



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115335223 A

(43) 申请公布日 2022. 11. 11

(21) 申请号 202180024723.3

(22) 申请日 2021.03.26

(30) 优先权数据

2020-062850 2020.03.31 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2022.09.22

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2021/012762 2021.03.26

(87) PCT国际申请的公布数据

W02021/200611 JA 2021.10.07

(71) 申请人 富士胶片株式会社

地址 日本国东京都

(72) 发明人 一木孝彦 望月佳彦

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司 11021

专利代理师 薛海蛟

(51) Int.Cl.

B32B 27/00 (2006.01)

B32B 9/00 (2006.01)

B32B 27/30 (2006.01)

C08L 67/03 (2006.01)

B32B 15/08 (2006.01)

C09J 7/35 (2006.01)

H05K 1/03 (2006.01)

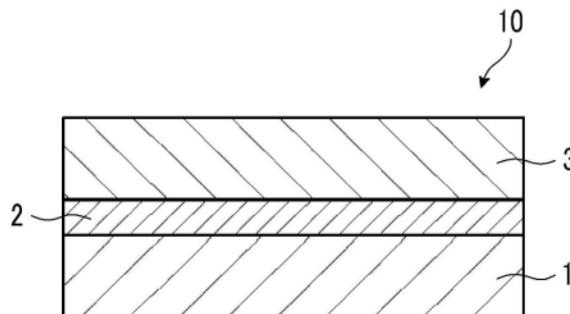
权利要求书1页 说明书12页 附图1页

(54) 发明名称

覆金属层压板用层压片及其制造方法、以及覆金属层压板及其制造方法

(57) 摘要

本发明的课题为提供一种覆金属层压板用层压片及其制造方法,该覆金属层压板用层压片包括包含液晶聚合物或氟聚合物的基材及粘接剂层,并且与形成于粘接剂层上的金属层的密合性优异。并且,本发明的另一课题为提供一种覆金属层压板及其制造方法。本发明的覆金属层压板用层压片是依次层叠包含液晶聚合物或氟聚合物的基材、无机氧化物层及粘接剂层而成。



1. 一种覆金属层压板用层压片,其依次层叠有包含液晶聚合物或氟聚合物的基材、无机氧化物层及粘接剂层。
2. 根据权利要求1所述的覆金属层压板用层压片,其中,所述粘接剂层包含树脂作为主要成分。
3. 根据权利要求1或2所述的覆金属层压板用层压片,其中,所述粘接剂层为B阶状态。
4. 根据权利要求1至3中任一项所述的覆金属层压板用层压片,其中,在所述无机氧化物层中,选自金属原子及半金属原子的成分中含量最多的原子为硅原子。
5. 一种覆金属层压板用层压片的制造方法,其具有:
无机氧化物层形成工序,通过等离子化学气相沉积法在包含液晶聚合物或氟聚合物的基材的表面形成无机氧化物层;及
粘接剂层形成工序,在所述无机氧化物层上形成粘接剂层。
6. 根据权利要求5所述的覆金属层压板用层压片的制造方法,其中,使用以四乙氧基硅烷为主要成分的原料气体来形成所述无机氧化物层。
7. 根据权利要求5或6所述的覆金属层压板用层压片的制造方法,其中,所述等离子化学气相沉积法为大气压等离子化学气相沉积法。
8. 根据权利要求5至7中任一项所述的覆金属层压板用层压片的制造方法,其中,所述粘接剂层包含树脂作为主要成分。
9. 根据权利要求5至8中任一项所述的覆金属层压板用层压片的制造方法,其中,所述粘接剂层为B阶状态。
10. 一种覆金属层压板的制造方法,其具有:
金属层形成工序,在权利要求1至4中任一项所述的覆金属层压板用层压片的所述粘接剂层上热压接金属箔而形成金属层。
11. 一种覆金属层压板的制造方法,其具有:
通过权利要求5至9中任一项所述的覆金属层压板用层压片的制造方法来制造覆金属层压板用层压片的工序;及
金属层形成工序,在所述覆金属层压板用层压片中的所述粘接剂层上热压接金属箔而形成金属层。
12. 一种覆金属层压板,其依次层叠有包含液晶聚合物或氟聚合物的基材、无机氧化物层、树脂层及金属层。

覆金属层压板用层压片及其制造方法、以及覆金属层压板及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种覆金属层压板用层压片及其制造方法、以及覆金属层压板及其制造方法。

背景技术

[0002] 在作为下一代通信技术的第5代(5G)移动通信系统中使用迄今为止以上的高频率及宽带。因此,作为用以5G移动通信系统的电路基板用基板薄膜,要求具有低介电常数及低介电损耗正切特性,利用各种材料进行了开发。

[0003] 作为这样的基板薄膜之一,可举出包含液晶聚合物(LCP:liquid crystal polymer)的聚合物薄膜。相较于在第4代(4G)移动通信系统中用作电路基板用基板薄膜的一般的聚酰亚胺及玻璃环氧薄膜,包含液晶聚合物的聚合物薄膜的介电常数低,并且介电损耗正切低。

