



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201012652 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：098129409

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 09 月 01 日

(51)Int. Cl.：

B32B27/38 (2006.01)

B32B27/20 (2006.01)

C08G59/62 (2006.01)

C08K3/00 (2006.01)

C08K9/06 (2006.01)

C08L63/00 (2006.01)

B32B15/092 (2006.01)

H05K1/03 (2006.01)

(30)優先權：2008/09/01

日本

2008-223494

(71)申請人：積水化學工業股份有限公司 (日本) SEKISUI CHEMICAL CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：瓶子克 HEISHI, MASARU (JP)；後藤信弘 GOTO, NOBUHIRO (JP)；幸柳博司 KOUYANAGI, HIROSHI (JP)；橫田玲夫奈 YOKOTA, REONA (JP)；田中俊章 TANAKA, TOSHIAKI (JP)

(74)代理人：陳長文

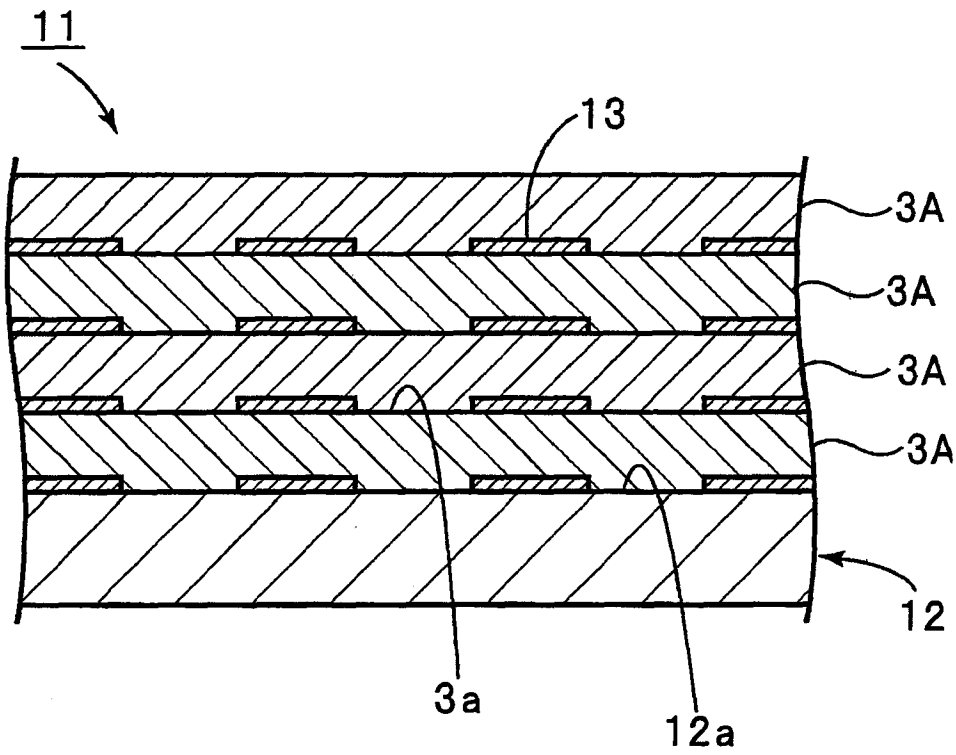
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：22 項 圖式數：5 共 68 頁

(54)名稱

積層體及積層體之製造方法

(57)摘要

本發明係提供一種積層體，其可減小經粗化處理之硬化體層表面之表面粗糙度，進而可提高硬化體層與金屬層之接著強度。本發明之積層體 11 包含硬化體層 3A，該硬化體層 3A 係藉由將樹脂薄膜層壓於基板 12 上後，於 100~200℃ 下使樹脂薄膜預硬化而形成預硬化體層，且於 55~80℃ 下對該硬化物層之表面實施粗化處理而形成。上述樹脂薄膜係由如下樹脂組合物所形成，該樹脂組合物含有環氧樹脂、酚硬化劑、硬化促進劑、以及對平均粒徑為 0.05~1.5μm 之無機填充材料 100 重量份利用矽烷偶合劑 0.5~3.5 重量份實施表面處理之表面處理物質。矽烷偶合劑係含有環氧基、咪唑基或胺基。



- 3a：上面
- 3A：硬化體層
- 11：多層印刷佈線板
- 12：基板
- 12a：上面
- 13：金屬層



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201012652 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：098129409

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 09 月 01 日

(51)Int. Cl.：

B32B27/38 (2006.01)

B32B27/20 (2006.01)

C08G59/62 (2006.01)

C08K3/00 (2006.01)

C08K9/06 (2006.01)

C08L63/00 (2006.01)

B32B15/092 (2006.01)

H05K1/03 (2006.01)

(30)優先權：2008/09/01

日本

2008-223494

(71)申請人：積水化學工業股份有限公司 (日本) SEKISUI CHEMICAL CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：瓶子克 HEISHI, MASARU (JP)；後藤信弘 GOTO, NOBUHIRO (JP)；幸柳博司 KOUYANAGI, HIROSHI (JP)；橫田玲夫奈 YOKOTA, REONA (JP)；田中俊章 TANAKA, TOSHIKI (JP)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：22 項 圖式數：5 共 68 頁

(54)名稱

積層體及積層體之製造方法

(57)摘要

本發明係提供一種積層體，其可減小經粗化處理之硬化體層表面之表面粗糙度，進而可提高硬化體層與金屬層之接著強度。本發明之積層體 11 包含硬化體層 3A，該硬化體層 3A 係藉由將樹脂薄膜層壓於基板 12 上後，於 100~200℃ 下使樹脂薄膜預硬化而形成預硬化體層，且於 55~80℃ 下對該硬化物層之表面實施粗化處理而形成。上述樹脂薄膜係由如下樹脂組合物所形成，該樹脂組合物含有環氧樹脂、酚硬化劑、硬化促進劑、以及對平均粒徑為 0.05~1.5μm 之無機填充材料 100 重量份利用矽烷偶合劑 0.5~3.5 重量份實施表面處理之表面處理物質。矽烷偶合劑係含有環氧基、咪唑基或胺基。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種積層體及該積層體之製造方法，該積層體例如係於單層或多層之印刷佈線板等基板上形成有絕緣性之硬化體層者，更詳細而言，該積層體例如係包含表面形成有金屬層之硬化體層者。

【先前技術】

多層印刷佈線板包含積層的複數層之絕緣層、及配置於該絕緣層間之圖案狀之金屬佈線。先前，為了形成該絕緣層，係使用各種熱硬化性樹脂組合物。

例如於下述專利文獻1中揭示有一種熱硬化性樹脂組合物，其係包含熱硬化性樹脂、硬化劑、以及利用咪唑矽烷實施過表面處理之填料。上述填料之表面存在咪唑基。該咪唑基係作為硬化觸媒及反應起點而發揮作用。因此，可提高上述熱硬化性樹脂組合物之硬化物之強度。又，專利文獻1中記載，熱硬化性樹脂組合物對於接著劑、密封材料、塗料、積層材料及成形材料等需要密著性之用途十分有用。

於下述專利文獻2中揭示有一種環氧樹脂組合物，其係包含環氧樹脂、酚樹脂、硬化劑、無機填充材料、以及未直接鍵結有Si原子及N原子之咪唑矽烷。於該專利文獻2中，記載了該環氧樹脂組合物之硬化物對半導體晶片之接著性較高，以及由於硬化物之耐濕性較高，故而即使於IR回焊(Infrared Ray Reflow，紅外線回焊)後，硬化物亦難以

自半導體晶片等上剝離。

又，於下述專利文獻3中揭示有一種環氧樹脂組合物，其係包含環氧樹脂、硬化劑、以及二氧化矽。上述二氧化矽係藉由咪唑矽烷實施過處理，且上述二氧化矽之平均粒徑為5 μm 以下。藉由使上述環氧樹脂組合物硬化，且繼而實施粗化處理，則即使不對大量之樹脂進行蝕刻，亦可容易地使二氧化矽脫離。因此，可減小硬化物表面之表面粗糙度。進而，可提高硬化物與鍍銅之接著性。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻1]日本專利特開平9-169871號公報

[專利文獻2]日本專利特開2002-128872號公報

[專利文獻3]WO2007/032424號公報

[專利文獻1]日本專利特開2003-000000號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

存在於使用如上述之熱硬化性樹脂組合物之硬化體的表面形成銅等之金屬佈線的情形。近年來，形成於此種硬化體表面之佈線不斷微細化。即，表示佈線之寬度方向之尺寸(L)、與未形成有佈線之部分的寬度方向之尺寸(S)的L/S正進一步變小。因此，業界正在研究進一步減小硬化體之線膨脹係數。先前，為了減小硬化體之線膨脹係數，通常係於熱硬化性樹脂組合物中調配較多的二氧化矽等無機填充材料。

但是，於調配較多的無機填充材料之情形時，無機填充材料容易凝集。因此，有時於實施粗化處理時，凝集之無機填充材料成塊脫離，導致表面粗糙度變大。

專利文獻1~3所記載之熱硬化性樹脂組合物中，含有對填料或二氧化矽等無機填充材料利用咪唑矽烷實施過表面處理之物質。即使使用此種經表面處理之物質，亦存在經粗化處理之硬化體表面的表面粗糙度不減小之情形。進而，即使可使硬化體表面之表面粗糙度減小，但於對硬化體實施金屬鍍敷之情形時，硬化體與鍍敷金屬之粗化接著強度亦並不充分。

本發明之目的在於提供一種積層體及該積層體之製造方法，上述積層體係包含硬化體層者，其可減小經粗化處理之硬化體層表面之表面粗糙度，進而於經粗化處理之硬化體層表面形成有金屬鍍敷層等金屬層之情形時，可提高硬化體層與金屬層之接著強度。

[解決問題之技術手段]

根據本發明之廣泛之態樣，係提供一種積層體，其係包含基板、與積層於該基板上之硬化體層者，上述硬化體層係藉由於將樹脂薄膜層壓於基板上後，於100~200℃下使上述樹脂薄膜預硬化而形成預硬化體層，且於55~80℃下對該預硬化體層之表面實施粗化處理而形成，上述樹脂薄膜係由如下樹脂組合物所形成，該樹脂組合物含有環氧樹脂、硬化劑、硬化促進劑、以及對平均粒徑為0.05~1.5 μm 之無機填充材料100重量份利用矽烷偶合劑0.5~3.5重量份

實施表面處理之表面處理物質，且上述環氧樹脂、上述硬化劑、上述硬化促進劑及上述表面處理物質之合計100重量%中，上述表面處理物質之含量為10~80重量%之範圍內，並且，上述矽烷偶合劑含有可與上述環氧樹脂或上述硬化劑反應之官能基，該官能基為環氧基、咪唑基或胺基。

於本發明之積層體之某一特定態樣中，上述硬化劑係選自由具有聯苯結構之酚化合物、具有萘結構之酚化合物、具有二環戊二烯結構之酚化合物、具有胺基三吡結構之酚化合物、活性酯化合物及氰酸酯樹脂所組成群中之至少一種。

於本發明之積層體之其他特定態樣中，上述樹脂組合物中之咪唑矽烷化合物之含量相對於上述環氧樹脂及上述硬化劑之合計100重量份係為0.01~3重量份之範圍內。

於本發明之積層體之其他特定態樣中，經粗化處理之上述硬化體層之表面的算術平均粗糙度Ra為300 nm以下，且十點平均粗糙度Rz為3 μm 以下。

於本發明之積層體之其他特定態樣中，在對上述樹脂薄膜進行上述預硬化之後、且上述粗化處理之前，於50~80°C下對上述預硬化體實施膨潤處理。

根據本發明之其他廣泛之態樣，係提供一種積層體之製造方法，該積層體係包含基板、與積層於該基板上之硬化體層者，該積層體之製造方法係包括如下步驟：將用以形成上述硬化體層之樹脂薄膜層壓於上述基板上；於

100~200°C 下使層壓於上述基板上之上述樹脂薄膜預硬化，而形成預硬化體層；以及於55~80°C 下對上述預硬化體層之表面實施粗化處理，形成經粗化處理之硬化體層；並且，作為上述樹脂薄膜，係使用由如下樹脂組合物所形成之樹脂薄膜，該樹脂組合物含有環氧樹脂、硬化劑、硬化促進劑、以及對平均粒徑為0.05~1.5 μm 之無機填充材料100重量份利用矽烷偶合劑0.5~3.5重量份實施表面處理之表面處理物質，且上述環氧樹脂、上述硬化劑、上述硬化促進劑及上述表面處理物質之合計100重量%中，上述表面處理物質之含量為10~80重量%之範圍內，並且，作為上述矽烷偶合劑，係使用含有可與上述環氧樹脂或上述硬化劑反應之官能基，且該官能基為環氧基、咪唑基或胺基之矽烷偶合劑。

於本發明之積層體之製造方法的某一特定態樣中，作為上述硬化劑，係使用選自由具有聯苯結構之酚化合物、具有萘結構之酚化合物、具有二環戊二烯結構之酚化合物、具有胺基三吡結構之酚化合物、活性酯化合物及氰酸酯樹脂所組成群中之至少一種。

於本發明之積層體之製造方法的其他特定態樣中，作為上述樹脂組合物，係使用相對於上述環氧樹脂及上述硬化劑之合計100重量份，咪唑矽烷化合物之含量為0.01~3重量份之範圍內的樹脂組合物。

於本發明之積層體之製造方法的其他特定態樣中，上述粗化處理之步驟中之粗化處理之時間為5~30分鐘。

於本發明之積層體之製造方法的其他特定態樣中，在上述預硬化之步驟之後、且上述粗化處理之步驟之前，進而包括如下步驟：於50~80℃下，對上述預硬化體層之表面實施膨潤處理。

於本發明之積層體之製造方法的進而其他特定態樣中，上述膨潤處理之步驟中之膨潤處理之時間為5~30分鐘。

於本發明之積層體之製造方法的進而其他特定之態樣中，上述層壓之步驟中之層壓溫度為70~130℃，且層壓壓力為0.1~2.0 MPa。

[發明之效果]

於本發明之積層體及積層體之製造方法中，由於係使用如下樹脂組合物而形成硬化體層，亦即該樹脂組合物除含有環氧樹脂、硬化劑及硬化促進劑以外，還以上述特定之含量而含有對平均粒徑為0.05~1.5 μm 之無機填充材料利用上述特定量之矽烷偶合劑實施表面處理之表面處理物質，且矽烷偶合劑含有可與環氧樹脂或硬化劑反應之上述特定之官能基，進而，形成硬化體層時之預硬化溫度為100~200℃，且粗化處理之溫度為55~80℃，因此可使經粗化處理之硬化體層表面之表面粗糙度減小。進而，於經粗化處理之硬化體層表面形成有金屬鍍敷層等金屬層之情形時，可提高硬化體與金屬層之接著強度。

