K 独立地为烷氧基、烷基或卤素基团，R 是烷基，和 G 是选自环氧基团和缩水甘油基氧基基团的官能基。

在另一个实施方案中，本发明涉及包含金属箔层、预浸料坯层和在该金属箔层和预浸料坯层之间的增粘层的多层结构；在所述预浸料坯层中，预浸料坯由可通过碳碳双键固化机理固化的树脂制成；所述增粘层含有下式硅烷：



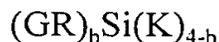
式中 a 是 1 或 2，X 是可水解基团，R 是烷基，和 Y 是选自杂环基、丙烯酰氧基、酰胺和含碳碳双键基团的官能基，但条件是：X 和 Y 不是含环氧的基团。

15 在再一个实施方案中，本发明涉及包含金属箔层、预浸料坯层和在该金属箔层和预浸料坯层之间的增粘层的多层结构；在所述预浸料坯层中，预浸料坯由可通过碳碳双键固化机理固化的树脂制成；所述增粘层含有第一硅烷和第二硅烷，所述第一硅烷由下式表示：



20 式中 a 是 1 或 2，X 是可水解基团，R 是烷基，和 Y 是选自杂环基、丙烯酰氧基、酰胺和含碳碳双键基团的官能基，但条件是：X 和 Y 不是含环氧的基团；

所述第二硅烷由下式表示：



25 式中 b 是 0、1 或 2，K 独立地为烷氧基、烷基或卤素基团，R 是烷基，和 G 是选自环氧基团和缩水甘油基氧基基团的官能基。

按照本发明的多层结构包含至少两层。在一个实施方案中，该多层结构包含至少一个预浸料坯层和至少一个增粘层；或者至少一个金属箔层和至少一个增粘层。在另一个实施方案中，该多层结构包含至

少一个金属箔层、至少一个预浸料坯层和至少一个增粘层。该多层结构还可以包含至少一个粘合剂层。

按照本发明的多层结构包含预浸料坯层。可用的预浸料坯(有时称作介电底基)可通过将玻璃纤维织物、纤维素、纸片或其它增强材料用树脂或部分固化的树脂浸渍来制备。

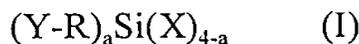
按照本发明的预浸料坯层树脂通过碳碳双键固化机理固化。换句话说,预浸树脂的分子具有可聚合的双键。这个机理与通过多酰胺酸(polyamic acid)的亚胺化反应(imidization)(酸和酰胺的亚胺化反应,酸和胺的亚胺化反应)固化的树脂或者通过环氧基团的反应固化的树脂形成对照。通过碳碳双键固化机理固化的预浸料坯层树脂的实例包括聚酰亚胺、与含乙烯基的基团交联的聚酯(不饱和聚酯)、硅-碳树脂例如可得自 Hercules 的 SycarTM 树脂,以及它们的两种或更多种的混合物。

在一个实施方案中,预浸料坯层可衍生自聚酰亚胺树脂。在另一个实施方案中,聚酰亚胺预浸料坯层可由除二苯氨基甲烷以外的化合物制得。聚酰亚胺预浸料坯层的特征还在于无二胺例如二苯氨基甲烷存在。聚酰亚胺预浸料坯的实例包括由 Rhone-Poulenc Inc. 开发的 K750, 可由 Hysol Corp. 获得的 PMR-15 系列, 由 Hitco 开发的 V-378A 和由 Upjohn 开发的 PI-2080。在一个实施方案中,聚酰亚胺树脂衍生自双马来酰亚胺化合物和双酚 A 化合物。双马来酰亚胺化合物包括例如 4,4'-双马来酰亚氨基二苯基甲烷。双酚 A 化合物包括例如 O,O'-二烯丙基双酚 A。由碳碳双键固化机理固化的聚酰亚胺可由 4,4'-双马来酰亚氨基二苯基甲烷与 O,O'-二烯丙基双酚 A 反应制备。具体的实例包括可得自 Ciba-Geigy 的 Araldite[®] XU 8292 NPM 60-1 和 RD90-154。在另一个实施方案中,预浸料坯层的特征在于无环氧基团存在。

