



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I680700 B

(45)公告日：中華民國 108 (2019) 年 12 月 21 日

(21)申請案號：105100104

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 01 月 05 日

(51)Int. Cl. : H05K1/05 (2006.01)

H05K1/11 (2006.01)

(30)優先權：2015/03/31 日本

2015-073470

(71)申請人：日商日鐵化學材料股份有限公司(日本)NIPPON STEEL CHEMICAL & MATERIAL CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：寺嶋丹 TERASHIMA, MADOKA (JP)；安達康弘 ADACHI, YASUHIRO (JP)

(74)代理人：葉璟宗；卓俊傑

(56)參考文獻：

TW I436884

TW I443231

CN 101547559A

JP 2006-289959A

JP 2009-246201A

審查人員：張耕誌

申請專利範圍項數：5 項 圖式數：1 共 33 頁

(54)名稱

覆銅層壓板及印刷配線板

(57)摘要

提供覆銅層壓板及印刷配線板，包含聚醯亞胺絕緣層和銅箔，a)聚醯亞胺絕緣層包含與銅箔的表面相接的黏著性聚醯亞胺層與低膨脹性聚醯亞胺層；b)黏著性聚醯亞胺層包含相對酸酐成分含 50 莫耳%以上的 PMDA、相對二胺成分含 50 莫耳%以上的 BAPP 的聚醯亞胺；c)低膨脹性聚醯亞胺層包含相對於酸酐成分含 70 莫耳~100 莫耳%的 PMDA 的聚醯亞胺；d)對銅箔的與黏著性聚醯亞胺層相接的面進行粗化處理，Rz 為 1.0 μ m 以下、Ra 為 0.2 μ m 以下；e)在銅箔的與黏著性聚醯亞胺層相接的面所附著的 Ni 量為 0.01 以下、Co 量為 0.01~0.5、Mo 量為 0.01~0.5、Co+Mo 為 0.1~0.7(單位 mg/dm²)。

【發明說明書】

【中文發明名稱】覆銅層壓板及印刷配線板

【技術領域】

【0001】本發明提供一種可應對隨著電子設備的小型化、高性能化而帶來的高頻波化的覆銅層壓板及印刷配線板。

【先前技術】

【0002】近年來，隨著電子設備的小型化、輕量化、省空間化的進展，對薄且輕量、具有柔性、即使反復彎曲也具有優異的耐久性的柔性印刷配線板（Flexible Printed Circuits，FPC）的需求增大。FPC 即使在受到限制的空間，也可以立體地、高密度地封裝，因此在例如 HDD、DVD、手機等電子設備的可動部分的配線，或電纜、連接器等零件中擴大其用途。

【0003】除了所述高密度化以外，設備的高性能化不斷發展，因此還需要應對傳輸信號的高頻波化。在信息處理或信息通信中，為了傳輸、處理大容量的信息而進行提高傳輸頻率的配合，印刷基板材料要求降低由於絕緣層的薄化和絕緣層的低介電化所造成的傳輸損耗。在現有的使用聚醯亞胺的 FPC 中，介電常數或介電損耗角正切高，在高頻波區域的傳輸損耗高，因此難以適應，為了應對高頻波化，使用將以低介電常數、低介電損耗角正切為特徵的液晶聚合物作為介電體層的 FPC。然而，液晶聚合物雖然介

電特性優異，但在耐熱性或與金屬箔的黏著性方面存在改善的餘地。

【0004】 為了改善介電特性和與金屬箔的黏著性，提出了與形成導體電路的銅箔相接的聚醯亞胺層的醯亞胺基濃度得到控制的覆銅層壓板（專利文獻 1）。如果根據專利文獻 1，則雖然可通過銅箔的表面粗糙度 R_z 和與銅箔相接的面的低醯亞胺基濃度的聚醯亞胺層的組合而控制介電特性，但該控制存在極限，傳輸特性也未能充分滿足。

【0005】 為了改善低粗糙度化的銅箔與絕緣層的黏著性，提出了在與絕緣層相接的銅箔的表面析出有規定金屬的銅箔（專利文獻 2）。如果根據專利文獻 2，則雖然可通過鎳、鋅及鈷的析出量而抑制初始黏著力與耐熱試驗後的降低，但傳輸損耗也未能充分滿足。

【0006】 [現有技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻 1]日本專利第 5031639 號公報

[專利文獻 2]日本專利第 4652020 號公報

【發明內容】

[發明所要解決的問題]

【0007】 本發明提供可應對隨著電子設備的小型化、高性能化而帶來的高頻波化的覆銅層壓板及印刷配線板。

[解決問題的技術手段]

【0008】 為了解決所述問題，本發明者等人著眼於對銅箔表面進行處理的防鏽金屬的種類與附著量，發現將具有特定的表面狀態的銅箔用作導體層，且與該銅箔組合，在絕緣層中使用具有特定介電特性的聚醯亞胺，由此獲得高頻波區域中的阻抗匹配性優異的 FPC 等電路基板，從而完成本發明。

【0009】 亦即，本發明的覆銅層壓板包含聚醯亞胺絕緣層、和在該聚醯亞胺絕緣層的至少其中一個面上的銅箔。本發明的覆銅層壓板的特徵在於具有下述構成 a～構成 e：

a) 所述聚醯亞胺絕緣層包含與所述銅箔的表面相接的黏著性聚醯亞胺層 (i)、直接或間接層壓於所述黏著性聚醯亞胺層 (i) 上的低膨脹性聚醯亞胺層 (ii)；

b) 所述黏著性聚醯亞胺層 (i) 包含使四羧酸酐成分與二胺成分反應而所得的聚醯亞胺，相對於所述酸酐成分而言，含有 50 莫耳%以上的均苯四甲酸二酐 (Pyromellitic dianhydride, PMDA)，相對於所述二胺成分而言，含有 50 莫耳%以上的 2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙烷 (2,2-Bis[4-(4-aminophenoxy)phenyl]propane, BAPP)；

c) 所述低膨脹性聚醯亞胺層 (ii) 包含使四羧酸酐成分與二胺成分反應而所得的聚醯亞胺，相對於所述酸酐成分而言，在 70 莫耳%～100 莫耳%的範圍內含有 PMDA；

d) 對所述銅箔中的與所述黏著性聚醯亞胺層 (i) 相接的面進行粗化處理，該銅箔表面的十點平均粗糙度 (Rz) 為 1.0 μm 以下，算術平均高度 (Ra) 為 0.2 μm 以下；

e) 在所述銅箔中的與所述黏著性聚醯亞胺層 (i) 相接的面所附著的鎳元素的量 (Ni) 為 0.01 mg/dm^2 以下，鈷元素的量 (Co) 為 $0.01 \text{ mg/dm}^2 \sim 0.5 \text{ mg/dm}^2$ 的範圍內、鉬元素的量 (Mo) 為 $0.01 \text{ mg/dm}^2 \sim 0.5 \text{ mg/dm}^2$ 的範圍內，且鈷元素及鉬元素的總量 (Co+Mo) 為 $0.1 \text{ mg/dm}^2 \sim 0.7 \text{ mg/dm}^2$ 的範圍內。