【實施方式】

本案發明者等人發現，藉由使用具有如下組成之樹脂組合物而形成硬化體層，即該樹脂組合物除含有環氧樹脂、

硬化劑及硬化促進劑以外，還以上述特定之含量而含有對上述平均粒徑為 $0.05\sim 1.5\ \mu\text{m}$ 之無機填充材料利用上述特定量之上述矽烷偶合劑實施表面處理之表面處理物質，並且，將形成硬化體層時之預硬化溫度設為 $100\sim 200^{\circ}\text{C}$ ，且將粗化處理之溫度設為 $55\sim 80^{\circ}\text{C}$ ，可使經粗化處理之硬化體層表面之表面粗糙度減小，並可提高硬化體層與金屬層之接著強度，從而完成本發明。

本案發明者等人發現，以無機填充劑之平均粒徑來定義的樹脂成分-表面處理物質之界面面積、與粗化處理之溫度具有明確之關聯性，藉由具備本發明之上述構成，可高水準地同時實現較小之表面粗糙度與較高之接著強度。粗化處理之溫度與對樹脂成分之蝕刻程度相關，藉由將該蝕刻程度與無機填充材料之平均粒徑設計於最合適之範圍內，可實現先前難以實現的較小之表面粗糙度與較高之接著強度之並存。

業者認為於實施粗化處理時，粗化液自預硬化體層之表面的上述表面處理物質與樹脂成分之界面滲透，而將表面處理物質與樹脂成分之界面附近的樹脂成分粗化，藉此表面處理物質脫離而形成粗糙面。

於上述表面處理物質與樹脂成分之界面，上述矽烷偶合劑之上述官能基對表面處理物質之表面附近的樹脂成分產生作用，抑制表面處理物質之表面附近的樹脂成分過度粗化。因此，藉由使用上述表面處理物質，可容易地控制表面粗糙度。

由於上述表面處理物質脫離之部分附近的樹脂成分未過度粗化(劣化)，因此於硬化體層之表面形成金屬層之情形時，亦可期待較高之接著強度。

業者認為於實施粗化處理時，粗化液係自預硬化體層之表面的表面處理物質與樹脂之界面進行滲透。因此，表面處理物質之界面面積較重要，使用平均粒徑為 $0.05\sim 1.5\ \mu\text{m}$ 之無機填充材料時，於表面處理物質與樹脂成分之界面粗化液容易滲透。於進行膨潤處理之情形時，膨潤液容易滲透。

以下，首先對用以形成本發明之積層體之硬化體層的樹脂組合物進行說明。

用以形成上述硬化體層之樹脂組合物係含有：環氧樹脂、硬化劑、硬化促進劑、以及對平均粒徑為 $0.05\sim 1.5\ \mu\text{m}$ 之無機填充材料100重量份利用矽烷偶合劑0.5~3.5重量份實施表面處理之表面處理物質。於上述環氧樹脂、上述硬化劑、上述硬化促進劑及上述表面處理物質之合計100重量%中，係以10~80重量%之範圍內而含有上述表面處理物質。上述矽烷偶合劑含有可與上述環氧樹脂或上述硬化劑反應之官能基。該官能基為環氧基、咪唑基或胺基。

(環氧樹脂)

上述樹脂組合物中所含之環氧樹脂係含有至少一個環氧基(環氧乙烷環)之有機化合物。上述環氧樹脂之每1分子中，環氧基之數為1以上。該環氧基之數較好的是2以上。

作為上述環氧樹脂，可使用先前公知之環氧樹脂。環氧

樹脂可僅使用一種，亦可併用兩種以上。上述環氧樹脂亦包含環氧樹脂之衍生物及環氧樹脂之氫化物。

作為上述環氧樹脂，例如可列舉：芳香族環氧樹脂(1)、脂環族環氧樹脂(2)、脂肪族環氧樹脂(3)、縮水甘油酯型環氧樹脂(4)、縮水甘油胺型環氧樹脂(5)、縮水甘油基丙烯酸型環氧樹脂(6)或聚酯型環氧樹脂(7)等。

作為上述芳香族環氧樹脂(1)，例如可列舉：雙酚型環氧樹脂、或酚醛清漆型環氧樹脂等。

作為上述雙酚型環氧樹脂，例如可列舉：雙酚A型環氧樹脂、雙酚F型環氧樹脂、雙酚AD型環氧樹脂或雙酚S型環氧樹脂等。

作為上述酚醛清漆型環氧樹脂，可列舉：苯酚酚醛清漆型環氧樹脂、或甲酚酚醛清漆型環氧樹脂等。

進而，作為上述芳香族環氧樹脂(1)，可使用主鏈中含有萘、伸萘基醚、聯苯、蒽、芘、吡啶或吡咯等芳香族環之環氧樹脂等。又，可使用吡啶-苯酚共縮聚環氧樹脂或苯酚芳烷基型環氧樹脂等。進而，可使用包含三酚基甲烷三縮水甘油醚等芳香族化合物之環氧樹脂等。

作為上述脂環族環氧樹脂(2)，例如可列舉：3,4-環氧環己基甲基-3,4-環氧環己基甲酸酯、3,4-環氧基-2-甲基環己基甲基-3,4-環氧基-2-甲基環己基甲酸酯、雙(3,4-環氧環己基)己二酸酯、雙(3,4-環氧環己基甲基)己二酸酯、雙(3,4-環氧基-6-甲基環己基甲基)己二酸酯、2-(3,4-環氧環己基-5,5-螺-3,4-環氧基)環己酮-間二噁烷、或雙(2,3-環氧

環戊基)醚等。

作為上述脂環族環氧樹脂(2)之市售品，例如可列舉 Daicel化學工業公司製造之商品名「EHPE-3150」(軟化溫度為71℃)等。

作為上述脂肪族環氧樹脂(3)，例如可列舉：新戊二醇之二縮水甘油醚、1,4-丁二醇之二縮水甘油醚、1,6-己二醇之二縮水甘油醚、丙三醇之三縮水甘油醚、三羥甲基丙烷之三縮水甘油醚、聚乙二醇之二縮水甘油醚、聚丙二醇之二縮水甘油醚、或長鏈多元醇之聚縮水甘油醚等。

上述長鏈多元醇較好的是包含聚氧烷二醇或聚四亞甲基醚二醇。又，上述聚氧烷二醇之伸烷基之碳數較好的是在2~9之範圍內，更好的是在2~4之範圍內。

作為上述縮水甘油酯型環氧樹脂(4)，例如可列舉：鄰苯二甲酸二縮水甘油酯、四氫鄰苯二甲酸二縮水甘油酯、六氫鄰苯二甲酸二縮水甘油酯、二縮水甘油基-對羥基苯甲酸、水楊酸之縮水甘油醚-縮水甘油酯或二聚酸縮水甘油酯等。

作為上述縮水甘油胺型環氧樹脂(5)，例如可列舉：三縮水甘油基異氰尿酸酯、環狀伸烷基脲之N,N'-二縮水甘油基衍生物、對胺基苯酚之N,N,O-三縮水甘油基衍生物、或間胺基苯酚之N,N,O-三縮水甘油基衍生物等。

作為上述縮水甘油基丙烯酸型環氧樹脂(6)，例如可列舉(甲基)丙烯酸縮水甘油酯與自由基聚合性單體之共聚物等。作為上述自由基聚合性單體，可列舉乙烯、乙酸乙烯

酯或(甲基)丙烯酸酯等。

作為上述聚酯型環氧樹脂(7)，例如可列舉含有環氧基之聚酯樹脂等。該聚酯樹脂較好的是每1分子中含有兩個以上之環氧基。

作為上述環氧樹脂，除上述(1)~(7)之環氧樹脂以外，亦可使用以下所示之環氧樹脂(8)~(11)。

作為上述環氧樹脂(8)，例如可列舉：將以共軛二烯化合物作為主體的(共)聚合物之碳-碳雙鍵環氧化而得之化合物、或者將以共軛二烯化合物作為主體的(共)聚合物之部分氫化物之碳-碳雙鍵環氧化而得之化合物等。作為上述環氧樹脂(8)之具體例，可列舉環氧化聚丁二烯或環氧化二環戊二烯等。

作為上述環氧樹脂(9)，可列舉如下之化合物等，該化合物係於同一分子內含有以乙烯基芳香族化合物作為主體之聚合物嵌段、與以共軛二烯化合物作為主體之聚合物嵌段或其部分氫化物之聚合物嵌段的嵌段共聚物，且碳-碳雙鍵經環氧化者。作為此種化合物，例如可列舉環氧化SBS(Styrene-Butadiene-Styrene，苯乙烯-丁二烯-苯乙烯)等。

作為上述環氧樹脂(10)，例如可列舉：於上述(1)~(9)之環氧樹脂之結構中導入胺基甲酸酯鍵而得之胺基甲酸酯改質環氧樹脂、或者導入聚己內酯鍵而得之聚己內酯改質環氧樹脂等。

作為上述環氧樹脂(11)，可列舉含有二芳基萸骨架之環

氧樹脂等。

作為上述環氧樹脂(11)之市售品，例如可列舉大阪瓦斯化學(Osaka Gas Chemicals)公司製造之商品名「On-coat EX系列」等。

又，作為上述環氧樹脂，可較好地使用可撓性環氧樹脂。藉由使用可撓性環氧樹脂，可提高硬化體之柔軟性。

作為上述可撓性環氧樹脂，可列舉：聚乙二醇之二縮水甘油醚、聚丙二醇之二縮水甘油醚、長鏈多元醇之聚縮水甘油醚、(甲基)丙烯酸縮水甘油酯與自由基聚合性單體之共聚物、含有環氧基之聚酯樹脂、將以共軛二烯化合物作為主體之(共)聚合物的碳-碳雙鍵環氧化而得之化合物、將以共軛二烯化合物作為主體之(共)聚合物的部分氫化物之碳-碳雙鍵環氧化而得之化合物、胺基甲酸酯改質環氧樹脂、或聚己內酯改質環氧樹脂等。

進而，作為上述可撓性環氧樹脂，可列舉：於二聚酸或二聚酸之衍生物之分子內導入環氧基而得之二聚酸改質環氧樹脂、或者於橡膠成分之分子內導入環氧基而得之橡膠改質環氧樹脂等。

作為上述橡膠成分，可列舉NBR(acrylonitrile butadiene rubber，丁腈橡膠)、CTBN(carboxyl-terminated butadiene acrylonitrile rubber，端羧基丁腈橡膠)、聚丁二烯或丙烯酸系橡膠等。

上述可撓性環氧樹脂較好的是含有丁二烯骨架。藉由使用含有丁二烯骨架之可撓性環氧樹脂，可更進一步提高硬

化體之柔軟性。又，可遍及自低溫區域至高溫區域為止之較廣之溫度範圍地提高硬化體之延展性。

作為上述環氧樹脂，亦可使用：聯苯型環氧樹脂、萘型環氧樹脂、蒽型環氧樹脂、金剛烷型環氧樹脂或三縮水甘油基異氰尿酸酯。作為上述聯苯型環氧樹脂，可列舉：將酚化合物之一部分羥基用含環氧基之基取代，並將剩餘之羥基用除羥基以外之氫等取代基取代的化合物等。藉由使用聯苯型環氧樹脂、萘型環氧樹脂、蒽型環氧樹脂或金剛烷型環氧樹脂等具有剛直之環結構的環氧樹脂，可降低硬化體之線膨脹係數。又，藉由使用三縮水甘油基異氰尿酸酯等多官能且含有三吡環之環氧樹脂，可有效地降低硬化體之線膨脹係數。

上述環氧樹脂之環氧當量較好的是在100~500之範圍內。若上述環氧當量未達100，則環氧樹脂變得容易進行反應，因此存在樹脂組合物及使樹脂組合物預硬化而成之預硬化體之保存穩定性顯著下降的情形。若上述環氧當量超過500，則環氧樹脂變得難以進行反應，而存在樹脂組合物無法充分地進行硬化之情形。

較好的是上述環氧樹脂、上述硬化劑、上述硬化促進劑及上述表面處理物質之合計100重量%中的15重量%~80重量%於25℃下為液狀。更好的是上述環氧樹脂、上述硬化劑、上述硬化促進劑及上述表面處理物質之合計100重量%中的25重量%以上於25℃下為液狀。進而更好的是樹脂組合物中的除溶劑以外之成分之合計100重量%中的20重

量%以上為液狀。若於25℃下為液狀之成分的含量過少，則B階段狀態下之樹脂組合物變得較脆，於受到折曲時會破裂。

上述環氧樹脂較好的是於25℃下為液狀之液狀環氧樹脂。

作為上述液狀環氧樹脂，可較好地使用雙酚A型環氧樹脂或雙酚F型環氧樹脂。其中，更好的是雙酚A型環氧樹脂。

上述液狀環氧樹脂之25℃下之黏度較好的是在0.1~100 Pa·s之範圍內。若上述黏度未達0.1 Pa·s，則於層壓或壓製成型時樹脂薄膜容易變薄。若上述黏度超過100 Pa·s，則存在樹脂薄膜之操作性下降之情形。

於樹脂組合物不含溶劑之情形時，較好的是於樹脂組合物所包含之成分之合計100重量%中，上述環氧樹脂之含量為20重量%以上。於樹脂組合物包含溶劑之情形時，較好的是於樹脂組合物所含的除溶劑以外之成分之合計100重量%中，上述環氧樹脂之含量為20重量%以上。若環氧樹脂之含量未達20重量%，則存在樹脂薄膜之操作性下降之情形。

(硬化劑)

對於上述樹脂組合物中所包含之上述硬化劑並無特別限定。作為上述硬化劑，例如可列舉：二氰二胺、胺化合物、由胺化合物合成之化合物、醯肼化合物、三聚氰胺化合物、酸酐、酚化合物(酚硬化劑)、活性酯化合物、苯并

嘮 咩化合物、順丁烯二醯亞胺化合物、熱潛伏性陽離子聚合觸媒、光潛伏性陽離子聚合起始劑或氰酸酯樹脂等。亦可使用該等硬化劑之衍生物。上述硬化劑可僅使用一種，亦可併用兩種以上。