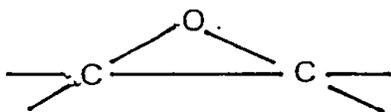
在另一个实施方案中,预浸料坯层可衍生自不饱和聚酯例如与含乙烯基的基团交联的聚酯。含乙烯基的基团包括苯乙烯类,取代的苯乙烯例如 α -甲基苯乙烯,二乙烯基苯,邻苯二甲酸二烯丙酯,甲基丙

烯酸甲酯，乙烯基甲苯等。其它不饱和聚酯树脂见 Reaction Polymers (Wilson F. Gum 等人编辑, Hanser Publishers 出版)第 153-200 页, 本文参考引用其相关部分。与含乙烯基的基团交联的聚酯用固化剂包括过氧化物例如过氧化苯甲酰和过氧化甲基乙基酮。此外, 还可以使用促进剂例如二甲基苯胺或环烷酸钴。

本发明的多层结构包含增粘层。该增粘层可位于金属箔层或预浸料坯层的一侧。增粘层还可以位于金属箔层和预浸料坯层之间。在一个实施方案中, 该增粘层以无铬存在为特征。该增粘层含有式(I)硅烷:



式中 a 是 1 或 2, X 是可水解基团, R 是烃基, 和 Y 是选自杂环基、丙烯酰氧基、酰胺和含碳碳双键基团的含活性双键的官能基, 但条件是: X 和 Y 不是含环氧的基团。含环氧的基团是含有式



部分的基团。可水解基团可含有 1 至大约 8 个碳原子, 最好是含有 1 至大约 4 个碳原子。可水解基团还可以包括卤素。例如 X 包括羟氧基和烷氧基基团例如甲氧基、乙氧基、丙氧基和丁氧基以及氯、溴和碘。烃基包括烷基、链烯基或任何其它的大体上含碳和氢原子的基团。在一个实施方案中, R 是含 1 至大约 5 个碳原子的烷基基团。在另一个实施方案中, R 是含 1 至大约 3 个碳原子的烷基基团。在另一个实施方案中, 该硅烷以无游离氨基基团存在为特征。

Y 是必须与所述预浸树脂的固化机理相容的官能基。因此, Y 选自杂环基、丙烯酰氧基、酰胺基团和含碳碳双键的基团。杂环基团的实例包括取代的和未取代的吡咯、吡唑、咪唑、吡咯烷、吡啶、嘧啶、噁唑、噻唑、呋喃、噻吩。最好使用含氮杂环基团。最好是使用具有一定程度不饱和度的杂环基团。丙烯酰氧基基团的实例包括丙烯酰氧基, 烷基丙烯酰氧基基团例如甲基丙烯酰氧基等。含碳碳双键的基团

的实例包括链烯基、环戊二烯基、苯乙烯基和苯基。

按照式(I)的硅烷的实例包括 N-(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)吡咯, N-[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]-4,5-二氢咪唑, β -三甲氧基甲硅烷基乙基-2-吡啶, N-苯基氨基丙基三甲氧基硅烷, 3-(N-苯乙烯基甲基-2-氨基乙基氨基)丙基三甲氧基硅烷, 甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷, 3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷, 3-甲基丙烯酰氧基丙基三(甲氧基乙氧基)硅烷, 3-环戊二烯基丙基三乙氧基硅烷, 7-辛-1-烯基三甲氧基硅烷, 得自 PCR, Inc. 的 Prosil[®] 9214 (羧基酰胺硅烷) 等。诸如 N-[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]-4,5-二氢咪唑和 3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷之类的硅烷是优选的。

在一个实施方案中, 增粘层含有式(I)硅烷作第一硅烷和由下式(II)代表的第二硅烷:



式中 b 是 0、1 或 2, K 独立地为烷氧基、烷基或卤素基团, R 是如上面所定义的烃基, 和 G 是选自环氧基团和缩水甘油基氧基基团的官能基。所谓“独立地”是指在第二硅烷上的两个或更多个 K 取代基可以是不同的基团。例如, 当 b 是 1 时, 两个 K 取代基可以是烷氧基, 而另一个 K 取代基可以是烷基。所述烷氧基或烷基基团可以含有 1 至大约 8 个碳原子, 最好是含有 1 至大约 4 个碳原子。在更优选的实施方案中, 该烷氧基或烷基基团含有 1 至大约 2 个原子。

按照式(II)的硅烷的优选的实例包括四甲氧基硅烷, 四乙氧基硅烷和 3-缩水甘油基氧基丙基三甲氧基硅烷。其它的实例包括四丙氧基硅烷, 四正丁氧基硅烷, γ -缩水甘油基氧基丙基甲基二甲氧基硅烷, γ -glycidoxypropylpentamethyldisiloxane, γ -缩水甘油基氧基丙基甲基二乙氧基硅烷, γ -缩水甘油基氧基丙基二甲基乙氧基硅烷, (γ -缩水甘油基氧基丙基)-二(三甲基甲硅烷氧基)甲基硅烷等。

在增粘层中存在按照式(I)和(II)的第一硅烷和第二硅烷的实施方案中, 任何式(I)硅烷均可与任何式(II)硅烷一起使用。优选的组合的实

例包括 N-[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]-4,5-二氢咪唑和四甲氧基硅烷; 3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷和四甲氧基硅烷; N-[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]-4,5-二氢咪唑和 3-缩水甘油基氧基丙基三甲氧基硅烷; 和 3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷和 3-缩水甘油基氧基丙基三甲氧基硅烷。其它的实例包括 N-(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)吡咯和四甲氧基硅烷; β -三甲氧基甲硅烷基乙基-2-吡啶和 γ -缩水甘油基氧基丙基甲基二甲氧基硅烷; 3-(N-苯乙烯基甲基-2-氨基乙基氨基)丙基三甲氧基硅烷和 γ -缩水甘油基氧基丙基甲基二乙氧基硅烷; 3-环戊二烯基丙基三乙氧基硅烷和 γ -缩水甘油基氧基丙基二甲基乙氧基硅烷; 和 7-辛-1-烯基三甲氧基硅烷和四甲氧基硅烷。

在一个实施方案中, 增粘层基本上由按照式(I)和(II)的第一硅烷和第二硅烷组成。在增粘层中存在按照式(I)和(II)的第一硅烷和第二硅烷的另一个实施方案中, 在该增粘层中第一硅烷与第二硅烷的比率为大约 5:95 至大约 95:5, 最好是大约 10:90 至大约 90:10。在另一个实施方案中, 在该增粘层中第一硅烷与第二硅烷的比率为大约 20:80 至大约 95:5。在优选的实施方案中, 第一硅烷与第二硅烷的比率为大约 80:20 至大约 95:5。

在使用前, 硅烷(一种或多种)在溶剂中的浓度在大约 0.1-5% (重量)范围内。硅烷(一种或多种)在溶剂中的浓度最好在大约 0.5-1.5% (重量)范围内。适宜的溶剂包括一种或多种的水和有机溶剂例如醇类、酮类、溶纤剂、四氢呋喃等。制备硅烷沉积物溶液的通法是本领域技术人员公知的。

本发明所使用的金属箔层含有一种或多种的铝、镉、砷、铬、钴、铜、金、镍、磷、铂、银、焊锡、钛、锌和它们的合金。在优选的实施方案中, 金属箔层是铜或铜基合金箔。这些金属箔是本领域熟知的, 并使用至少两种技术之一来制备。锻压或辊压箔通过用诸如辊压的方法将铜或铜合金条或块的厚度机械降低来制备。电解沉积金属箔这样来制备: 将金属离子电解沉积在转动的阴极鼓上, 然后将沉积的条带