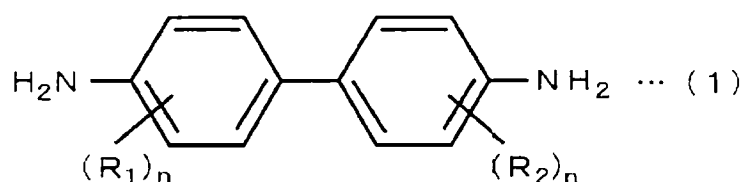
【0010】 本發明的覆銅層壓板也可以是所述銅箔的粗化處理可通過該銅箔的剖面的掃描式電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM) 觀察而確認，利用所述 SEM 觀察而測定的粗化高度的最大值不足 $0.6 \mu\text{m}$ 。

【0011】 本發明的覆銅層壓板也可以是所述黏著性聚醯亞胺層(i) 相對於所述酸酐成分而言，在 90 莫耳%~96 莫耳%的範圍內含有 PMDA，在 4 莫耳%~10 莫耳%的範圍內含有選自由 3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐 (3,3',4,4'-Biphenyltetracarboxylic dianhydride, BPDA) 及 4,4'-氧雙鄰苯二甲酸二酐(4,4'-Oxydiphthalic anhydride, ODPA) 所構成的群組的一種以上的四羧酸酐。

【0012】 本發明的覆銅層壓板也可以是所述低膨脹性聚醯亞胺層 (ii) 相對於所述二胺成分而言，在 70 莫耳%~100 莫耳%的範圍內含有下述通式 (1) 所表示的二胺，在 0 莫耳%~30 莫耳%的範圍內含有下述通式 (2) 所表示的二胺。

【0013】

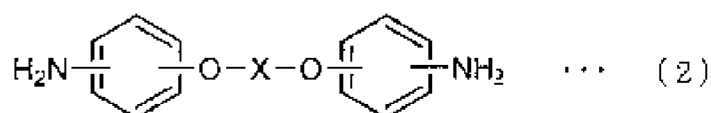
[化 1]



[式中，R₁、R₂ 獨立地表示氫原子、或也可以被鹵素原子或苯基取代的烷基，R₁、R₂ 的至少兩個表示也可以被鹵素原子或苯基取代的烷基，n 表示 1~4 的整數]

【0014】

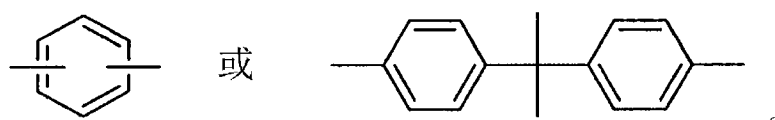
[化 2]



[式中，X 表示以下的結構]

【0015】

[化 3]



【0016】 本發明的印刷配線板是對所述任意覆銅層壓板的銅箔進行配線電路加工而成的。

[發明的效果]

【0017】 本發明的覆銅層壓板可通過抑制由於銅箔的趨膚效應 (skin effect) 所造成的電阻的增大而有效地活用聚醯亞胺絕緣層的介電特性，因此可作為需要高速信號傳輸的電子材料而適宜地使用。

【圖式簡單說明】**【0018】**

圖 1 是實施例 1 中所使用的銅箔的剖面的 SEM 相片。

【實施方式】

【0019】 以下，關於本發明的實施方式加以說明。

【0020】 <覆銅層壓板>

本實施方式的覆銅層壓板是包含聚醯亞胺絕緣層、在該聚醯亞胺絕緣層的至少其中一個面上的銅箔層的覆銅層壓板，可以是僅僅在聚醯亞胺絕緣層的單面側包含銅箔的單面覆銅層壓板，也可以是在聚醯亞胺絕緣層的兩側包含銅箔的兩面覆銅層壓板。另外，為了獲得兩面覆銅層壓板，可利用如下方法而獲得：在形成單面覆銅層壓板後，使聚醯亞胺絕緣層相互相向，通過熱壓進行壓接而形成；在單面覆銅層壓板的聚醯亞胺絕緣層上壓接銅箔而形成等。

【0021】 （聚醯亞胺絕緣層）

聚醯亞胺樹脂層包含與銅箔的表面相接的黏著性聚醯亞胺層（i）、直接或間接層壓於所述黏著性聚醯亞胺層（i）上的低膨脹性聚醯亞胺層（ii）。

【0022】 黏著性聚醯亞胺層（i）：黏著性聚醯亞胺層（i）包含使

四羧酸酐成分與二胺成分反應而所得的聚醯亞胺，原料的酸酐成分至少使用均苯四甲酸二酐（PMDA），原料的二胺成分使用 2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙烷（BAPP）。PMDA 有助於提高聚醯亞胺的焊接耐熱性，BAPP 有助於提高聚醯亞胺與銅箔的黏著性。自此種觀點考慮，相對於原料的酸酐成分而言，在 50 莫耳%以上、優選為 90 莫耳%以上、更優選為 90 莫耳%~100 莫耳%的範圍內使用 PMDA，相對於二胺成分而言，在 50 莫耳%以上、優選為 90 莫耳%以上、更優選為 90 莫耳%~100 莫耳%的範圍內使用 BAPP。而且，通過均使用 50 莫耳%以上、特別是 90 莫耳%以上的 PMDA 及 BAPP，可兼顧聚醯亞胺的高的膜強度（特別是撕裂強度）和與銅箔的高的黏著力，其結果可改善聚醯亞胺絕緣層與銅箔的剝離強度。

【0023】而且，黏著性聚醯亞胺層（i）優選使用選自由 3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐（BPDA）及 4,4'-氧雙鄰苯二甲酸二酐（ODPA）所構成的群組的一種以上的四羧酸酐作為原料的酸酐成分。BPDA 及 ODPA 具有將玻璃化溫度降低至並不對聚醯亞胺的焊接耐熱性降低造成影響的程度的效果，例如即使在與銅箔的熱壓接（層疊）中也可以確保充分的黏著力。聚醯亞胺的玻璃化溫度可以優選為 280°C~320°C 的範圍內。而且，BPDA 及 ODPA 有助於使聚醯亞胺的膜強度降低，另一方面可使醯亞胺基濃度降低，因此改善介電特性，進一步有助於聚醯亞胺的極性基的減少，改善聚醯亞胺的吸濕特性，使 FPC 的傳輸損耗變低。自此種觀點考慮，作為原

料的酸酐成分，優選在 4 莫耳%~10 莫耳%的範圍內使用 BPDA 或 ODPDA。在這種情況下，優選在相對於原料的酸酐成分而言為 90 莫耳%~96 莫耳%的範圍內使用 PMDA。此處，“醯亞胺基濃度”是表示聚醯亞胺中的醯亞胺基部 ($-(CO)_2-N-$) 的分子量除以聚醯亞胺的結構整體的分子量而所得的值。