作為上述胺化合物，例如可列舉：鏈狀脂肪族胺化合物、環狀脂肪族胺化合物或芳香族胺化合物等。

作為上述鏈狀脂肪族胺化合物，例如可列舉：乙二胺、二乙三胺、三乙四胺、四乙五胺、聚氧丙烯二胺或聚氧丙烯三胺等。

作為上述環狀脂肪族胺化合物，例如可列舉：蓋二胺、異佛爾酮二胺、雙(4-胺基-3-甲基環己基)甲烷、二胺基二環己基甲烷、雙(胺基甲基)環己烷、N-胺基乙基哌咩或3,9-雙(3-胺基丙基)-2,4,8,10-四氧雜螺(5,5)十一烷等。

作為上述芳香族胺化合物，例如可列舉：間二甲苯二胺、 α -(間/對胺基苯基)乙胺、間苯二胺、二胺基二苯基甲烷、二胺基二苯基砒或 α,α -雙(4-胺基苯基)-對二異丙基苯等。

作為上述胺化合物，亦可使用三級胺化合物。作為三級胺化合物，例如可列舉：N,N-二甲基哌咩、吡啶、甲基吡啶、二甲苳胺、2-(二甲基胺基甲基)苯酚、2,4,6-三(二甲基胺基甲基)苯酚或1,8-二氮雜雙環(5,4,0)十一烯-1等。

作為由上述胺化合物合成之化合物之具體例，可列舉：聚胺基醯胺化合物、聚胺基醯亞胺化合物或酮亞胺化合物等。

作為上述聚胺基醯胺化合物，例如可列舉由上述胺化合物與羧酸所合成之化合物等。作為上述羧酸，例如可列舉：丁二酸、己二酸、壬二酸、癸二酸、十二烷酸、間苯二甲酸、對苯二甲酸、二氫間苯二甲酸、四氫間苯二甲酸或六氫間苯二甲酸等。

作為上述聚胺基醯亞胺化合物，例如可列舉由上述胺化合物與順丁烯二醯亞胺化合物所合成之化合物等。作為上述順丁烯二醯亞胺化合物，例如可列舉二胺基二苯基甲烷雙順丁烯二醯亞胺等。

作為上述酮亞胺化合物，例如可列舉由上述胺化合物與酮化合物所合成之化合物等。

作為由上述胺化合物合成之化合物之其他具體例，可列舉：由上述胺化合物與環氧化合物、脲化合物、硫脲化合物、醛化合物、酚化合物或丙烯酸系化合物所合成之化合物等。

作為上述醯肼化合物，例如可列舉：1,3-雙(肼基羧乙基)-5-異丙基乙內醯脲、7,11-十八碳二烯-1,18-二甲酸二醯肼、二十烷二酸二醯肼或己二酸二醯肼等。

作為上述三聚氰胺化合物，例如可列舉2,4-二胺基-6-乙烯基-1,3,5-三嘧等。

作為上述酸酐，例如可列舉：鄰苯二甲酸酐、偏苯三甲酸酐、均苯四甲酸二酐、二苯甲酮四甲酸二酐、乙二醇雙偏苯三甲酸酐酯、丙三醇三偏苯三甲酸酐酯、甲基四氫苯二甲酸酐、四氫苯二甲酸酐、耐地酸酐、甲基耐地酸酐、

三烷基四氫苯二甲酸酐、六氫苯二甲酸酐、甲基六氫苯二甲酸酐、5-(2,5-二氧四氫呋喃基)-3-甲基-3-環己烯-1,2-二甲酸酐、三烷基四氫苯二甲酸酐-順丁烯二酸酐加成物、十二烯基丁二酸酐、聚壬二酸酐、聚十二烷二酸酐或氯菌酸酐等。

作為上述熱潛伏性陽離子聚合觸媒，例如可列舉：離子性熱潛伏性陽離子聚合觸媒、或非離子性熱潛伏性陽離子聚合觸媒。

作為上述離子性熱潛伏性陽離子聚合觸媒，可列舉以六氟化銻、六氟化磷或四氟化硼等作為抗衡陰離子之苄基銻鹽、苄基銨鹽、苄基吡啶鎘鹽或苄基銻鹽等。

作為上述非離子性熱潛伏性陽離子聚合觸媒，可列舉N-苄基酞鹽亞胺或芳香族磺酸酯等。

作為上述光潛伏性陽離子聚合觸媒，例如可列舉：離子性光潛伏性陽離子聚合起始劑或非離子性光潛伏性陽離子聚合起始劑。

作為上述離子性光潛伏性陽離子聚合起始劑之具體例，可列舉鎘鹽類或有機金屬錯合物類等。作為上述鎘鹽類，例如可列舉：以六氟化銻、六氟化磷或四氟化硼等作為抗衡陰離子之芳香族重氮鎘鹽、芳香族鹵鎘鹽或芳香族銻鹽等。作為上述有機金屬錯合物類，例如可列舉：鐵-芳烴錯合物、二茂鈦錯合物或芳基矽烷醇-鋁錯合物等。

作為上述非離子性光潛伏性陽離子聚合起始劑之具體例，可列舉：硝基苄酯、磺酸衍生物、磷酸酯、苯酚磺酸

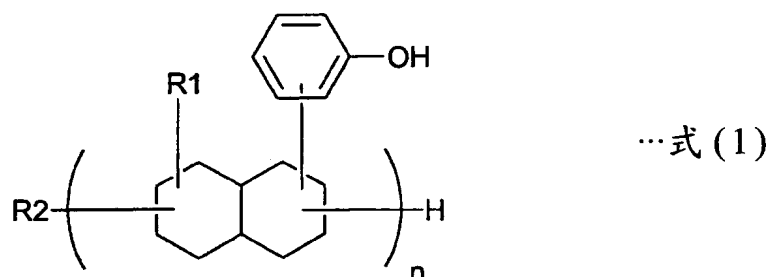
酯、重氮苯醌或N-羥基醌亞胺磺酸酯等。

作為上述酚化合物，例如可列舉：苯酚酚醛清漆、鄰甲酚酚醛清漆、對甲酚酚醛清漆、第三丁基苯酚酚醛清漆、二環戊二烯甲酚、苯酚芳烷基樹脂、 α -萘酚芳烷基樹脂、 β -萘酚芳烷基樹脂或胺基三吡啶酚醛清漆樹脂等。作為酚化合物，亦可使用該等之衍生物。酚化合物可僅使用一種，亦可併用兩種以上。

作為上述硬化劑，可較好地使用上述酚化合物(酚硬化劑)。藉由使用上述酚化合物，可提高硬化體之耐熱性及尺寸穩定性，進而可降低硬化體之吸水性。另外，可使經粗化處理之硬化體表面之表面粗糙度進一步減小。具體而言，可使經粗化處理之硬化體表面之算術平均粗糙度Ra及十點平均粗糙度Rz進一步減小。

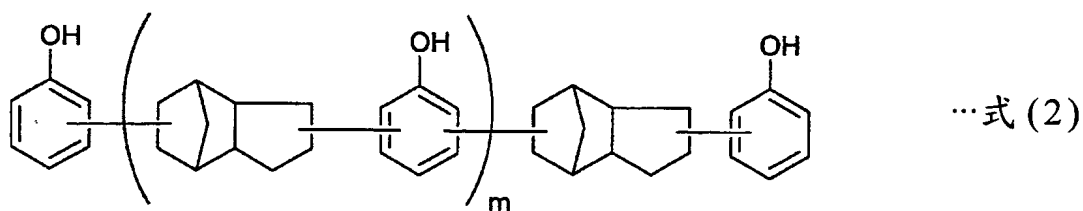
作為上述硬化劑，可更好地使用以下述式(1)、下述式(2)及下述式(3)中之任一者所表示之酚化合物。於此情形時，可使硬化體表面之表面粗糙度更進一步減小。

[化1]



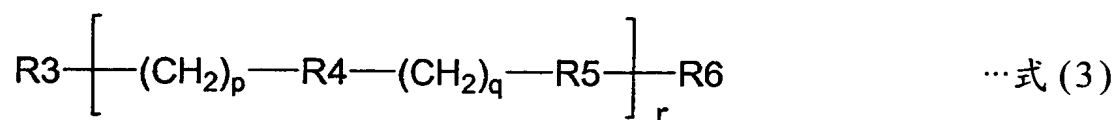
上述式(1)中，R1表示甲基或乙基，R2表示氫或烴基，n表示2~4之整數。

[化2]



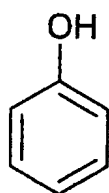
上述式(2)中， m 表示0~5之整數。

[化3]

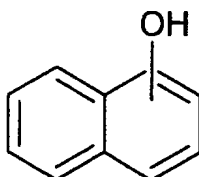


上述式(3)中，R3表示以下述式(4a)或下述式(4b)所表示之基，R4表示以下述式(5a)、下述式(5b)或下述式(5c)所表示之基，R5表示以下述式(6a)或下述式(6b)所表示之基，R6表示氫或碳數為1~20之有機基，p表示1~6之整數，q表示1~6之整數，r表示1~11之整數。

[化 4]

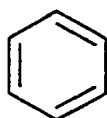


(4a)

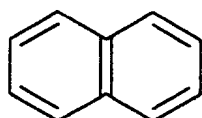


(4b)

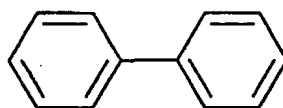
[化 5]



(5a)

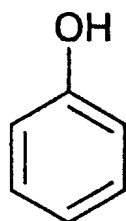


(5b)

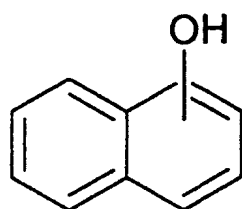


(5c)

[化 6]



(6a)

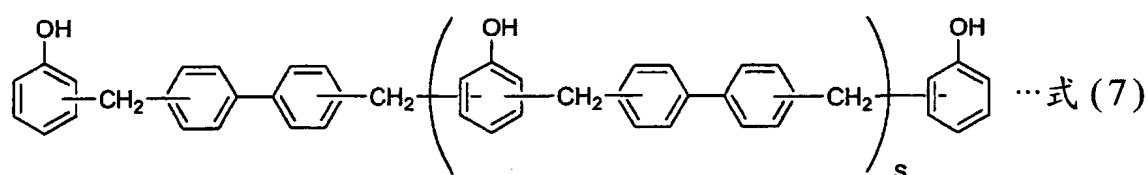


(6b)

其中，較好的是係以上述式(3)所表示之酚化合物、且上述式(3)中之R₄為上述式(5c)所表示之基的具有聯苯結構之酚化合物。藉由使用該較佳之硬化劑，可進一步提高硬化體之電特性及耐熱性，且可進一步降低硬化體之線膨脹係數及吸水性。進而，可進一步提高經歷受熱歷程時之硬化體之尺寸穩定性。

上述硬化劑特別好的是具有以下述式(7)所示之結構之酚化合物。於此情形時，可進一步提高硬化體之電特性及耐熱性，且可進一步降低硬化體之線膨脹係數及吸水性。進而，可進一步提高經歷受熱歷程時之硬化體之尺寸穩定性。

[化 7]



上述式(7)中，s表示1~11之整數。

作為上述活性酯化合物，例如可列舉芳香族多元酯化合物等。於使用活性酯化合物之情形時，由於活性酯基與環氧樹脂反應時不會生成OH基，因此可獲得介電常數及介電損耗正切優異之硬化體。上述活性酯化合物之具體例例

如揭示於日本專利特開 2002-12650 號公報中。

作為上述活性酯化合物之市售品，例如可列舉：DIC 公司製造之商品名「EPICLON EXB9451-65T」、「EPICLON EXB9460S-65T」等。

作為上述苯并呋啞化合物，可列舉脂肪族苯并呋啞樹脂或芳香族苯并呋啞樹脂。

作為上述苯并呋啞化合物之市售品，例如可列舉：四國化成學工業公司製造之商品名「P-d 型苯并呋啞」及「F-a 型苯并呋啞」等。

作為上述氰酸酯樹脂，例如可使用：酚醛清漆型氰酸酯樹脂、雙酚型氰酸酯樹脂及一部分經三呋啞化之預聚物等。藉由使用氰酸酯樹脂，可進一步降低硬化體之線膨脹係數。

上述順丁烯二醯亞胺化合物較好的是選自由以下化合物所組成群中之至少一種：N,N'-4,4-二苯基甲烷雙順丁烯二醯亞胺、N,N'-1,3-伸苯基雙順丁烯二醯亞胺、N,N'-1,4-伸苯基雙順丁烯二醯亞胺、1,2-雙(順丁烯二醯亞胺)乙烷、1,6-雙順丁烯二醯亞胺己烷、雙(3-乙基-5-甲基-4-順丁烯二醯亞胺苯基)甲烷、聚苯基甲烷順丁烯二醯亞胺、雙酚 A 二苯醚雙順丁烯二醯亞胺、4-甲基-1,3-伸苯基雙順丁烯二醯亞胺、1,6-雙順丁烯二醯亞胺-(2,2,4-三甲基)己烷及該等之低聚物、以及含有順丁烯二醯亞胺骨架之二胺縮合物。藉由使用該等較佳之順丁烯二醯亞胺化合物，可進一步降低硬化體之線膨脹係數，且可進一步提高硬化體之玻璃轉

移溫度。上述低聚物係藉由使上述順丁烯二醯亞胺化合物中之單體即順丁烯二醯亞胺化合物縮合而獲得之低聚物。

其中，上述順丁烯二醯亞胺化合物更好的是聚苯基甲烷順丁烯二醯亞胺及雙順丁烯二醯亞胺低聚物中之至少一方。上述雙順丁烯二醯亞胺低聚物較好的是使苯基甲烷雙順丁烯二醯亞胺、與4,4'-二胺基二苯基甲烷進行縮合而獲得之低聚物。藉由使用該等較佳之順丁烯二醯亞胺化合物，可進一步降低硬化體之線膨脹係數，且可進一步提高硬化體之玻璃轉移溫度。

作為上述順丁烯二醯亞胺化合物之市售品，可列舉：聚苯基甲烷順丁烯二醯亞胺(大和化成公司製造，商品名「BMI-2300」)、及雙順丁烯二醯亞胺低聚物(大和化成公司製造，商品名「DAIMAID-100H」)等。

上述大和化成公司製造之BMI-2300係低分子量之低聚物。上述大和化成公司製造之DAIMAID-100H係使用二胺基二苯基甲烷作為胺硬化劑而得之縮合物，其分子量較高。於使用上述DAIMAID-100H而非上述BMI-2300之情形時，可提高硬化體之斷裂強度及斷裂點延展性。