从该阴极剥离。电解淀积铜箔是特别优选的。

金属箔一般具有在大约 0.0002-0.02 英寸范围内的标称厚度。箔厚度有时以重量来表示，本发明的金属箔的重量或厚度一般在大约 1/8-14oz/ft² 范围内。

5 电解淀积金属箔具有光滑即有光泽(鼓)面和粗糙即无光泽(金属淀积物生长的正面)面。本发明增粘层可被粘合至该箔的任何一面，在某些情况下可被粘合至该箔的两面。

10 在一个实施方案中，与所述增粘层粘合的箔(电解淀积的或锻压的)的面(一面或两面)是“标准型面(standard-profile surface)”、“低标准型面(low-profile surface)”或“极低标准型面(very-low-profile surface)”。这里所用的术语“标准型面”是指具有不高于大约 10 μm 的 R_{tm} 的金属箔表面。术语“低标准型面”是指具有不高于大约 7 μm 的 R_{tm} 的金属箔表面。术语“极低标准型面”是指具有不高于大约 4 μm 的 R_{tm} 的金属箔表面。 R_{tm} 是五次连续的样品测定的每个最大峰谷垂直
15 测量结果的平均值，可用购自 Rank Taylor Hobson, Ltd., Leicester, England 的 Surftronic 3 表面光度仪来测量。

20 尽管在涂敷本发明粘合剂之前可对该箔进行表面粗化处理，但本发明的优点在于：所期望的多层结构用粘合剂的特性在不对金属箔进行附加的表面粗化处理的条件下即能获得。于是，在本发明的一个实施方案中，该金属箔的特征在于：在与所述增粘层粘合的面(一面或两面)未进行过任何附加的表面粗化处理。术语“附加的表面粗化处理”是指在原始金属箔上进行的增加该金属箔的表面糙度的任何处理。

25 这些处理包括使铜以粒状或粉状形式电解沉积，或氧化铜以粒状或枝蔓状形式生长。在一个实施方案中，在辊压过程中或通过随后的使糙度增至标准型面的糙度之上的磨蚀处理给与锻压金属箔机械糙度被认为是附加的表面粗化处理。在一个实施方案中，在使糙度增至标准型面的糙度之上的电解淀积过程中给与电解淀积金属箔糙度被认为是附加的表面粗化处理。在一个实施方案中，使糙度增至标准型面的

糙度之上而给与原始金属箔任何糙度的处理被认为是附加的表面粗化处理。在一个实施方案中，使糙度增至低型面的糙度之上而给与原始金属箔任何糙度的处理被认为是附加的表面粗化处理。在一个实施方案中，使糙度增至极低型面的糙度之上而给与原始金属箔任何糙度的处理被认为是附加的表面粗化处理。

在一个实施方案中，在给金属箔涂敷增粘层之前，与该增粘层粘合的原始金属箔面(一面或两面)是未经处理的。这里所用的术语“未经处理的”是指未经为改进或增进该箔性能而进行的后续处理的原始箔。

如上所述，给经历过附加的表面粗化处理的金属箔涂敷增粘层在本发明的范围内。因此，在一个实施方案中，在涂敷增粘层之前，将金属箔的一面或两面用铜或氧化铜粗化层处理。可将铜以粒状或粉状形式电解淀积。氧化铜可以形成粒状或枝蔓状。

在一个实施方案中，在涂敷具有一个或多个用于改进或增进金属箔的性能的表面处理层的增粘层之前，对该增粘层粘合的原始金属箔面(一面或两面)进行处理。不具有涂敷的增粘层的金属箔的任何一面还可任选地具有一个或多个涂敷至其上的这样的处理层。这些表面处理是本领域公知的。