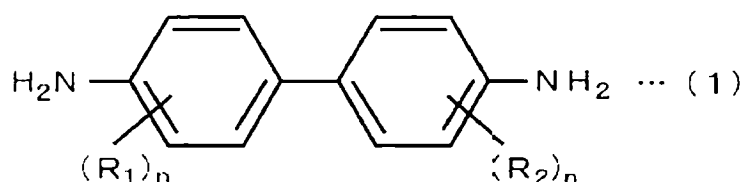
【0024】 低膨脹性聚醯亞胺層 (ii)：

低膨脹性聚醯亞胺層 (ii) 包含使四羧酸酐成分與二胺成分反應而所得的聚醯亞胺，原料的酸酐成分至少使用 PMDA。PMDA 可使聚醯亞胺的熱膨脹係數 (Coefficient of Thermal Expansion, CTE) 降低。自抑制形成覆銅層壓板時的翹曲或尺寸穩定性的降低的觀點考慮，作為聚醯亞胺絕緣層，優選將 CTE 控制為 10 ppm/K~30 ppm/K 的範圍內，低膨脹性聚醯亞胺層 (ii) 適合應用為基膜層 (絕緣樹脂層的主層)。構成低膨脹性聚醯亞胺層 (ii) 的聚醯亞胺的 CTE 優選為 1 ppm/K~25 ppm/K 的範圍內，更優選為 10 ppm/K~20 ppm/K 的範圍內。自這種觀點考慮，相對於原料的酸酐成分而言，在 70 莫耳%~100 莫耳%的範圍內使用 PMDA。

【0025】 而且，低膨脹性聚醯亞胺層 (ii) 優選使用下述通式 (1) 所表示的二胺及下述通式 (2) 所表示的二胺作為原料二胺成分。

【0026】

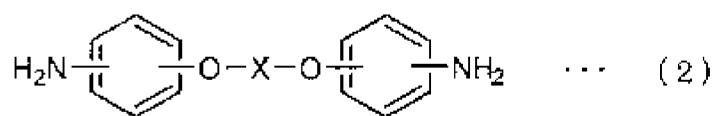
[化 4]



[式中， R_1 、 R_2 獨立地表示氫原子、或也可以被鹵素原子或苯基取代的烷基， R_1 、 R_2 的至少兩個表示也可以被鹵素原子或苯基取代的烷基， n 表示 1~4 的整數]

【0027】

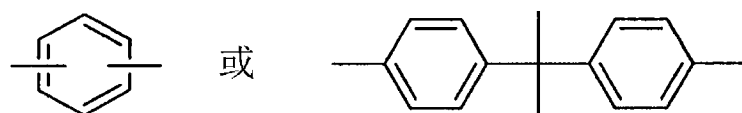
[化 5]



[式中， X 表示以下的結構]

【0028】

[化 6]



【0029】 所述通式 (1) 所表示的二胺是芳香族二胺，有助於低 CTE 化或介電特性的改善、進一步有助於低吸濕化或高耐熱化。自此種觀點考慮，可以在相對於原料的二胺成分而言，優選為 70 莫耳%以上、更優選為 70 莫耳%~100 莫耳%的範圍內使用所述通式 (1) 所表示的二胺。

【0030】 所述通式(1)所表示的二胺的具體例可列舉 4,4'-二胺基-2,2'-二甲基聯苯、4,4'-二胺基-3,3'-二甲基聯苯、2,3'-二甲基-4,4'-二胺基聯苯、3,3',5-三甲基-4,4'-二胺基聯苯、2,2',5,5'-四甲基-4,4'-二胺基聯苯、3,3',5,5'-四甲基-4,4'-二胺基聯苯、2,3',5,5'-四甲基-4,4'-二胺基聯苯、2,2',3,5-四甲基-4,4'-二胺基聯苯、2,2',3,3',5,5'-六甲基-4,4'-二胺基聯苯、2,2',3,3',5,5',6,6'-八甲基-4,4'-二胺基聯苯、2,5-二甲基-4,4'-二胺基聯苯、2,3,5,6-四甲基-4,4'-二胺基聯苯、2,2'-二乙基-4,4'-二胺基聯苯、2,2'-二丙基-4,4'-二胺基聯苯、2,2'-雙(1-甲基乙基)-4,4'-二胺基聯苯、5,5'-二甲基-2,2'-雙(1-甲基乙基)-4,4'-二胺基聯苯、2,2'-二辛基-4,4'-二胺基聯苯、2,2'-雙(苯基甲基)-4,4'-二胺基聯苯、4,4'-二胺基-2,2'-雙(三氟甲基)聯苯、2,2'-二乙炔基-4,4'-二胺基聯苯等。

【0031】 所述通式(1)所表示的二胺中，優選為在所述通式(1)中， R_1 、 R_2 為碳數 1~3 的烷基，更優選為 4,4'-二胺基-2,2'-二甲基聯苯 (m-TB)、4,4'-二胺基-3,3'-二甲基聯苯。

【0032】 而且，除了所述通式(1)所表示的二胺以外，亦可相對於原料的二胺成分而言，在 0 莫耳%~30 莫耳%的範圍內使用所述通式(2)所表示的二胺。所述通式(2)所表示的二胺有助於聚醯亞胺的高 CTE 化，另一方面使醯亞胺基濃度減少，因此改善介電特性。自此種觀點考慮，相對於原料的二胺成分而言，可以在優選為 1 莫耳%~30 莫耳%的範圍內、更優選為 5 莫耳%~30 莫耳%的範圍內使用所述通式(2)所表示的二胺。

【0033】 所述通式(2)所表示的二胺的具體例可列舉 1,4-雙(4-胺基苯氧基)苯、1,3-雙(4-胺基苯氧基)苯(1,3-Bis(4-aminophenoxy)benzene, TPE-R)、2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙烷(BAPP)等。

【0034】 酸酐成分還可以使用不妨礙本發明的效果的程度的所述酸酐以外的芳香族四羧酸酐。

【0035】 二胺成分還可以使用不妨礙本發明的效果的程度的所述二胺以外的芳香族二胺。

【0036】 聚醯亞胺絕緣層的厚度可以是 6 μm ~50 μm 的範圍內，優選為 9 μm ~45 μm 的範圍內。如果聚醯亞胺絕緣層的厚度不足 6 μm ，則有在製造覆銅層壓板等中的搬送時起皺等不良現象的擔憂；另一方面，如果聚醯亞胺絕緣層的厚度超過 50 μm ，則有在覆銅層壓板的製造時的尺寸穩定性或彎曲性等中產生問題的擔憂。另外，在由多層形成聚醯亞胺絕緣層的情況下，使其合計厚度成為所述範圍內即可。

【0037】 聚醯亞胺絕緣層在 FPC 等電路基板中使用時，為了在頻率為 1 GHz~40 GHz 帶中，設為與使用液晶聚合物而製作的覆銅層壓板同等水平的傳輸損耗，3 GHz 的介電常數優選為 3.1 以下，介電損耗角正切不足 0.005。通過將聚醯亞胺絕緣層的介電特性控制為此種範圍內，可抑制在 FPC 等電路基板中使用時的高頻波信號在傳輸路徑上的傳輸損耗。

【0038】 另外，聚醯亞胺絕緣層為了在 FPC 等電路基板中使用

時，使傳輸損耗降低至液晶聚合物同等水平，10 GHz 的介電常數優選為 3.0 以下，介電損耗角正切可以是 0.005 以下。通過將聚醯亞胺絕緣層的介電特性控制為此種範圍內，可抑制在 FPC 等電路基板中使用時的高頻波信號在傳輸路徑上的傳輸損耗。