於本發明中，作為上述硬化劑，可較好地使用酚硬化劑、活性酯化合物及氰酸酯樹脂中之至少一種。

上述酚硬化劑對環氧基表現出較高之反應活性。又，於使用上述酚硬化劑之情形時，可使硬化體之玻璃轉移溫度T_g相對較高，且可提高耐化學品性。

於使用活性酯化合物或苯并噁 吡化合物作為上述硬化

劑之情形時，可獲得介電常數及介電損耗正切更優異之硬化體。活性酯化合物較好的是芳香族多元酯化合物。藉由使用芳香族多元酯化合物，可獲得介電常數及介電損耗正切更優異之硬化體。

於使用活性酯化合物作為上述硬化劑之情形時，可獲得介電常數及介電損耗正切更優異、且微細佈線形成性優異之效果。因此，例如當使用樹脂組合物作為增層用絕緣材料時，可期待尤其是高頻區域中之信號傳輸較為優異之效果。

上述硬化劑較好的是選自由具有聯苯結構之酚化合物、具有萘結構之酚化合物、具有二環戊二烯結構之酚化合物、具有胺基三吡結構之酚化合物、活性酯化合物及氰酸酯樹脂所組成群中之至少一種。上述硬化劑更好的是選自由聯苯型酚硬化劑、萘酚硬化劑及活性酯化合物所組成群中之至少一種，特別好的是聯苯型酚硬化劑。藉由使用該等較佳之硬化劑，在實施粗化處理時，樹脂成分更加不容易受到不良影響。具體而言，當實施粗化處理時，可使上述表面處理物質選擇性地脫離，而不會使硬化體之表面變得過粗，從而形成微細之孔。因此，可於硬化體之表面形成表面粗糙度非常小的微細之凹凸。

上述酚硬化劑較好的是1分子中含有2個以上羥基。於此情形時，可提高硬化體之強度或耐熱性。

上述硬化劑之重量平均分子量、尤其是上述酚硬化劑之重量平均分子量較好的是在1000~20000之範圍內。於上述

重量平均分子量在上述範圍內之情形時，硬化劑在溶劑中之溶解性提高，且可提高硬化體之耐熱性及強度。

上述重量平均分子量係利用凝膠滲透層析法(GPC, Gel Permeation Chromatography)加以測定且經聚苯乙烯換算之重量平均分子量。

上述硬化劑之軟化點、尤其是上述酚硬化劑之軟化點較好的是50℃以上。若上述軟化點未達50℃，則存在硬化劑之分子量變小之傾向，因此有時無法充分地提高硬化體之性能。上述軟化點之較佳上限為100℃。若軟化點超過100℃，則存在於製作樹脂組合物時硬化劑不溶解於溶劑之情形。

上述環氧樹脂、上述硬化劑、上述硬化促進劑及上述表面處理物質之合計100重量%中，上述環氧樹脂與上述硬化劑之合計含量的較佳下限為40重量%以上。若上述環氧樹脂與上述硬化劑之合計含量過少，則將樹脂組合物塗佈於基材薄膜上來形成樹脂薄膜之情形時，樹脂薄膜之操作性下降。若樹脂薄膜之操作性下降，則樹脂薄膜於發生彎曲之情形等時容易破裂，且樹脂薄膜之碎屑容易附著於製造裝置等上。上述環氧樹脂、上述硬化劑、上述硬化促進劑及上述表面處理物質之合計100重量%中，上述環氧樹脂與上述酚硬化劑之合計含量的更佳下限為50重量%，進而更佳之下限為55重量%，特別佳之下限為60重量%，較佳之上限為90重量%，更佳之上限為80重量%。

上述環氧樹脂相對於上述硬化劑之調配比(環氧樹脂/硬

化劑)較好的是以重量比計在1.0~2.5之範圍內。若上述調配比未達1.0，則存在由於環氧樹脂之含量過少，而導致硬化體表面之平坦性下降之情形。若上述調配比超過2.5，則存在由於硬化劑之含量過少，而導致硬化後容易殘存未反應之環氧樹脂，硬化體之玻璃轉移溫度、線膨脹係數性能下降之情形。上述調配比之較佳之下限為1.3，更佳之下限為1.6，較佳之上限為2.4，更佳之上限為2.2。

(硬化促進劑)

對上述樹脂組合物中所包含之硬化促進劑並無特別限定。硬化促進劑可僅使用一種，亦可併用兩種以上。

上述硬化促進劑較好的是咪唑化合物。上述硬化促進劑較好的是選自由以下化合物所組成群中之至少一種：2-十一烷基咪唑、2-十七烷基咪唑、2-甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、2-苯基咪唑、2-苯基-4-甲基咪唑、1-苄基-2-甲基咪唑、1-苄基-2-苯基咪唑、1,2-二甲基咪唑、1-氰基乙基-2-甲基咪唑、1-氰基乙基-2-乙基-4-甲基咪唑、1-氰基乙基-2-十一烷基咪唑、1-氰基乙基-2-苯基咪唑、偏苯三甲酸1-氰基乙基-2-十一烷基咪唑鎢鹽、偏苯三甲酸1-氰基乙基-2-苯基咪唑鎢鹽、2,4-二胺基-6-[2'-甲基咪唑基-(1')]-乙基-均三吡、2,4-二胺基-6-[2'-十一烷基咪唑基-(1')]-乙基-均三吡、2,4-二胺基-6-[2'-乙基-4'-甲基咪唑基-(1')]-乙基-均三吡、2,4-二胺基-6-[2'-甲基咪唑基-(1')]-乙基-均三吡異三聚氰酸加成物、2-苯基咪唑異三聚氰酸加成物、2-甲基咪唑異三聚氰酸加成物、2-苯基-4,5-二羥基甲基咪唑及

2-苯基-4-甲基-5-二羥基甲基咪唑。

進而，作為上述硬化促進劑，可列舉：三苯基膦等膦化合物、二氮雜雙環十一烯(DBU, Diazabicycloundecene)、二氮雜雙環壬烯(DBN, Diazabicyclononene)、DBU之酚鹽、DBN之酚鹽、辛酸鹽、對甲苯磺酸鹽、甲酸鹽、鄰苯二甲酸鹽或苯酚酚醛清漆樹脂鹽等。

上述環氧樹脂、上述硬化劑、上述硬化促進劑及上述表面處理物質之合計100重量%中，上述硬化促進劑之含量之較佳下限為0.01重量%，更佳之下限為0.1重量%，進而更佳之下限為0.2重量%，較佳之上限為10重量%，更佳之上限為5重量%，進而更佳之上限為3重量%。若上述硬化促進劑之含量過少，則存在樹脂組合物之硬化無法充分地進行，而導致硬化體之Tg降低、或者強度下降之情形。若上述硬化促進劑之含量過多，則存在因反應起始點增多，故即便使樹脂組合物硬化亦無法使分子量充分變大、或者環氧樹脂之交聯變得不均勻之情形。又，存在樹脂組合物之保存穩定性下降之情形。

(表面處理物質)

上述樹脂組合物含有利用矽烷偶合劑對無機填充材料實施表面處理之表面處理物質。表面處理物質可僅使用一種，亦可併用兩種以上。

上述無機填充材料之平均粒徑在0.05~1.5 μm 之範圍內。若平均粒徑未達0.05 μm ，則存在表面處理物質變得容易凝聚，而於硬化體上產生粗糙面狀態之不均的情形。因

此，經粗化處理之硬化體與金屬層之接著強度容易下降。又，存在樹脂組合物之黏度變高，樹脂組合物對於通孔(through hole)或導通孔(via hole)等之填充性下降的情形。若平均粒徑超過 $1.5\ \mu\text{m}$ ，則存在經粗化處理之硬化體表面之表面粗糙度變大之傾向。而且，當實施粗化處理時，表面處理物質變得難以脫離。進而，存在為了在經粗化處理之硬化體表面形成金屬層而實施鍍敷處理時，鍍敷液潛入至未脫離之表面處理物質與樹脂成分之空隙中的情形。因此，形成於硬化體表面之金屬層有可能會產生不良狀況。

上述無機填充材料之平均粒徑較好的是在 $0.2\sim 1.5\ \mu\text{m}$ 之範圍內。於平均粒徑在上述範圍內之情形時，可於經粗化處理之硬化體表面形成更微細之粗糙面。

作為上述無機填充材料之具體例，例如可列舉：氮化鋁、氧化鋁、氮化硼、氧化鈦、雲母、雲母粉、黏土、滑石、二氧化矽或氮化矽等。作為上述二氧化矽，可列舉熔融二氧化矽或結晶二氧化矽等。

上述無機填充材料之最大粒徑較好的是 $10\ \mu\text{m}$ 以下。若該最大粒徑超過 $10\ \mu\text{m}$ ，則於硬化體表面形成圖案狀之金屬層時，存在基於一個表面處理物質脫離而形成之粗糙面(凹部)接近相鄰接之兩方之金屬層的情形。因此，佈線間之電特性產生偏差，成為產生故障或可靠性下降之原因。

上述無機填充材料較好的是二氧化矽。二氧化矽在工業上可容易地獲得，且較為廉價。藉由使用二氧化矽，可降低硬化體之線膨脹係數，且可提高散熱性。二氧化矽較好

的是熔融二氧化矽。

作為上述平均粒徑，可採用達到50%之中位直徑(d_{50})之值。上述平均粒徑可使用雷射繞射散射方式之粒度分布測定裝置來測定。

上述無機填充材料之比表面積較好的是在 $10\sim70\text{ m}^2/\text{g}$ 之範圍內。若上述比表面積未達 $10\text{ m}^2/\text{g}$ ，則經粗化處理之硬化體與金屬層之接著強度容易下降。並且粗化液難以滲透至表面處理物質與樹脂成分之界面，若實施粗化處理至表面處理物質脫離之程度，則存在硬化體表面之表面粗糙度變大之傾向。若比表面積超過 $70\text{ m}^2/\text{g}$ ，則存在經粗化處理之硬化體表面之表面粗糙度變大之傾向。進而，表面處理物質變得容易凝集，而容易在硬化體上產生不均。

上述無機填充材料係利用矽烷偶合劑來實施表面處理。上述矽烷偶合劑含有可與上述環氧樹脂或上述硬化劑反應之官能基。因此，將樹脂組合物硬化時，表面處理物質與上述環氧樹脂或上述硬化劑產生反應，使得於預硬化體中表面處理物質與樹脂成分適度地密著。因此，藉由對上述預硬化體之表面實施粗化處理，可使經粗化處理之硬化體表面之表面粗糙度減小。進而，可提高硬化體與金屬層之接著強度。

上述矽烷偶合劑之上述官能基為環氧基、咪唑基或胺基。由於矽烷偶合劑含有此種官能基，因此可使經粗化處理之硬化體表面之表面粗糙度減小。進而，可進一步提高硬化體與金屬層之接著強度。

於本發明中所使用之上述表面處理物質中，對上述無機填充材料100重量份係利用矽烷偶合劑0.5~3.5重量份來實施表面處理。若矽烷偶合劑之量過少，則存在樹脂組合物中之表面處理物質容易凝集，而導致硬化體表面之表面粗糙度變大之傾向。若上述矽烷偶合劑之量過多，則硬化容易進行而而導致保存穩定性變差。而且，硬化體表面之表面粗糙度易於變大。對上述無機填充材料100重量份實施表面處理之矽烷偶合劑之量的較佳下限為1.0重量份，較佳上限為3.0重量份，更佳之上限為2.5重量份。

上述環氧樹脂、上述硬化劑、上述硬化促進劑及上述表面處理物質之合計100重量%中，上述表面處理物質之含量為5~80重量%之範圍內。若上述表面處理物質之含量過少，則存在經粗化處理之硬化體表面之表面粗糙度變大之傾向。若上述表面處理物質之含量過多，則存在經粗化處理之硬化體表面之表面粗糙度變大之傾向。進而，由樹脂組合物所形成之樹脂薄膜易於變脆，故而有時無法充分地確保樹脂薄膜之操作性。上述環氧樹脂、上述硬化劑、上述硬化促進劑及上述表面處理物質之合計100重量%中，上述表面處理物質之含量之較佳下限為10重量%，更佳之下限為15重量%，較佳之上限為50重量%，更佳之上限為40重量%。若上述表面處理物質之含量過少，則硬化體與金屬層之接著強度容易下降。若上述表面處理物質之含量過多，則經粗化處理之硬化體表面之表面粗糙度容易惡化。

(可添加之其他成分)

上述樹脂組合物較好的是含有咪唑矽烷化合物。藉由使用咪唑矽烷化合物，可使經粗化處理之硬化體表面之表面粗糙度進一步減小。

上述咪唑矽烷化合物較好的是，相對於上述環氧樹脂及上述硬化劑之合計100重量份，係於0.01~3重量份之範圍內而含有。若上述咪唑矽烷化合物之含量為上述範圍內，則可使經粗化處理之硬化體表面之表面粗糙度進一步減小，並可進一步提高硬化體與金屬層之粗化接著強度。上述咪唑矽烷化合物之含量的更佳之下限為0.03重量份，更佳之上限為2重量份，進而更佳之上限為1重量份。於相對於上述環氧樹脂100重量份，上述硬化劑之含量超過30重量份之情形時，特別好的是相對於上述環氧樹脂及上述硬化劑之合計100重量份，於0.01~2重量份之範圍內含有上述咪唑矽烷化合物。

上述樹脂組合物亦可含有溶劑。作為該溶劑，可適宜地選擇使用樹脂成分之溶解性良好之溶劑。上述溶劑可僅使用一種，亦可併用兩種以上。

作為上述溶劑，可列舉：丙酮、甲基乙基酮、甲苯、二甲苯、正己烷、甲醇、乙醇、甲基溶纖劑、乙基溶纖劑、丁基溶纖劑、甲氧基丙醇、環己酮、N-甲基吡咯啉酮、二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺、丙二醇單甲醚、丙二醇單甲醚乙酸酯、或乙二醇單甲醚乙酸酯等。上述溶劑中，較好的是二甲基甲醯胺、甲基乙基酮、環己酮、己烷或丙二醇

單甲醚。藉由使用該等較佳之溶劑，可使樹脂成分更加容易地溶解於溶劑中。

上述溶劑之調配量例如係以如下方式適宜選擇，即使得當將樹脂組合物塗佈於基材薄膜上來形成樹脂薄膜時，可將樹脂組合物塗佈成均勻之厚度。相對於包含上述環氧樹脂、上述硬化劑、上述硬化促進劑及上述表面處理物質之樹脂組合物中的除溶劑以外之成分之合計100重量份，上述溶劑之含量之較佳下限為30重量份，更佳之下限為40重量份，進而更佳之下限為50重量份，較佳之上限為200重量份，更佳之上限為150重量份，進而更佳之上限為70重量份，特佳之上限為60重量份。若上述溶劑之含量過少，則存在樹脂組合物之流動性過低，而無法將樹脂組合物塗佈成均勻之厚度的情形。若上述溶劑之含量過多，則存在樹脂組合物之流動性過高，塗佈樹脂組合物時會過度潤濕擴散之情形。