在一个实施方案中，在涂敷增粘层之前，将金属箔的一面或两面用至少一个金属层处理，所述金属层中的金属选自铋、黄铜、青铜、钴、铟、镍、锡、锌和它们的两种或更多种的混合物。这种类型的金属层在某些情况下被称作屏障层。这些金属层的厚度优选在大约0.01-1微米范围内，更优选大约0.05-0.1微米。

在一个实施方案中，在涂敷增粘层之前，将金属箔的一面或两面用至少一个金属层处理，所述金属层中的金属是铝、铋、砷、铬、铬-锌合金、钼、镍、磷、锡、锌或它们的两种或更多种的混合物。这种类型的金属层在某些情况下被称作稳定层。这些金属层的厚度优选在大约0.005至0.05微米范围内，更优选大约0.01-0.02微米。

在一个实施方案中，如上所述，在涂敷增粘层之前，将金属箔的一面或两面先用至少一个屏障层处理，然后用至少一个稳定层处理。在另一个实施方案中，在涂敷增粘层之前，将金属箔的一面或两面用至少一个铜或氧化铜粗化层处理，然后用至少一个上面所述类型的屏障层处理。在一个实施方案中，在涂敷增粘层之前，将金属箔的一面或两面用至少一个铜或氧化铜粗化层处理，然后将至少一个上面所述类型的稳定层粘合至该铜或氧化铜层上。在一个实施方案中，在涂敷增粘层之前，将金属箔的一面或两面用至少一个铜或氧化铜粗化层处理，然后将至少一个上面所述类型的屏障层粘合至该粗化层上，然后将至少一个稳定层粘合至该屏障层上。

增粘层适宜于增强金属箔层和预浸料坯层之间的粘合力。该增粘层被涂敷至金属箔的一面或两面上，涂敷所形成增粘层的金属箔表面未被处理或按上述被处理。增粘层可以采用已知的涂敷方法涂敷至金属箔的表面，所述方法包括逆辊涂布、刮涂、蘸涂、刷涂或喷涂。若期望，可将涂敷增粘层的操作重复几次。

一般将增粘层涂敷至金属箔表面这一操作优选在大约 15-45 °C 的温度进行，更优选在大约 20-30 °C 的温度进行。将增粘层涂敷至金属箔表面之后，可通过将该增粘层加热至优选的大约 50-200 °C 的温度达优选的大约 1 秒至大约 10 分钟的时间以加强表面干燥而使其半固化 (B-阶段)，所述加热达到的温度在一个实施方案中为大约 140-170 °C，所述加热持续的时间在一个实施方案中为大约 5 秒至 5 分钟。

涂有 B-阶段增粘层的金属铜箔的无光泽面的糙度， R_{tm} 为大约 2-18 μm ，在一个实施方案中为大约 4-11 μm ，在另一个实施方案中为大约 5-8 μm 。在本发明的一个实施方案中，这些箔的重量为大约每平方英尺 1/2 盎司，并且无光泽面的 R_{tm} 为大约 2-12 μm ，或大约 4-8 μm 。在一个实施方案中，这些箔的重量为大约每平方英尺 1 盎司，并且无光泽面的 R_{tm} 为大约 2-16 μm ，或大约 5-9 μm 。在一个实施方案中，这些箔的重量为大约每平方英尺 2 盎司，并且无光泽面的 R_{tm} 为

大约 6-18 μm ，或大约 8-11 μm 。在一个实施方案中，这些箔的有光泽面的 R_{tm} 不低于大约 4 μm ，或不低于大约 3 μm ，或者在大约 1.5-3 μm 、或大约 2-2.5 μm 范围内。

5 涂有 B-阶段增粘层的金属箔可被粘合至一个或多个预浸料坯层上。该增粘层能增强该金属箔层和预浸料坯层之间的粘合强度或剥离强度。该金属箔的优点在于：该箔可免于进行任何附加的表面粗化处理，但仍能显示出与预浸料坯层的有效粘合强度或剥离强度。该箔可具有标准型面、低型面甚至是极低型面，而且仍能提供合格的剥离强度。对该金属箔而言，无光泽面或有光泽面均可有效地与预浸料坯层
10 粘合。