【0039】 自聚醯亞胺絕緣層的厚度或物性的控制的容易性考慮，優選利用將聚醯胺酸溶液直接塗佈於銅箔上之後，利用熱處理進行乾燥、硬化的所謂澆鑄（塗佈）法。而且，在將聚醯亞胺絕緣層設為多層的情況下，可以在包含不同構成成分的聚醯胺酸溶液上，順次塗佈其他聚醯胺酸溶液而形成。在聚醯亞胺絕緣層包含多層的情況下，同一構成的聚醯亞胺前體樹脂還可以使用 2 次以上。

【0040】 所述酸酐及二胺分別可僅僅使用其一種，亦可並用 2 種以上而使用。通過選定酸酐及二胺的種類、或使用 2 種以上的酸酐或二胺的情況下的各自的莫耳比，可控制熱膨脹性、黏著性、玻璃化溫度等。

【0041】 構成聚醯亞胺絕緣層的聚醯亞胺可通過如下方式而製造：使所述芳香族四羧酸酐及芳香族二胺在溶媒中反應，在生成前體樹脂後進行加熱閉環。例如，使酸酐成分與二胺成分基本等莫耳地溶解於有機溶媒中，在 0°C ~ 100°C 的範圍內的溫度下進行 30 分鐘 ~ 24 小時攪拌而進行聚合反應，由此獲得作為聚醯亞胺的前體的聚醯胺酸。在反應時，以所生成的前體在有機溶媒中成為 5 重量% ~ 30 重量%的範圍內、優選為 10 重量% ~ 20 重量%的範圍

內的方式溶解反應成分。聚合反應中所使用的有機溶媒例如可列舉 N,N- 二 甲 基 甲 醯 胺 、 N,N- 二 甲 基 乙 醯 胺 (N,N-Dimethylacetamide, DMAc)、N-甲基-2-吡咯烷酮、2-丁酮、二甲基亞砷、硫酸二甲酯、環己酮、二噁烷、四氫呋喃、二甘醇二甲醚、三甘醇二甲醚等。這些溶媒還可以並用 2 種以上而使用，還可以進一步與如二甲苯、甲苯這樣的芳香族烴並用。而且，此種有機溶媒的使用量並無特別限制，優選調整為聚合反應所得的聚醯胺酸溶液（聚醯亞胺前體溶液）的濃度成為 5 重量%~30 重量%左右的使用量而使用。

【0042】 所合成的前體通常有利的是作為反應溶媒溶液而使用，可視需要濃縮、稀釋或置換為其他有機溶媒。而且，前體一般情況下的溶媒可溶性優異，因此可有利地使用。使前體醯亞胺化的方法並無特別限制，例如可適宜採用熱處理，亦即在所述溶媒中，在 80°C ~ 400°C 的範圍內的溫度條件下以 1 小時 ~ 24 小時進行加熱。

【0043】 聚醯亞胺絕緣層還可以視需要含有無機填料。具體而言，例如可列舉二氧化矽、氧化鋁、氧化鎂、氧化鈹、氮化硼、氮化鋁、氮化矽、氟化鋁、氟化鈣等。這些無機填料可使用一種或者混合使用兩種以上。

【0044】 （銅箔）

在本實施方式的覆銅層壓板中，銅箔與黏著性聚醯亞胺層（i）相接的面進行了粗化處理，十點平均粗糙度（Rz）為 1.0 μm 以下、

算術平均粗糙度 (Ra) 為 0.2 μm 以下。另外，銅箔的材質還可以是銅合金。

【0045】 在對信號配線供給高頻波信號的狀態下，存在如下的問題：僅僅在該信號配線的表面流動電流，電流流動的有效截面積變少而造成直流電阻變大，信號衰減（趨膚效應）。通過使銅箔與聚醯亞胺絕緣層相接的面的表面粗糙度降低，可抑制該趨膚效應所造成的信號配線的電阻增大。基於此種認識，本發明者等人關於減低導體損耗而進一步進行了研究，結果可知如果銅箔的表面粗糙度降低至某種程度，則於減低導體損耗方面並不那麼表現出效果。而且，如果為了滿足電氣性能要求基準而降低表面粗糙度，則銅箔與聚醯亞胺絕緣層的黏著力（剝離強度）變弱。因此，自可滿足電氣性能要求，確保與聚醯亞胺絕緣層的黏著性的觀點考慮，銅箔的表面需要滿足所述表面粗糙度的規定，且進行粗化處理。

【0046】 銅箔的粗化處理例如可通過利用電鍍法，用與銅箔相同的材料（例如銅）在銅箔的表面附著具有微細凹凸的皮膜（塊狀皮膜）而形成。另外，銅箔的粗化處理可通過銅箔的剖面的掃描式電子顯微鏡（SEM）觀察而確認，更確實地反映銅箔表面的微細凹凸對由於趨膚效應而在銅箔表面流動的電流所給予的影響。自此種觀點考慮，利用 SEM 觀察而測定的銅箔的粗化高度的最大值優選不足 0.6 μm 。如果銅箔的粗化高度的最大值不足 0.6 μm ，則可同時滿足確保與聚醯亞胺絕緣層的黏著性、抑制配線的電阻

增大的處於折衷 (trade off) 關係的要求。

【0047】 本實施方式的覆銅層壓板對與黏著性聚醯亞胺層 (i) 相接的銅箔的表面進行至少析出鈷及鉬的金屬析出處理。通過此種金屬析出處理，以銅箔的表面的鎳元素的量 (Ni) 為 0.01 mg/dm^2 以下，鈷元素的量 (Co) 為 $0.01 \text{ mg/dm}^2 \sim 0.5 \text{ mg/dm}^2$ 的範圍內、鉬元素的量 (Mo) 為 $0.01 \text{ mg/dm}^2 \sim 0.5 \text{ mg/dm}^2$ 的範圍內，且鈷元素及鉬元素的總量 (Co+Mo) 成為 $0.1 \text{ mg/dm}^2 \sim 0.7 \text{ mg/dm}^2$ 的範圍內的方式進行控制。

【0048】 鎳相對於銅而言為完全固溶體 (complete solid solution)，可作出合金狀態，或鎳相對於銅而言容易擴散，容易製成合金狀態。此種狀態與銅單質相比而言電阻大，換而言之導電率變小。由於此種現象，如果銅箔表面中的鎳元素的附著量多，則產生與鎳合金化的銅的電阻增大。其結果，由於趨膚效應的信號配線的電阻增大而造成信號傳輸時的損耗變大。自此種觀點考慮，在本實施方式的覆銅層壓板中，將銅箔與黏著性聚醯亞胺層 (i) 相接的面所附著的鎳元素的量抑制為 0.01 mg/dm^2 以下。

【0049】 而且，關於導體損耗的減低，本發明者等人發現除了銅箔的表面粗糙度以外，對銅箔的表面進行金屬析出處理的金屬的附著量對導體損耗有影響，如果該金屬的附著量多，則導體損耗難以減低。另一方面，可確認進行了金屬析出處理的金屬的附著量越變少，則樹脂與銅箔之間的黏著強度及其長期可靠性或耐化學品性越降低。自此種觀點考慮，在本實施方式的覆銅層壓板中，