上述樹脂組合物除上述環氧樹脂以外，亦可視需要含有可與該環氧樹脂共聚合之樹脂。

上述可共聚合之樹脂並無特別限定。作為上述可共聚合之樹脂，例如可列舉：苯氧樹脂、熱硬化型改質聚苯醚樹脂或苯并呋喃樹脂等。上述可共聚合之樹脂可僅使用一種，亦可併用兩種以上。

作為上述熱硬化型改質聚苯醚樹脂之具體例，可列舉：利用環氧基、異氰酸酯基或胺基等官能基將聚苯醚樹脂改質而得之樹脂等。上述熱硬化型改質聚苯醚樹脂可僅使用

一種，亦可併用兩種以上。

作為利用環氧基將聚苯醚樹脂改質而得之硬化型改質聚苯醚樹脂的市售品，例如可列舉三菱瓦斯化學(Mitsubishi Gas Chemical)公司製造之商品名「OPE-2Gly」等。

上述苯并噁 吡樹脂並無特別限定。作為上述苯并噁 吡樹脂之具體例，可列舉：甲基、乙基、苯基、聯苯基或環己基等含有芳基骨架之取代基鍵結於噁 吡環之氮上而成之樹脂，或者亞甲基、伸乙基、伸苯基、伸聯苯基、伸萘基或伸環己基等含有伸芳基骨架之取代基鍵結於兩個噁 吡環之氮間而成之樹脂等。上述苯并噁 吡樹脂可僅使用一種，亦可併用兩種以上。藉由苯并噁 吡樹脂與環氧樹脂之反應，可提高硬化體之耐熱性、或者可降低吸水性及線膨脹係數。

再者，苯并噁 吡單體或低聚物、或者苯并噁 吡單體或低聚物藉由噁 吡環之開環聚合而高分子量化之樹脂係包含於上述苯并噁 吡樹脂中。

上述樹脂組合物中例如亦可進一步添加穩定劑、紫外線吸收劑、潤滑劑、顏料、阻燃劑、抗氧化劑或塑化劑等之添加劑。

為了提高樹脂成分之相容性、樹脂組合物之穩定性、或者使用樹脂組合物時之作業性，亦可於樹脂組合物中適宜添加調平劑、非反應性稀釋劑、反應性稀釋劑、觸變性賦予劑或增稠劑等。

亦可視需要於樹脂組合物中添加偶合劑。

作為上述偶合劑，可列舉：矽烷偶合劑、鈦酸酯偶合劑或鋁偶合劑等。其中，較好的是矽烷偶合劑。作為上述矽烷偶合劑，可列舉：含有胺基之矽烷化合物、含有巰基之矽烷化合物、含有異氰酸酯基之矽烷化合物、含有酸酐基之矽烷化合物、或含有異三聚氰酸基之矽烷化合物等。上述矽烷偶合劑較好的是選自由含有胺基之矽烷化合物、含有巰基之矽烷化合物、含有異氰酸酯基之矽烷化合物、含有酸酐基之矽烷化合物及含有異三聚氰酸基之矽烷化合物所組成群中的至少一種。

亦可於樹脂組合物中添加高分子樹脂。作為該高分子樹脂，可列舉苯氧樹脂、聚矽樹脂或聚苯醚樹脂等。

(樹脂組合物)

上述樹脂組合物之製造方法並無特別限定。作為該樹脂組合物之製造方法，例如可列舉下述方法等：將上述環氧樹脂、上述硬化劑、上述硬化促進劑、上述表面處理物質、以及視需要而調配之其他成分添加於溶劑中後加以乾燥，並去除溶劑。

上述樹脂組合物例如可較好地用於：形成多層基板之芯層或增層等之基板用材料、接著片材、積層板、附有樹脂之銅箔、銅箔積層板、TAB(Tape Automated Bonding，捲帶自動接合)用膠帶、印刷基板、預浸體或清漆等。

藉由使用上述樹脂組合物，可於經粗化處理之硬化體表面形成微細之孔。因此，可於硬化體表面形成微細之佈線，且可使該佈線中之信號傳輸速度加快。因此，上述樹

脂組合物可較好地用於附有樹脂之銅箔、銅箔積層板、印刷基板、預浸體、接著片材或TAB用膠帶等要求絕緣性之用途。

上述樹脂組合物可更好地應用於利用在硬化體之表面形成導電性鍍敷層後再形成電路之加成法、以及半加成法等將硬化體與導電性鍍敷層積層複數層之增層基板等。於此情形時，可提高導電性鍍敷層與硬化體之接合可靠性。又，由於形成於經粗化處理之硬化體表面的由表面處理物質脫離而成之孔較小，因此可提高圖案間之絕緣可靠性。進而，由於表面處理物質脫離而成之孔之深度較淺，因此可提高層間及佈線間之絕緣可靠性。藉此，可形成可靠性較高之微細之佈線。

上述樹脂組合物亦可用於密封用材料或阻焊劑等。又，由於可提高形成於硬化體表面之佈線之高速信號傳輸性能，因此亦可將上述樹脂組合物用於內藏有要求高頻特性之被動零件或主動零件的零件內藏基板等。

亦可將上述樹脂組合物含浸於多孔質基材中，製成預浸體而加以使用。

上述多孔質基材只要可含浸上述樹脂組合物則並無特別限定。作為上述多孔質基材，可列舉有機纖維或玻璃纖維等。作為上述有機纖維，可列舉：碳纖維、聚醯胺纖維、芳族聚醯胺纖維或聚酯纖維等。又，作為多孔質基材之形態，可列舉：平紋織物或斜紋織物等織物之形態、或者不織布之形態等。上述多孔質基材較好的是玻璃纖維不織

布。

(樹脂薄膜及積層薄膜)

圖1中以局部切缺正視剖面圖來表示用以獲得本發明之一實施形態之積層體的積層薄膜。

如圖1所示，積層薄膜1包含基材薄膜2、與積層於該基材薄膜2之上表面2a之樹脂薄膜3。樹脂薄膜3係由上述樹脂組合物所形成。

作為基材薄膜2，可列舉：樹脂塗佈紙、聚酯薄膜、聚對苯二甲酸乙二酯(PET，polyethylene terephthalate)薄膜、聚丙烯(PP，polypropylene)薄膜或銅箔等金屬箔等。

基材薄膜2之彈性模數較好的是較高之彈性模數，其理由在於：將樹脂薄膜3層壓於基板上，剝離基材薄膜2後使樹脂薄膜3硬化時可提高硬化體表面之平坦性。作為彈性模數較高之基材，可列舉銅箔等。

基材薄膜2之上表面2a與樹脂薄膜3之下表面接觸。因此，基材薄膜2之上表面2a之表面粗糙度會對經粗化處理之硬化體表面之表面粗糙度產生影響。故而，較好的是基材薄膜2之上表面2a之表面粗糙度較小。因此，作為基材薄膜2，可較好地使用PET薄膜等之塑膠薄膜。又，作為基材薄膜2，亦可較好地使用表面粗糙度相對較小之銅箔。

為了提高脫模性，亦可對基材薄膜2實施脫模處理。作為對基材薄膜2實施脫模處理之方法，可列舉：使基材中含有矽化合物、氟化合物或界面活性劑等之方法；對基材表面賦予凹凸之方法；以及將矽化合物、氟化合物或界面

活性劑等具有脫模性之物質塗佈於基材表面之方法等。作為對基材表面賦予凹凸之方法，可列舉於基材表面實施壓花加工等之方法等。

亦可於基材薄膜2中添加穩定劑、紫外線吸收劑、潤滑劑、顏料、抗氧化劑、調平劑或塑化劑等之添加劑。

基材薄膜2之厚度並無特別限定。基材薄膜2之厚度較好的是在10~200 μm 之範圍內。若基材薄膜2之厚度較薄，則容易因張力而延伸，故變得容易產生皺褶、或者容易引起樹脂薄膜3產生尺寸變化。因此，基材薄膜2之厚度更好的是20 μm 以上。

樹脂薄膜3較好的的是不包含溶劑、或者以5重量%以下之含量而包含溶劑。若溶劑之含量超過5重量%，則存在基材薄膜2與樹脂薄膜3之接著力增強，而變得難以將樹脂薄膜3自基材薄膜2上剝離之情形。溶劑之含量越少，則樹脂薄膜3在層壓後越容易獲得平坦性。但是，存在溶劑之含量越少，則樹脂薄膜變得越硬，樹脂薄膜之操作性越下降之虞。樹脂薄膜3更好的是於0.1~3重量%之範圍內包含溶劑。再者，藉由使包含溶劑之樹脂組合物乾燥，可將一部分或全部溶劑去除，因此可獲得不包含溶劑、或者以5重量%以下之含量而包含溶劑之樹脂薄膜3。

樹脂薄膜3之厚度較好的的是在10~200 μm 之範圍內。樹脂薄膜3之厚度在上述範圍內時，可較好地使用樹脂薄膜3來形成印刷佈線板等之絕緣層。

積層薄膜1例如可以如下方式製造。

將上述樹脂組合物塗佈於基材薄膜2之上面2a。繼而，視需要於80~150℃左右下，對塗佈於基材薄膜2之上面2a之樹脂組合物進行乾燥，去除一部分或全部溶劑。藉此，可於基材薄膜2之上面2a形成樹脂薄膜3。上述乾燥溫度為100℃左右。上述乾燥時間為30秒~10分鐘左右。有時樹脂組合物會藉由該乾燥處理而進行硬化，使樹脂薄膜3達到半硬化狀態。

又，亦可使用上述樹脂組合物形成不具有基材之樹脂薄膜。

作為樹脂薄膜3之其他製造方法，可列舉擠出成形法、或擠出成形法以外之先前公知之薄膜成形法等。

於上述擠出成形法中，將上述環氧樹脂、上述硬化劑、上述硬化促進劑、上述表面處理物質及視需要而調配之材料在擠出機中熔融混練後擠出，且使用T字模或圓模等將其成形為薄膜狀。藉此，可獲得樹脂薄膜。

(硬化體及積層體)

積層薄膜1例如可用於形成單層或多層之印刷佈線板之絕緣層等。

圖2中以正視剖面圖且以示意方式表示作為本發明之一實施形態之積層體的多層印刷佈線板。

圖2所示之印刷多層印刷佈線板11中，於基板12之上面12a積層有複數層之硬化體層3A。硬化體層3A係絕緣層。如後文中所述，硬化體層3A係藉由對將樹脂薄膜3加熱，使其預硬化而獲得之預硬化體層實施粗化處理而形成。

於除最上層之硬化體層3A以外的硬化體層3A之上面3a，在一部分區域形成有金屬層13。於硬化體層3A之各層間配置有金屬層13。下方之金屬層13與上方之金屬層13係藉由未圖示之導通孔連接及通孔連接中之至少一方而連接。

製造印刷佈線多層基板11時，如圖3(a)所示，首先使樹脂薄膜3與基板12之上面12a相對向，並進行層壓。又，對積層於基板12之上面12a之樹脂薄膜3加壓。

用於上述層壓之層合機或加壓機並無特別限定。作為層合機或加壓機，可列舉：名機製作所公司製造之真空加壓式層合機、北川精機公司製造之真空加壓機、或者Mikado Technos公司製造之快速式真空加壓機等。

上述層壓之溫度較好的是在70~130℃之範圍內。若上述溫度過低，則樹脂薄膜3與基板12之上面12a之密著性下降，容易產生脫層(delamination)。又，若上述溫度過低，則樹脂薄膜3之上面3a之平坦性下降，或者樹脂薄膜之嵌入變得不充分，而會於圖案間產生間隙等。若上述溫度過高，則存在樹脂薄膜3之厚度減小，或者樹脂薄膜3之上面3a之平坦性下降的情形。又，若上述溫度過高，則樹脂薄膜3容易進行硬化反應。因此，存在當積層樹脂薄膜3之基板等之表面具有凹凸時，樹脂薄膜3對於該凹凸之填充性下降之情形。上述層壓之溫度之較佳下限為80℃，較佳之上限為120℃，更佳之上限為100℃。

上述層壓之壓力較好的是在0.1~2.0 MPa之範圍內。若

上述層壓之壓力過低，則樹脂薄膜3與基板12之上面12a之密著性下降，而容易產生脫層。又，若上述壓力過低，則存在無法使樹脂薄膜3之上面3a足夠平坦，或者當積層樹脂薄膜3之表面具有凹凸時，樹脂薄膜3對於該凹凸之填充性下降之虞。若上述壓力過高，則存在樹脂薄膜產生膜減少之情形。又，若上述壓力過高，則當積層樹脂薄膜3之表面具有凹凸時，樹脂薄膜3所承受之壓力容易因該凹凸而局部大幅不同。因此，存在樹脂薄膜3易於產生厚度不均，而無法使樹脂薄膜3之上面3a足夠平坦之情形。上述壓力之較佳之下限為0.3 MPa，較佳之上限為1.0 MPa，更佳之上限為0.8 MPa。

對於上述加壓之時間並無特別限定。上述加壓之時間較好的是在6秒~6小時之範圍內，其原因在於可提高作業效率。進而，當積層樹脂薄膜3之表面具有凹凸時，可使樹脂薄膜3充分地填充於該凹凸中，且可確保樹脂薄膜3之上面3a之平坦性。

於基板12之上面12a積層樹脂薄膜3後，進行固化步驟(加熱步驟)。

於固化步驟中，對樹脂薄膜3加熱而使其預硬化。加熱可使用烘箱等。樹脂薄膜3經加熱後，於基板12之上面12a形成樹脂薄膜3硬化之預硬化體層。

固化步驟中之加熱溫度在100~200℃之範圍內。若上述加熱溫度過低，則存在樹脂薄膜3無法充分硬化之情形。又，若上述加熱溫度過低，則存在經粗化處理之硬化體層

表面之表面粗糙度變大，或者硬化體層與金屬層之接著強度下降之情形。若上述加熱溫度過高，則樹脂薄膜3容易產生熱收縮。因此，存在無法充分地確保預硬化體層之上面之平坦性的情形。又，若上述加熱溫度過高，則樹脂組合物容易急速地進行硬化反應。因此，硬化度容易局部不同，容易形成較粗糙之部分與較細密之部分。其結果，存在經粗化處理之硬化體層表面之表面粗糙度變大之傾向。上述加熱溫度之較佳之下限為130℃，較佳之上限為200℃。若上述加熱溫度過高，則存在難以實施後述之粗化處理之虞。