或者，将增粘层涂敷至预浸料坯层的一面或两面上。增粘层可以采用已知的涂敷方法涂敷至该预浸料坯的表面，所述方法包括逆辊涂布、刮涂、蘸涂、刷涂或喷涂。若期望，可将该涂敷过程重复几次。

15 在实施多层结构的某些实施方案时，预浸料坯层和金属箔层均以卷绕在辊的长卷筒料的形式提供是有益的。将该卷制料从辊中引出，并切割成矩形片材。然后将该矩形片材铺叠或叠合成叠合物。各叠合物可包含一个或多个预浸料坯片材，在其两面或一面带有箔片，并且，在每种情况下，粘合有增粘层的金属箔片面(即两面之一)与该预浸料坯相邻。

20 可将该多层结构在层压机的盘之间在常规层压温度和压力下处理以制备在金属箔片材之间包含预浸料坯片(一片或多片)夹心材料的层压制品。或者，可使用连续层压法，其中使金属箔和预浸料坯退卷，以连续卷筒料形式通过热压机，然后切割成片材。

25 通过加热和加压，将金属箔层紧压在预浸料坯层上，该多层结构所承受的温度将树脂活化，引起固化；即树脂交联，因而该金属箔层与预浸料坯层紧紧粘合。一般来讲，该层压操作要牵涉到在大约 30-1000 psi 范围内的压力、在大约 150-250 $^{\circ}\text{C}$ 范围内的温度和在大约 50 分钟至大约 6 小时的层压周期。在一个实施方案中，连续层压法在真

空条件下使用，或者不加压，温度至高达到大约 200 °C，并且，层压时间少于大约 30 分钟。得到的层压制品然后可用于制备印刷电路板 (PCB)。

5 得到的层压制品可用除金属蚀刻法(subtractive metal etching process)来处理以制备导电线或导电模板，作为制备多层电路板的方法的一部分。然后用上面讨论的技术将第二增粘层涂敷至该蚀刻模板上，并在将第二增粘层置于该蚀刻模板和第二预浸料坯层两者之间并将其粘合后，使第二预浸料坯层与该蚀刻模板粘合。制备多层电路板的技术在本领域是熟知的。同样，减色蚀刻法(subtractive etching
10 process)也是人们熟知的，其实例披露在美国专利第 5017271 号中，这里参考引用该内容。

有许多制备方法适于由层压制品制备 PCB。此外，PCB 的最终用途可能有无数种，包括收音机，电视机，VCR 计算机等。这些方法和最终用途是本领域公知的。

15 下列实施例用于举例说明本发明。除另作说明外，在下列实施例以及说明书和权利要求书的上下文中，所有的份数和百分数均按重量计，所有的温度均为摄氏度，所有的压力均为大气压。

实施例 1

20 通过将 1 份 N-苯基氨基丙基三甲氧基硅烷与 40 份乙醇和 60 份水混合并搅拌至多 4 小时制备溶液。将得到的溶液用喷涂法或蘸涂法涂敷至铜箔上。若需要，可用刮墨刀除去过量的溶液。将该涂敷箔在烘箱中于 100 °C 干燥大约 30 秒钟。将得到的涂敷铜箔在大约 40 psi 压力下于大约 225 °C 用大约 90 分钟时间层压至由 4,4'-双马来酰亚氨基二
25 苯基甲烷与 O,O'-二烯丙基双酚 A 反应制得的聚酰亚胺预浸料坯上。

实施例 2

通过将 1 份 N-[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]-4,5-二氢咪唑与 99 份

水混合并搅拌至多 4 小时制备溶液。将得到的溶液用喷涂法或蘸涂法涂敷至铜箔上。若需要，可用刮墨刀除去过量的溶液。将该涂敷箔在烘箱中于 100 °C 干燥大约 30 秒钟。将得到的涂敷铜箔在大约 40 psi 压力下于大约 225 °C 用大约 90 分钟时间层压至由 4,4'-双马来酰亚氨基二苯基甲烷与 O,O'-二烯丙基双酚 A 反应制得的聚酰亚胺预浸料坯上。