難以作出與銅的合金狀態，通過在銅箔的表面存在一定量的作為與鎳相比而言難以產生電阻增大的金屬的鈷及鉬，可抑制導體損耗，且確保樹脂與銅箔之間的黏著強度、其長期可靠性、及耐化學品性。因此，本實施方式中所使用的銅箔的與黏著性聚醯亞胺層（i）相接的面所附著的鈷元素的量（Co）為 $0.01 \text{ mg/dm}^2 \sim 0.5 \text{ mg/dm}^2$ 的範圍內、鉬元素的量（Mo）為 $0.01 \text{ mg/dm}^2 \sim 0.5 \text{ mg/dm}^2$ 的範圍內。而且，通過使鈷元素及鉬元素的總量（Co+Mo）為 $0.1 \text{ mg/dm}^2 \sim 0.7 \text{ mg/dm}^2$ 的範圍內，可在覆銅層壓板的配線加工時，抑制配線間的聚醯亞胺部分的蝕刻殘渣，可抑制由於蝕刻而造成的對藥液的耐受性降低，及抑制銅箔與聚醯亞胺之間的黏著強度及其長期可靠性的降低。

【0050】 關於本實施方式的覆銅層壓板中所使用的銅箔的金屬析出處理，如果是可在銅箔的表面以規定量析出所述金屬的方法，則並無特別限制。例如，作為金屬析出處理的一例，可列舉使用所述金屬的防鏽處理等，具體而言可列舉使用含有規定量的所述金屬的浴而進行鍍敷處理，在銅箔的表面析出所述金屬的方法等。

【0051】 而且，本實施方式的覆銅層壓板中所使用的銅箔，除了所述金屬析出處理以外，還可以為了提高黏著力而對銅箔的表面實施例如利用壁板、鋁醇化物、鋁螯合物、矽烷偶聯劑等的表面處理。

【0052】 在本實施方式的覆銅層壓板中，銅箔可使用市售的銅箔。其具體例可列舉福田金屬箔粉工業公司製造的

CF-T49A-DS-HD（商品名）等。

【0053】 在本實施方式的覆銅層壓板中，例如在 FPC 的製造中使用的情況下的銅箔的優選厚度為 3 μm ～50 μm 的範圍內，更優選為 5 μm ～30 μm 的範圍內，但為了使電路圖案的線寬細線化，銅箔的厚度優選為 5 μm ～20 μm 的範圍內。

【0054】 <印刷配線板>

本實施方式的印刷配線板可通過利用常用方法將本實施方式的覆銅層壓板的銅箔加工為圖案狀而形成配線層，由此進行作為本發明的一實施方式的印刷配線板的製造。

【0055】 以下，代表性地列舉澆鑄法的情況的例子，關於本實施方式的印刷配線板的製造方法而加以具體說明。

【0056】 首先，覆銅層壓板的製造方法可包含以下的步驟（1）～步驟（3）。

【0057】 步驟（1）：

步驟（1）是獲得作為本發明的聚醯亞胺的前體的聚醯胺酸的樹脂溶液的步驟。

【0058】 步驟（2）：

步驟（2）是在銅箔上塗佈聚醯胺酸的樹脂溶液，形成塗佈膜的步驟。銅箔可以切片狀、卷狀的銅箔、或環帶狀等形狀而使用。為了獲得生產性，有效率的方法是設為卷狀或環帶狀的形態，設為可連續生產的形式。另外，自更大地表現出印刷配線板中的配線圖案精度的改善效果的觀點考慮，銅箔優選形成為長條的卷狀銅

箔。

【0059】 形成塗佈膜的方法可通過將聚醯胺酸的樹脂溶液直接塗佈在銅箔上之後進行乾燥而形成。塗佈的方法並無特別限制，例如可利用缺角輪 (comma)、模具、刀、模唇等的塗佈機進行塗佈。

【0060】 聚醯亞胺絕緣層可以是單層，也可以包含多層。在使聚醯亞胺絕緣層為多層的情況下，可在包含不同構成成分的前體層上順次塗佈其他前體而形成。在前體層包含 3 層以上的情況下，也可以使用 2 次以上同一構成的前體。層結構簡單的 2 層或單層可在工業上有利地獲得，因此較佳。而且，前體層的厚度（乾燥後）例如可以是 $3\ \mu\text{m} \sim 100\ \mu\text{m}$ 的範圍內，優選為 $3\ \mu\text{m} \sim 50\ \mu\text{m}$ 的範圍內。

【0061】 在聚醯亞胺絕緣層為多層的情況下，優選以與銅箔相接的聚醯亞胺絕緣層成為熱塑性聚醯亞胺絕緣層的方式形成前體層。通過使用熱塑性聚醯亞胺，可使與銅箔的密接性提高。此種熱塑性聚醯亞胺優選玻璃化溫度 (T_g) 為 360°C 以下，更優選為 $200^\circ\text{C} \sim 320^\circ\text{C}$ 。

【0062】 而且，還可以在將單層或多層的前體層暫時醯亞胺化而製成單層或多層的聚醯亞胺絕緣層後，進一步在其上形成前體層。

【0063】 步驟 (3)：

步驟 (3) 是對塗佈膜進行熱處理而醯亞胺化，形成聚醯亞胺絕緣層的步驟。醯亞胺化的方法並無特別限制，例如可適宜地採用在 $80^\circ\text{C} \sim 400^\circ\text{C}$ 的範圍內的溫度條件下，進行 1 分鐘 \sim 60 分鐘的範圍

內的時間的加熱的熱處理。為了抑制金屬層的氧化，優選在低氧環境下的熱處理，具體而言，優選在氦或稀有氣體等惰性氣體的環境下、氫等還原氣體的環境下、或真空中進行。通過熱處理，塗佈膜中的聚醯胺酸醯亞胺化，形成聚醯亞胺。

【0064】 如上所述地進行，可製造包含聚醯亞胺絕緣層（單層或多層）與銅箔的覆銅層壓板。

【0065】 而且，電路基板的製造方法除了所述（1）～（3）的步驟以外，還可以進一步包含以下的步驟（4）。

【0066】 步驟（4）：

步驟（4）是對覆銅層壓板的銅箔進行圖案化而形成配線層的步驟。在本步驟中，通過將銅箔蝕刻為規定形狀而形成圖案，加工為配線層，由此獲得印刷配線板。蝕刻例如可通過利用光刻技術等的任意方法而進行。

【0067】 另外，在以上的說明中，僅僅說明了印刷配線板的製造方法的特徵性步驟。亦即，在製造印刷配線板時，可以依照常用方法進行通常所進行的所述以外的步驟，例如在前步驟的通孔加工，或後步驟的端子鍍敷、外形加工等步驟。

【0068】 如上所述，通過使用本實施方式的聚醯亞胺絕緣層及銅箔，可形成阻抗匹配性優異的覆銅層壓板。而且，通過使用本實施方式的聚醯亞胺絕緣層及銅箔，可在以 FPC 為代表的電路基板中，改善電信號的傳輸特性，使可靠性提高。

[實施例]

【0069】 以下表示實施例，對本發明的特徵加以更具體的說明。但本發明的範圍並不限定於實施例。另外，在以下的實施例中，如果沒有特別的說明，則各種測定、評價如下所述地進行。

【0070】 [撕裂傳播阻力的測定]