固化步驟中之加熱時間較好的是在3~120分鐘之範圍內。若上述加熱時間過短，則存在樹脂薄膜3無法充分地硬化之情形。若上述加熱時間過長，則存在難以實施後述之粗化處理之虞。

於上述加熱時，可使用階段性地升溫之分步固化法等。

於固化步驟之後，對預硬化體層之表面實施膨潤處理及粗化處理。又，亦可不對預硬化體層實施膨潤處理，而僅實施粗化處理。但是較好的是對預硬化體層實施膨潤處理之後實施粗化處理。

對預硬化體層實施膨潤處理之方法並無特別限定。膨潤處理可藉由先前公知之方法來進行。例如可列舉下述方法等：藉由包含乙二醇、二甲基甲醯胺、二甲亞砷、N-甲基-2-吡咯啉酮、吡啶、硫酸或磺酸等作為主成分之水溶液或有機溶劑分散液對預硬化體層實施處理。其中，較好的

是於包含乙二醇之水溶液中對預硬化體層實施處理之方法。膨潤處理之溫度較好的是在 $50\sim 80^{\circ}\text{C}$ 之範圍內。膨潤溫度之更佳之下限為 60°C 。若膨潤處理之溫度過低，則存在粗化處理後硬化體層與金屬層之接著強度下降之情形。若膨潤處理之溫度過高，則存在經粗化處理之硬化體層表面之表面粗糙度變大之傾向。

上述膨潤處理之時間較好的是 $1\sim 40$ 分鐘，更好的是 $5\sim 30$ 分鐘，進而更好的是 $5\sim 20$ 分鐘。若膨潤處理之時間過短，則存在經粗化處理之硬化體層與金屬層之接著強度下降之情形。若膨潤處理之時間過長，則存在經粗化處理之硬化體層表面之表面粗糙度變大之傾向。

對預硬化體層實施粗化處理之方法並無特別限定。粗化處理可藉由先前公知之方法來進行。例如可列舉下述方法：藉由包含錳化合物、鉻化合物或過硫酸化合物等作為主成分之化學氧化劑的水溶液或有機溶劑分散液等粗化處理液，來對預硬化體層實施處理。

作為上述錳化合物，可列舉過錳酸鉀或過錳酸鈉等。作為上述鉻化合物，可列舉重鉻酸鉀或無水鉻酸鉀等。作為上述過硫酸化合物，可列舉過硫酸鈉、過硫酸鉀或過硫酸銨等。

上述粗化處理之溫度在 $55\sim 80^{\circ}\text{C}$ 之範圍內。粗化處理之溫度之較佳下限為 60°C 。若粗化處理之溫度過低，則存在經粗化處理之硬化體層與金屬層之接著強度下降之情形。若粗化處理之溫度過高，則存在經粗化處理之硬化體層表

面之表面粗糙度變大、或者硬化體層與金屬層之接著強度下降之情形。

上述粗化處理之時間較好的是1~30分鐘，更好的是5~30分鐘。若粗化處理之時間過短，則存在經粗化處理之硬化體層與金屬層之接著強度下降之情形。若粗化處理之時間過長，則存在經粗化處理之硬化體層表面之表面粗糙度變大之傾向。進而，存在硬化體層與金屬層之接著強度下降之傾向。

粗化處理可僅進行一次，亦可進行複數次。若粗化處理之次數較多，則粗化效果亦較大。但是，若粗化處理之次數超過3次，則有時粗化效果達到飽和，或者硬化體表面之樹脂成分被過度削去，而難以於硬化體層之表面形成上述表面處理物質脫離之形狀的孔。

作為上述粗化處理液，可較好地使用30~90 g/L之過錳酸溶液、30~90 g/L之過錳酸鹽溶液、或者30~90 g/L之氫氧化鈉溶液。較好的是將預硬化體層浸漬於該等粗化處理液中並搖動。

藉此，如圖3(b)所示，可於基板12之上面12a形成經粗化處理之硬化體層3A。

如將圖3(b)所示之硬化體層3A於圖4中放大表示般，於經粗化處理之硬化體層3A之上面3a，形成有複數個因上述表面處理物質脫離而形成之孔3b。

上述樹脂組合物含有對上述無機填充材料利用上述特定量之矽烷偶合劑實施表面處理之表面處理物質。因此，樹

脂組合物中之表面處理物質之分散性優異。因此，於硬化體層3A之上表面3a，不容易形成因表面處理物質之凝集物脫離而形成的較大之孔。藉此，硬化體層3A之強度不易局部下降，從而可提高硬化體層3A與金屬層之接著強度。又，為了降低硬化體層3A之線膨脹係數，可於樹脂組合物中調配較多的表面處理物質。即使調配較多的表面處理物質，亦可於硬化體層3A之表面形成複數個微細之孔3b。孔3b亦可為幾個左右、例如2~10個左右之表面處理物質成塊脫離之孔。

又，於藉由表面處理物質脫離而形成之孔3b附近，圖4中附以箭頭X而表示之部分之樹脂成分不容易被過多地削去。因此，可提高硬化體層3A之強度。

以上述方式而獲得的經粗化處理之硬化體層3A(硬化體)之表面的算術平均粗糙度Ra較好的是300 nm以下，且十點平均粗糙度Rz較好的是3.0 μm 以下。硬化體層3A之表面之算術平均粗糙度Ra更好的是200 nm以下，進而更好的是150 nm以下。硬化體層3A之表面之十點平均粗糙度Rz更好的是2 μm 以下，進而更好的是1.5 μm 以下。若上述算術平均粗糙度Ra過大、或上述十點平均粗糙度Rz過大，則存在無法使形成於硬化體層3A之表面之金屬佈線中的電訊號之傳輸速度高速化的情形。算術平均粗糙度Ra及十點平均粗糙度Rz可藉由依據JIS B0601-1994之測定法而求得。

於粗化處理之後，如圖3(c)所示，於上述經粗化處理之硬化體層3A之上表面3a形成金屬層13。形成金屬層13之方法

並無特別限定。可藉由於硬化體層3A之上面3a進行非電解鍍敷、或者於進行非電解鍍敷後進而進行電解鍍敷來形成金屬層13。亦可於進行非電解鍍敷之前，藉由對硬化體層3A之上面3a實施電漿處理或化學品處理，而於上面3a形成微細之凹凸。

作為上述鍍敷材料，例如可列舉：金、銀、銅、銻、鈹、鎳或錫等。亦可使用該等之兩種以上之合金。亦可使用兩種以上之鍍敷材料形成複數層之金屬層。

硬化體層3A與金屬層13之接著強度(粗化接著強度)較好的是4.9 N/cm以上。

如將圖3(c)所示的於上面3a形成有金屬層13之硬化體層3A於圖5中放大表示般，金屬層13到達至經粗化處理之硬化體層3A之上面3a上所形成的微細之孔3b內。因此，可藉由物理的固著效應而提高硬化體層3A與金屬層13之接著強度。又，由於在因表面處理物質脫離而形成之孔3b之附近，樹脂成分並未被過多地削去，因此可提高硬化體層3A與金屬層13之接著強度。

上述無機填充材料之平均粒徑越小，則越可於硬化體層3A之表面形成微細之凹凸。由於係使用藉由矽烷偶合劑對平均粒徑為1.5 μm 以下之無機填充材料實施表面處理之表面處理物質，因此可使孔3b較小，故而可於硬化體層3A之表面形成微細之凹凸。因此，可使表示電路佈線之微細程度之L/S較小。

如圖3(d)所示，於在上面3a形成有金屬層13之硬化體層

3A的上面3a積層其他樹脂薄膜3，然後反覆進行上述各步驟，藉此可獲得圖2所示之多層印刷佈線板11。

以下，藉由列舉實施例及比較例對本發明進行具體說明。本發明並不限定於以下之實施例。

於實施例及比較例中係使用以下所示之材料。

[環氧樹脂]

雙酚A型環氧樹脂(1)(商品名「Epikote 828」，環氧當量為189，25℃下之黏度為12~15 Pa·s，JER公司製造)

[硬化劑]

聯苯型酚硬化劑(1)(商品名「MEH7851-4H」，OH當量為243，軟化點為130℃，明和化成公司製造)

萘酚硬化劑(2)(商品名「SN485」，OH當量為213，軟化點為86℃，東都化成公司製造)

活性酯硬化劑(活性酯化合物，DIC公司製造，商品名「EPICLON EXB9460S-65T」，固形物65%之甲苯溶液)

[硬化促進劑]

促進劑(1)(商品名「2PZ-CN」，1-氰基乙基-2-苯基咪唑，四國化成公司製造)

[表面處理物質]

二氧化矽50重量% DMF分散液(1)：包含對平均粒徑為0.3 μm 且比表面積為18 m^2/g 之二氧化矽粒子100重量份利用胺基矽烷偶合劑(商品名「KBE-903」，信越化學工業公司製造)1.0重量份實施表面處理之表面處理物質50重量%、與DMF(N,N-dimethylformamide，N,N-二甲基甲醯

胺)50重量%的分散液。

二氧化矽 50重量% DMF分散液(2)：包含對平均粒徑為 $0.3\ \mu\text{m}$ 且比表面積為 $18\ \text{m}^2/\text{g}$ 之二氧化矽粒子100重量份利用胺基矽烷偶合劑(商品名「KBE-903」，信越化學工業公司製造)2.5重量份實施表面處理之表面處理物質50重量%、與DMF 50重量%的分散液。

二氧化矽 50重量% DMF分散液(3)：包含對平均粒徑為 $1.5\ \mu\text{m}$ 且比表面積為 $3\ \text{m}^2/\text{g}$ 之二氧化矽粒子100重量份利用胺基矽烷偶合劑(商品名「KBE-903」，信越化學工業公司製造)1.0重量份實施表面處理之表面處理物質50重量%、與DMF 50重量%的分散液。

二氧化矽 50重量% DMF分散液(4)：包含對平均粒徑為 $0.3\ \mu\text{m}$ 且比表面積為 $18\ \text{m}^2/\text{g}$ 之二氧化矽粒子100重量份利用環氧矽烷偶合劑(商品名「KBE-403」，信越化學工業公司製造)1.0重量份實施表面處理之表面處理物質50重量%、與DMF 50重量%的分散液。

二氧化矽 50重量% DMF分散液(5)：包含對平均粒徑為 $0.3\ \mu\text{m}$ 且比表面積為 $18\ \text{m}^2/\text{g}$ 之二氧化矽粒子100重量份利用咪唑矽烷偶合劑(商品名「IM-1000」，日礦金屬公司製造)1.0重量份實施表面處理之表面處理物質50重量%、與DMF 50重量%的分散液。

二氧化矽 50重量% DMF分散液(6)：包含對平均粒徑為 $0.3\ \mu\text{m}$ 且比表面積為 $18\ \text{m}^2/\text{g}$ 之二氧化矽粒子100重量份利用胺基矽烷偶合劑(商品名「KBE-903」，信越化學工業公

司製造)4.0重量份實施表面處理之表面處理物質50重量%、與DMF 50重量%的分散液。

二氧化矽50重量% DMF分散液(7)：包含對平均粒徑為0.01 μm 且比表面積為150 m^2/g 之二氧化矽粒子100重量份利用胺基矽烷偶合劑(商品名「KBE-903」，信越化學工業公司製造)1.0重量份實施表面處理之表面處理物質50重量%、與DMF 50重量%的分散液。

二氧化矽50重量% DMF分散液(8)：包含對平均粒徑為4.5 μm 且比表面積為2 m^2/g 之二氧化矽粒子100重量份利用胺基矽烷偶合劑(商品名「KBE-903」，信越化學工業公司製造)1.0重量份實施表面處理之表面處理物質50重量%、與DMF 50重量%的分散液。

[溶劑]

DMF：N,N-二甲基甲醯胺(特級試劑，和光純藥工業公司製造)

(咪唑矽烷化合物)

咪唑矽烷(日礦金屬公司製造，商品名「IM-1000」)

(實施例1)

(1)樹脂組合物之製備

將雙酚A型環氧樹脂(1)19.71 g、促進劑(1)0.45 g、以及二氧化矽50重量%DMF分散液(1)39.00 g添加於N,N-二甲基甲醯胺15.50 g中充分地混合，並於常溫下攪拌直至成為均勻之溶液為止。

繼而，進而添加聯苯型酚硬化劑(1)25.34 g，於常溫下

攪拌直至成為均勻之溶液為止，藉此製備樹脂組合物。

(2)積層薄膜之製作

使用敷料器，將所獲得之樹脂組合物以使乾燥後之厚度達到40 μm 之方式而塗佈於經脫模處理之PET薄膜上。繼而，於100°C之吉爾老化恆溫箱(Geer oven)內乾燥1分鐘，藉此於PET薄膜上形成半硬化之B階段狀態之樹脂薄膜。藉此，製作於PET薄膜上積層有樹脂薄膜之積層薄膜。

(3)印刷佈線板之製作

使用所獲得之積層薄膜，以如下方式製作印刷佈線板。

準備上面形成有間隔為75 μm 之銅圖案(一個銅圖案：縱40 μm ×橫40 μm ×厚1 cm)之基板。使用平行平板型之真空加壓式層合機(名機製作所)，以使B階段狀態之樹脂薄膜為基板側之方式將積層薄膜載置於基板上，然後於層壓溫度為100°C及層壓壓力為0.6 MPa之條件下加熱加壓1分鐘而進行層壓。其後將PET薄膜剝離、去除。

將層壓有B階段狀態之樹脂薄膜之基板，以使基板之主面位於與鉛直方向平行之平面內之方式而放置於吉爾老化恆溫箱內。其後，於150°C之固化溫度下加熱1小時使B階段狀態之樹脂薄膜硬化，而於基板上形成預硬化體層，獲得積層樣品。

繼而，對積層樣品之預硬化體層實施下述(a)膨潤處理後，實施下述(b)過錳酸鹽處理即粗化處理，藉此形成硬化體層，進而對硬化體層實施下述(c)鍍銅處理。

(a)膨潤處理：

將上述積層樣品放入至 70℃ 之膨潤液 (Swelling Dip Securiganth P, Atotech Japan 公司製造) 中，於 70℃ 之膨潤溫度下搖動 15 分鐘。其後，使用純水進行清洗。

(b) 過錳酸鹽處理：

將上述積層樣品放入至 70℃ 之過錳酸鉀 (Concentrate Compact CP, Atotech Japan 公司製造) 粗化水溶液中，於 70℃ 之粗化溫度下搖動 15 分鐘，從而於基板上形成經粗化處理之硬化體層。使用 25℃ 之清洗液 (Reduction Securiganth P, Atotech Japan 公司製造) 將所獲得之硬化體層清洗 2 分鐘後，使用純水進一步清洗。