实施例 3

通过将 1 份 β -三甲氧基甲硅烷基乙基-2-吡啶与 99 份水混合并搅拌至多 4 小时制备溶液。将得到的溶液用喷涂法或蘸涂法涂敷至铜箔上。若需要，可用刮墨刀除去过量的溶液。将该涂敷箔在烘箱中于 100 °C 干燥大约 30 秒钟。将得到的涂敷铜箔在大约 40 psi 压力下于大约 225 °C 用大约 90 分钟时间层压至由 4,4'-双马来酰亚氨基二苯基甲烷与 O,O'-二烯丙基双酚 A 反应制得的聚酰亚胺预浸料坯上。

实施例 4

通过将 1 份 3-(N-苯乙烯基甲基-2-氨基乙基氨基)丙基三甲氧基硅烷与 99 份水混合并搅拌至多 4 小时制备溶液。将得到的溶液用喷涂法或蘸涂法涂敷至铜箔上。若需要，可用刮墨刀除去过量的溶液。将该涂敷箔在烘箱中于 100 °C 干燥大约 30 秒钟。将得到的涂敷铜箔在大约 40 psi 压力下于大约 225 °C 用大约 90 分钟时间层压至由 4,4'-双马来酰亚氨基二苯基甲烷与 O,O'-二烯丙基双酚 A 反应制得的聚酰亚胺预浸料坯上。

实施例 5

通过将 1 份得自 PCR, Inc. 的 Prosil ® 9214 与 99 份水混合并搅拌至多 4 小时制备溶液。将得到的溶液用喷涂法或蘸涂法涂敷至铜箔上。若需要，可用刮墨刀除去过量的溶液。将该涂敷箔在烘箱中于 100

℃干燥大约 30 秒钟。将得到的涂敷铜箔在大约 40 psi 压力下于大约 225 °C 用大约 90 分钟时间层压至由 4,4'-双马来酰亚氨基二苯基甲烷与 O,O'-二烯丙基双酚 A 反应制得的聚酰亚胺预浸料坯上。

5 实施例 6

通过将 0.8 份 N-[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]-4,5-二氢咪唑、0.2 份四甲氧基硅烷与 99 份水混合并搅拌至多 4 小时制备溶液。将得到的溶液用喷涂法或蘸涂法涂敷至铜箔上。若需要, 可用刮墨刀除去过量的溶液。将该涂敷箔在烘箱中于 100 °C 干燥大约 30 秒钟。将得到的涂敷铜箔在大约 40 psi 压力下于大约 225 °C 用大约 90 分钟时间层压至由 4,4'-双马来酰亚氨基二苯基甲烷与 O,O'-二烯丙基双酚 A 反应制得的聚酰亚胺预浸料坯上。

15 实施例 7

通过将 0.7 份 N-(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)吡咯、0.3 份 γ -缩水甘油基氧基丙基甲基二甲氧基硅烷与 99 份水混合并搅拌至多 4 小时制备溶液。将得到的溶液用喷涂法或蘸涂法涂敷至铜箔上。若需要, 可用刮墨刀除去过量的溶液。将该涂敷箔在烘箱中于 100 °C 干燥大约 30 秒钟。将得到的涂敷铜箔在大约 40 psi 压力下于大约 225 °C 用大约 90 分钟时间层压至由 Sycar™ 硅-碳树脂制得的预浸料坯上。

20 实施例 8

通过将 0.6 份 3-环戊二烯基丙基三乙氧基硅烷、0.4 份四乙氧基硅烷与 99 份水混合并搅拌至多 4 小时制备溶液。将得到的溶液用喷涂法或蘸涂法涂敷至铜箔上。若需要, 可用刮墨刀除去过量的溶液。将该涂敷箔在烘箱中于 100 °C 干燥大约 30 秒钟。将得到的涂敷铜箔在大约 40 psi 压力下于大约 225 °C 用大约 90 分钟时间层压至由 Sycar™ 硅-碳树脂制得的预浸料坯上。