撕裂傳播阻力是準備 63.5 mm×50 mm 的試片，在試片上切入長 12.7 mm 的切口，使用東洋精機製造的輕負載撕裂試驗機而測定。

【0071】 [玻璃化溫度 (T_g) 的測定]

玻璃化溫度是使用黏彈性測定裝置 (DMA : TA 儀器 (TA Instruments) 公司製造、商品名 ; RSA3)，將 5 mm×20 mm 的尺寸的聚醯亞胺膜以升溫速度 4°C/min 自 30°C 升溫至 400°C，在 1 Hz 的頻率下進行，將彈性模數變化成為最大 (tanδ 變化率最大) 的溫度作為玻璃化溫度而進行評價。

【0072】 [剝離強度及長期可靠性的測定]

剝離強度是使用騰喜龍測試儀 (TENSILON TESTER) (東洋精機制作所公司製造、商品名 ; 斯特羅格拉夫 (Strograph) VE-1D)，利用雙面膠帶將導體層側的金屬加工為寬 1 mm 的配線的基材 (包含金屬/樹脂層的層壓體) 的樹脂層側固定在 SUS 板上，求出將基材在 180° 方向上以 50 mm/min 的速度自樹脂層剝離金屬配線時的力。

長期可靠性是將所述配線加工基材在 150°C 的大氣環境下進行 1000 小時的熱處理後所求出的剝離時的力與熱處理前的力的百分率作為保持率。

合格與否的判定是將剝離強度為 1.0 kN/m 以上評價為“合格”，將不足 1.0 kN/m 評價為“不合格”，關於長期可靠性，將剝離強度的保持率為 70%以上評價為“優”，將 60%以上評價為“良”，將 50%以上評價為“及格”，將不足 50%評價為“不及格”。

【0073】 [耐化學品性的評價]

耐化學品性的評價是將導體層側的金屬加工為寬 1 mm 的配線的基材（包含金屬/樹脂層的層壓體）在濃度調整為 20 wt%的鹽酸水溶液中、50℃下浸漬 1 小時後剝離配線，觀察配線或剝離了配線的樹脂層側，評價在金屬/樹脂層之間滲入的鹽酸水溶液的滲入寬度。

耐化學品性將並無滲入評價為“優”，將滲入寬度不足 20 μm 評價為“良”，將滲入寬度不足 30 μm 評價為“及格”，將滲入寬度為 30 μm 以上評價為“不及格”。

【0074】 [介電常數及介電損耗角正切的測定]

介電常數及介電損耗角正切是使用空腔共振器攝動法介電常數評價裝置（安捷倫（Agilent）公司製造、商品名：矢量網絡分析儀（vector network analyzer）E8363B），測定規定頻率下的樹脂片材（硬化後的樹脂片材）的介電常數及介電損耗角正切。另外，測定中所使用的樹脂片材在溫度為 24℃～26℃、濕度為 45%～55%的條件下放置 24 小時。

【0075】 [銅箔的表面粗糙度的測定]

1) 算術平均高度（Ra）的測定

使用觸針式表面粗糙度儀（小阪研究所股份有限公司製造、商品名：薩夫科達（Surfcorder）ET-3000），在壓力為 100 μN 、速度為 20 μm 、範圍為 800 μm 的測定條件下求出。另外，表面粗糙度的計算是通過依據 JIS-B0601：1994 的方法而算出。

2) 十點平均粗糙度（Rz）的測定

使用觸針式表面粗糙度儀（小阪研究所股份有限公司製造、商品名：薩夫科達（Surfcorder）ET-3000），在壓力為 100 μN 、速度為 20 μm 、範圍為 800 μm 的測定條件下求出。另外，表面粗糙度的計算是通過依據 JIS-B0601：1994 的方法而算出。

【0076】 [銅箔的粗化高度的測定]

通過利用剖面試樣製作裝置（日本電子公司製造、商品名：SM-09010 截面拋光機（cross section polisher））的離子照射而進行對象銅箔的剖面形成加工，以 5200 倍對所露出的銅箔剖面進行 SEM 觀察，由此獲得銅箔剖面的圖像。使用所得的圖像，基於圖像中所記的標度而算出粗化高度。

【0077】 [進行了金屬析出處理的銅箔表面的金屬元素的測定]

對銅箔的分析面背面進行遮蔽，且用 1N-硝酸溶解分析面，定容為 100 mL 後，使用珀金埃爾默（perkinelmer）公司製造的電感耦合等離子體原子發射光譜裝置（Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry，ICP-AES）奧體瑪（Optima）4300 進行測定。

【0078】 [傳輸特性的評價]

使用對覆銅層壓板進行電路加工，對將特性阻抗設為 50Ω 的微波傳輸帶線路進行了電路加工的評價樣品，評價進行了電路加工之側（傳輸線路側）的傳輸特性。利用以短路-開路-匹配-直通（SHORT-OPEN-LOAD-Thru, SOLT）法進行了校正的矢量網絡分析儀，在規定的頻率區域測定 S 參數，由此以 S_{21} （插入損耗）進行評價。

傳輸損耗的評價在頻率為 5 GHz 中，將不足 2.7 dB/10 cm 評價為“優”，將 2.7 dB/10 cm 以上且不足 3.0 dB/10 cm 評價為“良”，將 3.0 dB/10 cm 以上且不足 3.3 dB/10 cm 評價為“及格”，將 3.3 dB/10 cm 以上評價為“不及格”。而且，在頻率為 10 GHz 中，將不足 4.1 dB/10 cm 評價為“優”，將 4.1 dB/10 cm 以上且不足 4.6 dB/10 cm 評價為“良”，將 4.6 dB/10 cm 以上且不足 5.1 dB/10 cm 評價為“及格”，將 5.1 dB/10 cm 以上評價為“不及格”。

【0079】 合成例中所使用的略號表示以下的化合物。

m-TB：2,2'-二甲基-4,4'-二胺基聯苯

TPE-R：1,3-雙(4-胺基苯氧基)苯

BAPP：2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙烷

PMDA：均苯四甲酸二酐

BPDA：3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐

DMAc：N,N-二甲基乙醯胺

【0080】（合成例 1）

在反應容器中加入聚合後的固體成分濃度成為 15 wt% 的量的

DMAc 而進行攪拌，以莫耳比率（m-TB：TPE-R）成為 80：20 的方式投入 m-TB 及 TPE-R。進行充分攪拌直至所投入的二胺完全溶解，然後以酸酐：二胺的莫耳比率成為 0.985：1.000 的方式加入 PMDA。其後，在室溫下繼續攪拌 3 小時，獲得黏度為 25,000 cP 的聚醯胺酸溶液 A。

【0081】（合成例 2）

在反應容器中加入聚合後的固體成分濃度成為 12 wt% 的量的 DMAc 而進行攪拌，投入 BAPP。進行充分攪拌直至所投入的二胺完全溶解，然後以酸酐：二胺的莫耳比率成為 0.990：1.000 的方式加入 PMDA。其後，在室溫下繼續攪拌 3 小時，獲得黏度為 2,300 cP 的聚醯胺酸溶液 B。