(c) 鍍銅處理：

繼而，以如下順序對形成於基板上之硬化體層進行非電解鍍銅及電解鍍銅處理。

使用 60℃ 之鹼性清潔劑 (Cleaner Securiganth 902) 對上述硬化體層之表面進行 5 分鐘處理，然後進行脫脂清洗。清洗後，使用 25℃ 之預浸液 (Pre-dip Neoganth B) 對上述硬化體層進行 2 分鐘處理。其後，使用 40℃ 之活化劑溶液 (Activator Neoganth 834) 對上述硬化體層進行 5 分鐘處理，然後附上鈦觸媒。繼而，使用 30℃ 之還原液 (Reducer Neoganth WA) 對硬化體進行 5 分鐘處理。

繼而，將上述硬化體層放入至化學銅液 (Basic Printoganth MSK-DK、Copper Printoganth MSK、Stabilizer Printoganth MSK) 中，實施非電解鍍數直至鍍數厚度達到 0.5 μm 左右為止。於非電解鍍數後，為了去除殘

留之氫氣，於120℃之溫度下進行30分鐘退火處理。至非電解鍍敷步驟為止之所有步驟均係利用燒杯刻度將處理液設定為1 L，並一面搖動硬化體一面實施。

繼而，對經非電解鍍敷處理之硬化體層實施電解鍍敷，直至鍍敷厚度達到20 μm為止。作為電鍍銅，係使用硫酸銅(Reducer Cu)，並流通0.6 A/cm²之電流。於鍍銅處理後，於180℃下將硬化體層加熱1小時而使其硬化，獲得形成有鍍銅層之硬化體層。藉此獲得形成為積層體之印刷佈線板。

(實施例2~9、實施例16、實施例17及比較例5~8)

使用實施例1中所獲得之積層薄膜，將層壓溫度、層壓壓力、固化溫度、膨潤溫度或粗化溫度變更為如下述表1、2、4中所示，除此以外，以與實施例1相同之方式製作印刷佈線板。

(實施例10~15、18~24及比較例1~4)

除使所使用之材料及其調配量如下述表2~4中所示般以外，以與實施例1相同之方式製備樹脂組合物。除使用所獲得之樹脂組合物以外，以與實施例1相同之方式製作積層薄膜，並製作印刷佈線板。再者，於樹脂組合物含有咪唑矽烷之情形時，該咪唑矽烷係與硬化劑一同添加。

(評價)

(1)粗化接著強度

於上述形成有鍍銅層之硬化體層的鍍銅層之表面切出10 mm寬之切口。其後，使用拉伸試驗機(商品名「Autograph」，

島津製作所公司製造)，於十字頭速度為5 mm/min之條件下測定鍍銅層與硬化體層之接著強度，將所獲得之測定值作為粗化接著強度。

(2)算術平均粗糙度Ra及十點平均粗糙度Rz

於獲得上述形成有鍍敷層之硬化體層時，準備形成鍍敷層之前的經粗化處理之硬化體層。使用非接觸三維表面形狀測定裝置(型號「WYKO NT1100」，Veeco公司製造)，測定100 μm^2 之測定區域中之硬化體之經粗化處理之表面的算術平均粗糙度Ra及十點平均粗糙度Rz。

結果示於下述表1~4。

[表 1]

		實施例1	實施例2	實施例3	實施例4	實施例5	實施例6	實施例7	實施例8	實施例9
調配成分 (重量份)	環氧樹脂	雙酚A型環氧樹脂(1)	19.71	19.71	19.71	19.71	19.71	19.71	19.71	19.71
	硬化劑	聯苯型酚硬化劑(1)	25.34	25.34	25.34	25.34	25.34	25.34	25.34	25.34
		苯酚硬化劑								
		促進劑(1)	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45
	二氧化矽漿料	二氧化矽50重量%DMF分散液(1)	39.00	39.00	39.00	39.00	39.00	39.00	39.00	39.00
		二氧化矽50重量%DMF分散液(2)								
		二氧化矽50重量%DMF分散液(3)								
		二氧化矽50重量%DMF分散液(4)								
		二氧化矽50重量%DMF分散液(5)								
		二氧化矽50重量%DMF分散液(6)								
		二氧化矽50重量%DMF分散液(7)								
		二氧化矽50重量%DMF分散液(8)								
	溶劑	DMF	15.50	15.50	15.50	15.50	15.50	15.50	15.50	15.50
表面處理物質之含量(重量%)※1			30	30	30	30	30	30	30	30
處理條件	層壓溫度(℃)		100	70	120	100	100	100	100	100
	層壓壓力(MPa)		0.6	0.6	0.6	0.3	0.6	0.6	0.6	0.6
	固化溫度(℃)		150	150	150	150	120	180	150	150
	膨潤溫度(℃)		70	70	70	70	70	70	80	70
	粗化溫度(℃)		70	70	70	70	70	70	70	80
評價	算術平均粗糙度Ra(nm)		100	105	97	98	110	70	170	168
	十點平均粗糙度Rz(μm)		1.00	1.00	1.10	0.93	1.12	0.63	1.70	1.59
	粗化接著強度(N/cm)		5.9	5.8	6.2	5.4	5.8	5.1	6.7	6.8

※1環氧樹脂、硬化劑、硬化促進劑及表面處理物質之合計100重量%中的表面處理物質之含量

[表 2]

		實施例10	實施例11	實施例12	實施例13	實施例14	實施例15	實施例16	實施例17
調配成分 (重量份)	環氧樹脂	雙酚A型環氧樹脂(1)	19.71	19.71	19.71	15.49	21.18	19.71	19.71
	硬化劑	聯苯型酚硬化劑(1)	25.34	25.34	25.34	19.91		25.34	25.34
		苯酚硬化劑					23.87		
		促進劑(1)	0.45	0.45	0.45	0.35	0.45	0.45	0.45
	二氧化矽漿料	二氧化矽50重量%DMF分散液(1)				58.50	39.00	39.00	39.00
		二氧化矽50重量%DMF分散液(2)	39.00						
		二氧化矽50重量%DMF分散液(3)		39.00					
		二氧化矽50重量%DMF分散液(4)			39.00				
		二氧化矽50重量%DMF分散液(5)				39.00			
		二氧化矽50重量%DMF分散液(6)							
		二氧化矽50重量%DMF分散液(7)							
		二氧化矽50重量%DMF分散液(8)							
	溶劑	DMF	15.50	15.50	15.50	5.75	15.50	15.50	15.50
表面處理物質之含量(重量%)※1			30	30	30	45	30	30	30
處理條件	層壓溫度(℃)		100	100	100	100	100	100	100
	層壓壓力(MPa)		0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
	固化溫度(℃)		150	150	150	150	150	150	150
	膨潤溫度(℃)		70	70	70	70	70	50	90
	粗化溫度(℃)		70	70	70	70	70	70	70
評價	表面粗糙度	算術平均粗糙度Ra(nm)	125	180	118	200	130	60	298
		十點平均粗糙度Rz(μm)	1.19	1.90	1.09	2.03	1.28	0.51	2.90
	粗化接著強度(N/cm)		6.4	7.2	6.3	7.4	6.4	3.3	6.0

※1環氧樹脂、硬化劑、硬化促進劑及表面處理物質之合計100重量%中的表面處理物質之含量

[表 3]

		實施例18	實施例19	實施例20	實施例21	實施例22	實施例23	實施例24
環氧樹脂	雙酚A型環氧樹脂(1)	20.41	19.71	19.71	19.71	19.71	19.71	21.18
	聯苯型酚硬化劑(1)		25.34	25.34	25.34	25.34	25.34	
硬化劑	苯酚硬化劑							23.87
	活性酯硬化劑	39.34						
調配成分 (重量份)	促進劑(1)	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45
	二氧化矽50重量%DMF分散液(1)	39.70	39.00					39.00
二氧化矽漿料	二氧化矽50重量%DMF分散液(2)			39.00				
	二氧化矽50重量%DMF分散液(3)				39.00			
	二氧化矽50重量%DMF分散液(4)					39.00		
	二氧化矽50重量%DMF分散液(5)						39.00	
	二氧化矽50重量%DMF分散液(6)							
	二氧化矽50重量%DMF分散液(7)							
	二氧化矽50重量%DMF分散液(8)							
	咪唑矽烷化合物							
溶劑		DMF						
表面處理物質之含量(重量%)※1		30	30	30	30	30	30	30
處理條件	層壓溫度(°C)	100	100	100	100	100	100	100
	層壓壓力(MPa)	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
	固化溫度(°C)	150	150	150	150	150	150	150
	膨潤溫度(°C)	70	70	70	70	70	70	70
	粗化溫度(°C)	70	70	70	70	70	70	70
評價	算術平均粗糙度Ra(nm)	84	76	89	130	82	68	94
	十點平均粗糙度Rz(μm)	0.92	0.86	0.96	1.42	0.90	0.72	1.02
	粗化接著強度(N/cm)	5.6	7.5	7.8	8.8	8.0	7.0	7.9

※1環氧樹脂、硬化促進劑及表面處理物質之合計100重量%中的表面處理物質之含量

[表 4]

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8
調配成分 (重量份)	環氧樹脂	雙酚A型環氧樹脂(1)	16.49	16.49	10.74	19.71	19.71	19.71	19.71
	硬化劑	聯苯型酚硬化劑(1)	21.21	21.21	13.81	25.34	25.34	25.34	25.34
	硬化促進劑	茶酚硬化劑							
		促進劑(1)	0.38	0.38	0.25	0.45	0.45	0.45	0.45
	二氧化矽漿料	二氧化矽50重量%DMF分散液(1)			74.40	39.00	39.00	39.00	39.00
		二氧化矽50重量%DMF分散液(2)							
		二氧化矽50重量%DMF分散液(3)							
		二氧化矽50重量%DMF分散液(4)							
		二氧化矽50重量%DMF分散液(5)							
		二氧化矽50重量%DMF分散液(6)	32.64						
		二氧化矽50重量%DMF分散液(7)		32.64					
		二氧化矽50重量%DMF分散液(8)			32.64				
	溶劑	DMF	29.29	29.29	0.80	15.50	15.50	15.50	15.50
表面處理物質之含量(重量%)※1			30	30	60	30	30	30	30
處理條件	層壓溫度(℃)		100	100	100	100	100	100	100
	層壓壓力(MPa)		0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
	固化溫度(℃)		150	150	150	80	230	150	150
	膨潤溫度(℃)		70	70	70	70	70	70	70
	粗化溫度(℃)		70	70	70	70	70	50	90
評價	表面粗糙度	算術平均粗糙度Ra(nm)	290	60	420	350	50	46	310
		十點平均粗糙度Rz(μm)	3.21	0.39	4.20	3.50	0.34	0.31	2.78
	粗化接著強度(N/cm)		6.0	3.1	5.7	3.5	2.3	3.0	4.2

※1環氧樹脂、硬化劑、硬化促進劑及表面處理物質之合計100重量%中的表面處理物質之含量

【圖式簡單說明】

圖1係表示為了獲得本發明之一實施形態之積層體而使用的積層薄膜之局部切缺正視剖面圖；

圖2係以示意方式表示作為本發明之一實施形態之積層體的多層印刷佈線板之局部切缺正視剖面圖；

圖3(a)~(d)係用以說明製造作為本發明之一實施形態之積層體之多層印刷佈線板的各步驟之局部切缺正視剖面圖；

圖4係將經粗化處理之硬化體層之表面放大且以示意方式表示的局部切缺正視剖面圖；及

圖5係將於經粗化處理之硬化體層之表面形成有金屬層之狀態放大表示的局部切缺正視剖面圖。

【主要元件符號說明】

1	積層薄膜
2	基材薄膜
2a	上面
3	樹脂薄膜
3A	硬化體層
3a	上面
3b	孔
11	多層印刷佈線板
12	基板
12a	上面
13	金屬層

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：98129409

※申請日：98.9.1

※IPC 分類：

B2B 27/38 (2006.01)
B2B 27/38 (2006.01)

G8K 59/62 (2006.01)

G8K 3/0 (2006.01)

G8K 9/6 (2006.01)

G8L 63/0 (2006.01)

B2B 15/42 (2006.01)

H05K 1/3 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

積層體及積層體之製造方法

二、中文發明摘要：

本發明係提供一種積層體，其可減小經粗化處理之硬化體層表面之表面粗糙度，進而可提高硬化體層與金屬層之接著強度。

本發明之積層體11包含硬化體層3A，該硬化體層3A係藉由將樹脂薄膜層壓於基板12上後，於100~200℃下使樹脂薄膜預硬化而形成預硬化體層，且於55~80℃下對該硬化物層之表面實施粗化處理而形成。上述樹脂薄膜係由如下樹脂組合物所形成，該樹脂組合物含有環氧樹脂、酚硬化劑、硬化促進劑、以及對平均粒徑為0.05~1.5 μm之無機填充材料100重量份利用矽烷偶合劑0.5~3.5重量份實施表面處理之表面處理物質。矽烷偶合劑係含有環氧基、咪唑基或胺基。

三、英文發明摘要：

七、申請專利範圍：

1. 一種積層體，其係包含基板、與積層於該基板上之硬化體層者；

上述硬化體層係藉由將樹脂薄膜層壓於基板上後，於100~200℃下使上述樹脂薄膜預硬化而形成預硬化體層，且於55~80℃下對該預硬化體層之表面實施粗化處理而形成；

上述樹脂薄膜係由如下樹脂組合物所形成，該樹脂組合物含有環氧樹脂、硬化劑、硬化促進劑、以及藉由0.5~3.5重量份之矽烷偶合劑對100重量份之平均粒徑為0.05~1.5 μm 之無機填充材料~實施表面處理而獲得之表面處理物質，且上述環氧樹脂、上述硬化劑、上述硬化促進劑及上述表面處理物質之合計量100重量%中，上述表面處理物質之含量為10~80重量%之範圍內；並且，

上述矽烷偶合劑含有可與上述環氧樹脂或上述硬化劑反應之官能基，該官能基為環氧基、咪唑基或胺基。

2. 如請求項1之積層體，其中上述硬化劑係選自由具有聯苯結構之酚化合物、具有萘結構之酚化合物、具有二環戊二烯結構之酚化合物、具有胺基三吡結構之酚化合物、活性酯化合物及氰酸酯樹脂所組成群中之至少一種。
3. 如請求項1之積層體，其中上述樹脂組合物中之咪唑矽烷化合物之含量相對於上述環氧樹脂及上述硬化劑的合計100重量份係為0.01~3重量份之範圍內。
4. 如請求項2之積層體，其中上述樹脂組合物中之咪唑矽