实施例 9

5 通过将 0.2 份 N-[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]-4,5-二氢咪唑、 0.8 份缩水甘油基氧基丙基三甲氧基硅烷与 199 份水混合并搅拌至多 4 小时制备溶液。将得到的溶液用喷涂法或蘸涂法涂敷至铜箔上。若需要, 可用刮墨刀除去过量的溶液。将该涂敷箔在烘箱中于 100 °C 干燥大约 30 秒钟。将得到的涂敷铜箔在大约 40 psi 压力下于大约 225 °C 用大约 90 分钟时间层压至由 4,4'-双马来酰亚氨基二苯基甲烷与 O,O'-二烯丙基双酚 A 反应制得的聚酰亚胺预浸料坯上。

10

实施例 10

15 通过将 0.2 份 N-[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]-4,5-二氢咪唑、 0.8 份四甲氧基硅烷与 199 份水混合并搅拌至多 4 小时制备溶液。将得到的溶液用喷涂法或蘸涂法涂敷至铜箔上。若需要, 可用刮墨刀除去过量的溶液。将该涂敷箔在烘箱中于 100 °C 干燥大约 30 秒钟。将得到的涂敷铜箔在大约 40 psi 压力下于大约 225 °C 用大约 90 分钟时间层压至由 4,4'-双马来酰亚氨基二苯基甲烷与 O,O'-二烯丙基双酚 A 反应制得的聚酰亚胺预浸料坯上。

20

25

表 1

增粘层	焊锡暴露后的剥离强度, lb/in ²	
	由二胺与双马来酰亚胺的固化反应的化合物制得的聚酰亚胺预浸料坯	由具有碳碳双键固化机理的化合物制得的聚酰亚胺预浸料坯
3-缩水甘油基氧基丙基三甲氧基硅烷	11.18	6.96
N-[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]-4,5-二氢咪唑	10.30	9.49
80% N-[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]-4,5-二氢咪唑 20% 四甲氧基硅烷	11.10	9.68
80% 甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷 20% 四甲氧基硅烷	11.21	8.32

5 上表 1 中比较了与不同的预浸料坯层的粘合强度。将这四种增粘层各自涂敷至铜箔上，然后层压至上面所述的两个预浸料坯层上。更具体地讲，就含有由通过二胺与双马来酰亚胺固化的化合物制得的聚酰亚胺预浸料坯的层压制品而言，将 1 份在左栏中的各化合物(或化合物的混合物)与 99 份水混合，然后涂敷至电解淀积铜箔的无光泽面上。

10 然后将该涂敷箔在 250 psi 压力和加热至 225 °C 的温度下层合至 4 层预浸料坯上，并使其粘合在一起大约 2 小时，然后冷却至室温。将该层压制品在 225 °C 后烘烤 1 小时。就含有由具有碳碳双键固化机理的化

合物制得的聚酰亚胺预浸料坯的层压制品而言，将 1 份在左栏中的各化合物(或化合物的混合物)与 99 份水混合，然后涂敷至电解淀积铜箔的无光泽面上。然后将该涂敷箔在 40 psi 压力和加热至 225 °C 的温度下层合至 4 层预浸料坯上，并使其粘合在一起大约 1.5 小时，然后冷却至室温。将所有的层压制品映象并蚀刻，得到大约 0.125 英寸的线，将其按 IPC Test Methods Manual 的 2.4.8.节 After Thermal Stress 中所述方法剥离。

尽管已用优选的实施方案解释了本发明，但应当懂得：在阅读本说明书时其各种变更对本领域技术人员来说将是显而易见的。因此，不难理解的是，这里所披露的本发明将包括落在所附权利要求的范围内的这样的变更。