【0082】（合成例 3）

在反應容器中加入聚合後的固體成分濃度成為 12 wt% 的量的 DMAc 而進行攪拌，投入 BAPP。進行充分攪拌直至所投入的二胺完全溶解，然後以酸酐：二胺的莫耳比率成為 0.990：1.000 的方式加入 PMDA 及 BPDA。以莫耳比率（PMDA：BPDA）成為 95：5 的方式加入 PMDA 與 BPDA。其後，在室溫下繼續攪拌 3 小時，獲得黏度為 2,000 cP 的聚醯胺酸溶液 C。

【0083】（製作例 1）

在厚度為 12 μm 的銅箔上，均一地塗佈聚醯胺酸溶液 B，在 120 $^{\circ}\text{C}$ 下進行 1 分鐘 30 秒的加熱乾燥而將溶媒除去。反復進行 3 次該操作，使熱處理後的厚度成為約 25 μm 。在乾燥後，自 130 $^{\circ}\text{C}$ 起進

行階段性熱處理最終直至 300°C 以上，使醃亞胺化完成而獲得覆銅層壓板。關於所得的覆銅層壓板，通過將銅箔蝕刻除去而製作聚醃亞胺膜 1。聚醃亞胺膜 1 的撕裂傳播阻力為 8.0 kN/m，玻璃化溫度為 315°C。

【0084】（製作例 2）

使用聚醃胺酸溶液 C 代替聚醃胺酸溶液 B，除此以外與製作例 1 同樣地進行而製作聚醃亞胺膜 2。聚醃亞胺膜 2 的撕裂傳播阻力為 7.5 kN/m，玻璃化溫度為 310°C。

【0085】 [實施例 1]

準備電解銅箔（厚度為 12 μm 、聚醃亞胺絕緣層側的 MD 方向（Machine Direction；長條銅箔的行進方向）的表面粗糙度 Rz 為 0.5 μm 、Ra 為 0.1 μm ）。對該銅箔的表面進行粗化處理後，進行含有規定量的鈷及鉬的鍍敷處理（金屬析出處理），進一步依序進行鍍鋅處理及鉻酸鹽處理，獲得銅箔 1。將銅箔 1 中的進行了金屬析出處理的金屬元素的分析值表示於表 1 中。而且，將銅箔 1 的剖面的 SEM 相片表示於圖 1 中。當參照 SEM 相片時，粗化處理的粗化高度的最大值為 0.25 μm 。

【0086】 在銅箔 1 的進行了金屬析出處理的面，依序塗佈（澆鑄）聚醃胺酸溶液 B、聚醃胺酸溶液 A、及聚醃胺酸溶液 B，使熱處理後的厚度分別成為 2 μm 、21 μm 及 2 μm 。在乾燥後，自 130°C 起進行階段性熱處理最終直至 300°C 以上，使醃亞胺化完成而獲得單面覆銅層壓板 1。在所得的單面覆銅層壓板 1 的聚醃亞胺絕緣層側

重合銅箔 1，在 340°C、壓力為 6.7 MPa 的條件下進行 15 分鐘的熱壓接（層疊），獲得雙面覆銅層壓板 1。將雙面覆銅層壓板 1 的評價結果表示於表 2 中。如表 2 所示，雙面覆銅層壓板 1 的 5 GHz 及 10 GHz 的傳輸損耗分別為 2.5 dB/10 cm 及 3.9 dB/10 cm，未確認到對於鹽酸的滲入。而且，剝離強度的初始值及 150°C、1000 小時後的保持率分別在澆鑄側為 1.1 kN/m 及 82%，在層疊側為 1.6 kN/m 及 73%。

【0087】（比較例 1）

準備電解銅箔（厚度為 12 μm 、聚醯亞胺絕緣層側的 MD 方向的面粗糙度 Rz 為 0.4 μm 、Ra 為 0.1 μm ）。對該銅箔的表面進行粗化處理後，進行包含規定量的鎳及鈷的鍍敷處理（金屬析出處理），進一步依序進行鍍鋅處理及鉻酸鹽處理，獲得銅箔 2。將銅箔 2 中的進行了金屬析出處理的金屬元素的分析值表示於表 1 中。而且，當參照銅箔 2 的剖面的 SEM 相片時，粗化處理的粗化高度的最大值為 0.36 μm 。

【0088】 使用銅箔 2 代替銅箔 1，除此以外與實施例 1 同樣地進行而獲得雙面覆銅層壓板 2。將雙面覆銅層壓板 2 的評價結果表示於表 2 中。如表 2 所示，雙面覆銅層壓板 1 的 5 GHz 及 10 GHz 的傳輸損耗分別為 3.4 dB/10 cm 及 5.2 dB/10 cm。

【0089】（比較例 2）

準備電解銅箔（厚度為 12 μm 、聚醯亞胺絕緣層側的 MD 方向的面粗糙度 Rz 為 0.4 μm 、Ra 為 0.1 μm ）。對該銅箔的表面進行粗化

處理後，進行包含規定量的鎳的鍍敷處理（金屬析出處理），進一步依序進行鍍鋅處理及鉻酸鹽處理，獲得銅箔 3。將銅箔 3 中的進行了金屬析出處理的金屬元素的分析值表示於表 1 中。而且，當參照銅箔 3 的剖面的 SEM 相片時，粗化處理的粗化高度的最大值為 0.12 μm 。

【0090】 使用銅箔 3 代替銅箔 1，除此以外與實施例 1 同樣地進行而獲得雙面覆銅層壓板 3。將雙面覆銅層壓板 3 的評價結果表示於表 2 中。如表 2 所示，雙面覆銅層壓板 3 的 5 GHz 及 10 GHz 的傳輸損耗分別為 2.5 dB/10 cm 及 3.9 dB/10 cm，但對於鹽酸的滲入為 52.7 μm 。而且，剝離強度的初始值及 150°C、1000 小時後的保持率分別在澆鑄側為 1.2 kN/m 及 20%，在層疊側為 1.4 kN/m 及 17%。

【0091】 （比較例 3）

準備電解銅箔（厚度為 12 μm 、聚醯亞胺絕緣層側的 MD 方向的面粗糙度 Rz 為 0.8 μm 、Ra 為 0.2 μm ）。對該銅箔的表面進行粗化處理後，進行包含規定量的鎳的鍍敷處理（金屬析出處理），其次進行包含規定量的鈷及鉬的鍍敷處理，進一步依序進行鍍鋅處理及鉻酸鹽處理，獲得銅箔 4。將銅箔 4 中的進行了金屬析出處理的金屬元素的分析值表示於表 1 中。而且，當參照銅箔 4 的剖面的 SEM 相片時，粗化處理的粗化高度的最大值為 0.09 μm 。

【0092】 使用銅箔 4 代替銅箔 1，除此以外與實施例 1 同樣地進行而獲得雙面覆銅層壓板 4。將雙面覆銅層壓板 4 的評價結果表示於表 2 中。如表 2 所示，雙面覆銅層壓板 4 的 5 GHz 及 10 GHz 的傳

輸損耗分別為 2.8 dB/10 cm 及 4.3 dB/10 cm，但對於鹽酸的滲入為 14.7 μm 。而且，剝離強度的初始值及 150°C、1000 小時後的保持率分別在澆鑄側為 1.1 kN/m 及 31%，在層疊側為 1.6 kN/m 及 41%。

【0093】 將以上結果匯總表示於表 1 及表 2 中。

【0094】

[表 1]