烷化合物之含量相對於上述環氧樹脂及上述硬化劑的合計100重量份係為0.01~3重量份之範圍內。

5. 如請求項1至4中任一項之積層體，其中經粗化處理之上述硬化體層之表面的算術平均粗糙度Ra為300 nm以下，且十點平均粗糙度Rz為3 μ m以下。
6. 如請求項1至4中任一項之積層體，其中在上述預硬化之後、且上述粗化處理之前，於50~80°C下對上述預硬化體層實施膨潤處理。
7. 如請求項5之積層體，其中在上述預硬化之後、且上述粗化處理之前，於50~80°C下對上述預硬化體層實施膨潤處理。
8. 一種積層體之製造方法，該積層體係包含基板、與積層於該基板上之硬化體層者，該積層體之製造方法係包括如下步驟：

將用以形成上述硬化體層之樹脂薄膜層壓於上述基板上；

於100~200°C下使層壓於上述基板上之上述樹脂薄膜預硬化，而形成預硬化體層；以及

於55~80°C下對上述預硬化體層之表面實施粗化處理，形成經粗化處理之硬化體層；並且

作為上述樹脂薄膜，係使用由如下樹脂組合物所形成之樹脂薄膜，該樹脂組合物含有環氧樹脂、硬化劑、硬化促進劑、以及藉由0.5~3.5重量份之矽烷偶合劑對100重量份之平均粒徑為0.05~1.5 μ m之無機填充材料~實施

表面處理而獲得之表面處理物質，且上述環氧樹脂、上述硬化劑、上述硬化促進劑及上述表面處理物質之合計量100重量%中，上述表面處理物質之含量為10~80重量%之範圍內；且

作為上述矽烷偶合劑，係使用含有可與上述環氧樹脂或上述硬化劑反應之官能基，且該官能基為環氧基、咪唑基或胺基之矽烷偶合劑。

9. 如請求項8之積層體之製造方法，其中作為上述硬化劑，係使用選自由具有聯苯結構之酚化合物、具有萘結構之酚化合物、具有二環戊二烯結構之酚化合物、具有胺基三吡結構之酚化合物、活性酯化合物及氰酸酯樹脂所組成群中之至少一種。
10. 如請求項8之積層體之製造方法，其中作為上述樹脂組合物，係使用相對於上述環氧樹脂及上述硬化劑之合計100重量份，咪唑矽烷化合物之含量為0.01~3重量份之範圍內的樹脂組合物。
11. 如請求項9之積層體之製造方法，其中作為上述樹脂組合物，係使用相對於上述環氧樹脂及上述硬化劑之合計100重量份，咪唑矽烷化合物之含量為0.01~3重量份之範圍內的樹脂組合物。
12. 如請求項8至11中任一項之積層體之製造方法，其中上述粗化處理之步驟中之粗化處理時間為5~30分鐘。
13. 如請求項8至11中任一項之積層體之製造方法，其中
在上述預硬化之步驟之後、且上述粗化處理之步驟之

前，進而包括如下步驟：於50~80℃下，對上述預硬化體層之表面實施膨潤處理。

14. 如請求項12之積層體之製造方法，其中

在上述預硬化之步驟之後、且上述粗化處理之步驟之前，進而包括如下步驟：

於50~80℃下，對上述預硬化體層之表面實施膨潤處理。

15. 如請求項13之積層體之製造方法，其中上述膨潤處理之步驟中之膨潤處理時間為5~30分鐘。

16. 如請求項14之積層體之製造方法，其中上述膨潤處理之步驟中之膨潤處理時間為5~30分鐘。

17. 如請求項8至11中任一項之積層體之製造方法，其中上述層壓之步驟中之層壓溫度為70~130℃，且層壓壓力為0.1~2.0 MPa。

18. 如請求項12之積層體之製造方法，其中上述層壓之步驟中之層壓溫度為70~130℃，且層壓壓力為0.1~2.0 MPa。

19. 如請求項13之積層體之製造方法，其中上述層壓之步驟中之層壓溫度為70~130℃，且層壓壓力為0.1~2.0 MPa。

20. 如請求項14之積層體之製造方法，其中上述層壓之步驟中之層壓溫度為70~130℃，且層壓壓力為0.1~2.0 MPa。

21. 如請求項15之積層體之製造方法，其中上述層壓之步驟中之層壓溫度為70~130℃，且層壓壓力為0.1~2.0 MPa。

22. 如請求項16之積層體之製造方法，其中上述層壓之步驟中之層壓溫度為70~130℃，且層壓壓力為0.1~2.0 MPa。

八、圖式：

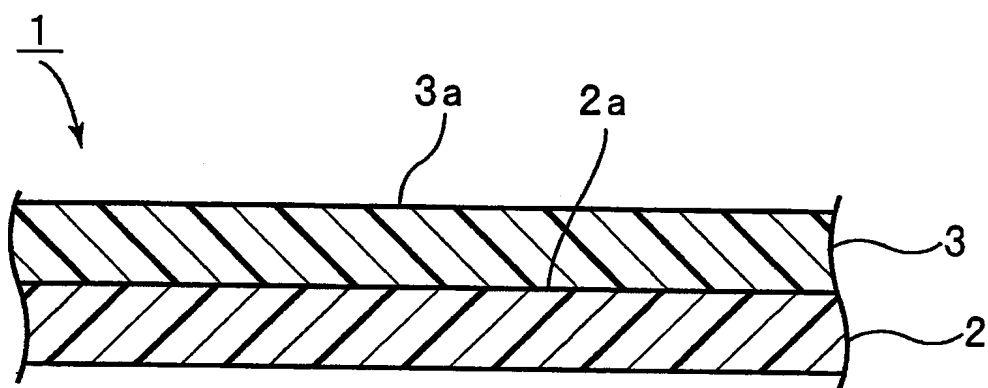


圖1

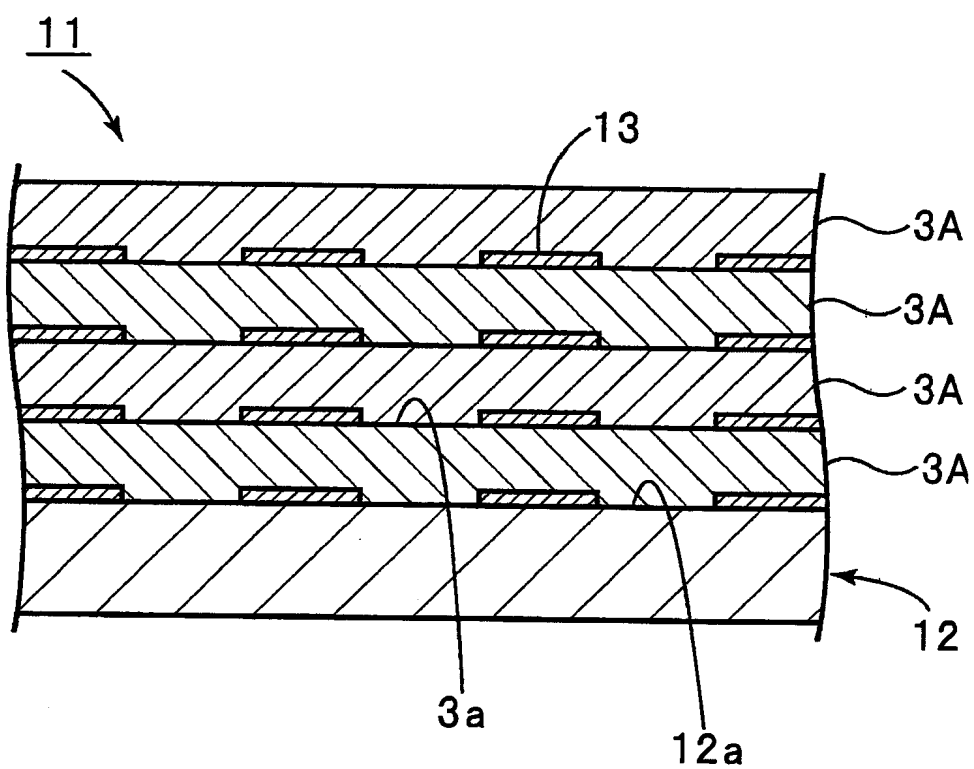


圖2

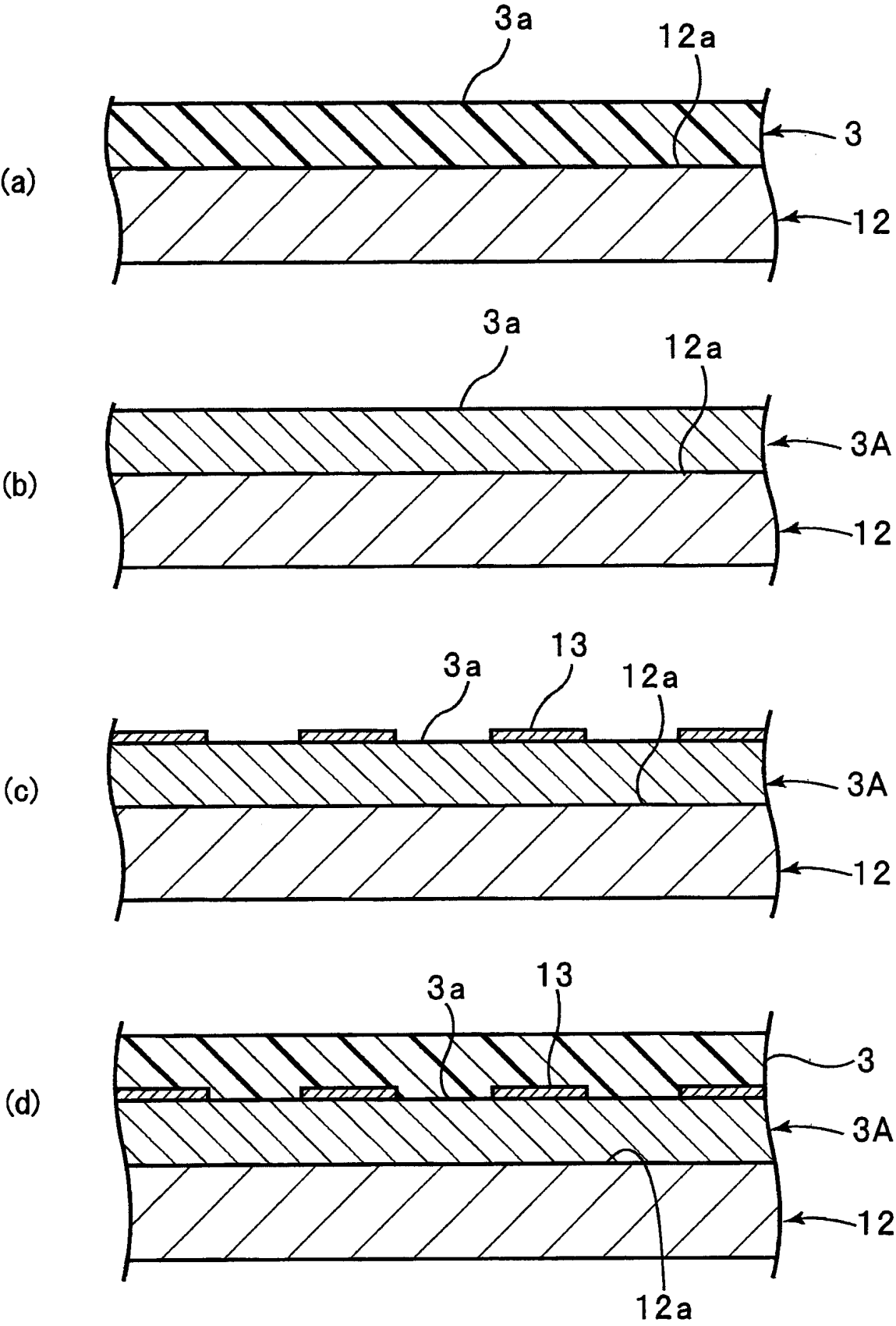


圖3

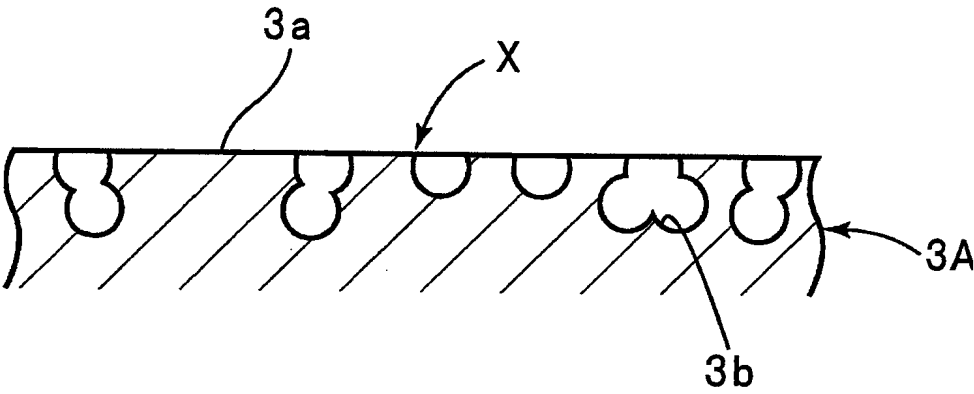


圖4

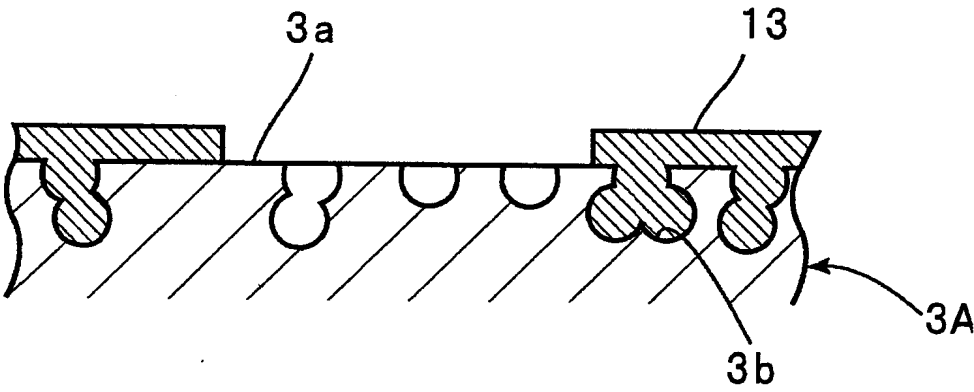


圖5

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (2) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

3A	硬化體層
3a、12a	上面
11	多層印刷佈線板
12	基板
13	金屬層

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)