銅箔	表面粗糙度[μm]		粗化高度 [μm]	金屬析出處理[mg/dm^2]			
	Ra	Rz		Ni	Co	Mo	Co+Mo
銅箔 1	0.1	0.5	0.25	0.01	0.36	0.23	0.59
銅箔 2	0.1	0.4	0.36	1.20	1.70	0.00	1.70
銅箔 3	0.1	0.4	0.12	0.38	0.00	0.00	0.00
銅箔 4	0.2	0.8	0.09	0.46	0.05	0.07	0.12

【0095】

[表 2]

	傳輸損耗 [dB/10 cm]		耐化學品性	黏著強度及長期可靠性	
	5 GHz	10 GHz		澆鑄側	層疊側
			滲入寬度 [μm]	剝離強度 [kN/m] (保持率[%])	剝離強度 [kN/m] (保持率[%])
實施例 1	2.5	3.9	0.0	1.1 (82)	1.6 (73)
比較例 1	3.4	5.2	未測定	未測定	未測定
比較例 2	2.5	3.9	52.7	1.2 (20)	1.4 (17)
比較例 3	2.8	4.3	14.7	1.1 (31)	1.6 (41)

【0096】 以上，以例示的目的對本發明的實施方式進行了詳細說明，但本發明並不受到所述實施方式制約。



IPC 分類：

H05K 1/05 (2006.01)

H05K 1/11 (2006.01)

I680700

【發明摘要】

【中文發明名稱】覆銅層壓板及印刷配線板

【中文】提供覆銅層壓板及印刷配線板，包含聚醯亞胺絕緣層和銅箔，a) 聚醯亞胺絕緣層包含與銅箔的表面相接的黏著性聚醯亞胺層與低膨脹性聚醯亞胺層；b) 黏著性聚醯亞胺層包含相對酸酐成分含50莫耳%以上的PMDA、相對二胺成分含50莫耳%以上的BAPP的聚醯亞胺；c) 低膨脹性聚醯亞胺層包含相對於酸酐成分含70莫耳~100莫耳%的PMDA的聚醯亞胺；d) 對銅箔的與黏著性聚醯亞胺層相接的面進行粗化處理，Rz為1.0 μm以下、Ra為0.2 μm以下；e) 在銅箔的與黏著性聚醯亞胺層相接的面所附著的Ni量為0.01以下、Co量為0.01~0.5、Mo量為0.01~0.5、Co+Mo為0.1~0.7 (單位mg/dm²)。

【指定代表圖】無。

【代表圖之符號簡單說明】

【特徵化學式】

無

【發明申請專利範圍】

【第1項】一種覆銅層壓板，其是包含聚醯亞胺絕緣層、和在所述聚醯亞胺絕緣層的至少其中一個面上的銅箔的覆銅層壓板，所述覆銅層壓板的特徵在於具有下述構成a~構成e：

a)所述聚醯亞胺絕緣層包含與所述銅箔的表面相接的黏著性聚醯亞胺層(i)、直接或間接層壓於所述黏著性聚醯亞胺層(i)上的低膨脹性聚醯亞胺層(ii)；

b)所述黏著性聚醯亞胺層(i)包含使四羧酸酐成分與二胺成分反應而所得的聚醯亞胺，相對於所述四羧酸酐成分而言，含有50莫耳%以上的均苯四甲酸二酐(PMDA)，相對於所述二胺成分而言，含有50莫耳%以上的2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙烷(BAPP)；

c)所述低膨脹性聚醯亞胺層(ii)包含使四羧酸酐成分與二胺成分反應而所得的聚醯亞胺，相對於所述四羧酸酐成分而言，在70莫耳%~100莫耳%的範圍內含有均苯四甲酸二酐；

d)對所述銅箔中的與所述黏著性聚醯亞胺層(i)相接的面進行粗化處理，所述銅箔表面的十點平均粗糙度(Rz)為1.0 μm以下，算術平均高度(Ra)為0.2 μm以下；

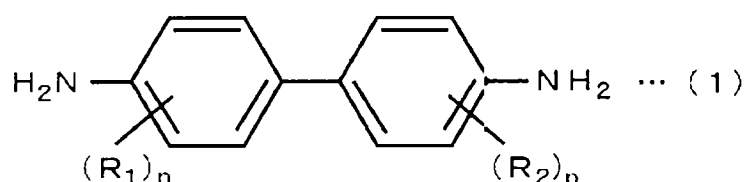
e)在所述銅箔中的與所述黏著性聚醯亞胺層(i)相接的面所附著的鎳元素的量(Ni)為0.01 mg/dm²以下，鈷元素的量(Co)為0.01 mg/dm²~0.5 mg/dm²的範圍內、鉬元素的量(Mo)為0.01

mg/dm² ~ 0.5 mg/dm² 的範圍內，且鈷元素及鉬元素的總量 (Co+Mo) 為 0.1 mg/dm² ~ 0.7 mg/dm² 的範圍內。

【第2項】如申請專利範圍第1項所述的覆銅層壓板，其中：所述銅箔的粗化處理可通過所述銅箔的剖面的掃描式電子顯微鏡 (SEM) 觀察而確認，利用所述掃描式電子顯微鏡觀察而測定的粗化高度的最大值不足 0.6 μm。

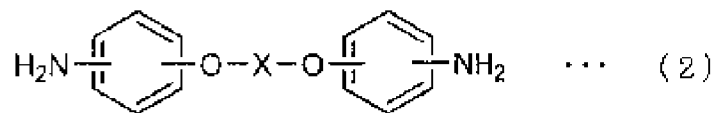
【第3項】如申請專利範圍第1項或第2項所述的覆銅層壓板，其中：所述黏著性聚醯亞胺層 (i) 相對於所述四羧酸酐成分而言，在 90 莫耳% ~ 96 莫耳% 的範圍內含有均苯四甲酸二酐，在 4 莫耳% ~ 10 莫耳% 的範圍內含有選自由 3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐 (BPDA) 及 4,4'-氧雙鄰苯二甲酸二酐 (ODPA) 所構成的群組的一種以上的四羧酸酐。

【第4項】如申請專利範圍第1項或第2項所述的覆銅層壓板，其中：所述低膨脹性聚醯亞胺層 (ii) 相對於所述二胺成分而言，在 70 莫耳% ~ 100 莫耳% 的範圍內含有下述通式 (1) 所表示的二胺，在 0 莫耳% ~ 30 莫耳% 的範圍內含有下述通式 (2) 所表示的二胺；

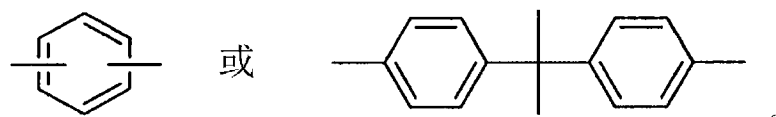


[式中，R₁、R₂ 獨立地表示氫原子、或也可以被鹵素原子或苯基取

代的烷基， R_1 、 R_2 的至少兩個表示也可以被鹵素原子或苯基取代的烷基， n 表示 1~4 的整數]



[式中，X 表示以下的結構]



【第5項】一種印刷配線板，其特徵在於：對如申請專利範圍第1項至第4項中任一項所述的覆銅層壓板的銅箔進行配線電路加工而成。