[0004] 例如,在专利文献1中公开了一种在液晶聚合物薄膜的单面依次层叠有粘接剂层及金属箔的覆金属层压板。

[0005] 以往技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:国际公开2018/163999号

发明内容

[0008] 发明要解决的技术课题

[0009] 本发明人等对专利文献1中所记载的覆金属层压板进行研究的结果,明确了金属箔的密合性未必充分,有进一步改善的空间。

[0010] 另外,作为上述的具有低介电常数及低介电损耗正切的特性的薄膜,包含氟聚合物的薄膜与液晶聚合物薄膜一起也备受瞩目。

[0011] 因此,本发明的课题为提供一种覆金属层压板用层压片及其制造方法,该覆金属层压板用层压片包括包含液晶聚合物或氟聚合物的基材及粘接剂层,并且与形成于粘接剂层上的金属层的密合性优异。

[0012] 并且,本发明的课题也为提供一种覆金属层压板及其制造方法。

[0013] 用于解决技术课题的手段

[0014] 本发明人等发现了通过以下结构能够解决上述课题。

[0015] (1)一种覆金属层压板用层压片,其依次层叠有包含液晶聚合物或氟聚合物的基材、无机氧化物层及粘接剂层。

[0016] (2)根据(1)所述的覆金属层压板用层压片,其中,

[0017] 上述粘接剂层包含树脂作为主要成分。

[0018] (3)根据(1)或(2)所述的覆金属层压板用层压片,其中,

- [0019] 上述粘接剂层为B阶状态。
- [0020] (4)根据(1)至(3)的任一项所述的覆金属层压板用层压片,其中,
- [0021] 在上述无机氧化物层中,选自金属原子及半金属原子的成分中含量最多的原子为硅原子。
- [0022] (5)一种覆金属层压板用层压片的制造方法,其具有:
- [0023] 无机氧化物层形成工序,通过等离子化学气相沉积法在包含液晶聚合物或氟聚合物的基材的表面形成无机氧化物层;及
- [0024] 粘接剂层形成工序,在上述无机氧化物层上形成粘接剂层。
- [0025] (6)根据(5)所述的覆金属层压板用层压片的制造方法,其中,
- [0026] 使用以四乙氧基硅烷为主要成分的原料气体来形成上述无机氧化物层。
- [0027] (7)根据(5)或(6)所述的覆金属层压板用层压片的制造方法,其中,
- [0028] 上述等离子化学气相沉积法为大气压等离子化学气相沉积法。
- [0029] (8)根据(5)至(7)的任一项所述的覆金属层压板用层压片的制造方法,其中,
- [0030] 上述粘接剂层包含树脂作为主要成分。
- [0031] (9)根据(5)至(8)的任一项所述的覆金属层压板用层压片的制造方法,其中,
- [0032] 上述粘接层为B阶状态。
- [0033] (10)一种覆金属层压板的制造方法,其具有:
- [0034] 金属层形成工序,在(1)至(4)的任一项所述的覆金属层压板用层压片的上述粘接剂层上热压接金属箔而形成金属层。
- [0035] (11)一种覆金属层压板的制造方法,其具有:
- [0036] 通过(5)至(9)的任一项所述的覆金属层压板用层压片的制造方法来制造覆金属层压板用层压片的工序;及
- [0037] 金属层形成工序,在上述覆金属层压板用层压片中的上述粘接剂层上热压接金属箔而形成金属层。
- [0038] (12)一种覆金属层压板,其依次层叠有包含液晶聚合物或氟聚合物的基材、无机氧化物层、树脂层及金属层。
- [0039] 发明效果
- [0040] 根据本发明,能够提供一种覆金属层压板用层压片及其制造方法,该覆金属层压板用层压片包括包含液晶聚合物或氟聚合物的基材及粘接剂层,并且与形成于粘接剂层上的金属层的密合性优异。
- [0041] 并且,根据本发明,还能够提供一种覆金属层压板及其制造方法。

附图说明

- [0042] 图1是表示覆金属层压板用层压片的实施方式的一例的示意图。
- [0043] 图2是表示覆金属层压板的实施方式的一例的示意图。

具体实施方式

- [0044] 以下,对本发明进行详细说明。
- [0045] 另外,本说明书中,使用“~”表示的数值范围是指将“~”前后所记载的数值作为

下限值及上限值而包含的范围。

[0046] 并且,在本说明书中阶段性记载的数值范围内,可以将某一数值范围内记载之上限值或下限值替换为其他阶段性记载的数值范围的上限值或下限值。并且,在本说明书中记载的数值范围内,可以将某一数值范围内记载之上限值或下限值替换为实施例中所示的值。

[0047] [覆金属层压板用层压片及其制造方法]

[0048] 作为本发明的覆金属层压板用层压片的特征点,可举出在包含液晶聚合物或氟聚合物的基材与粘接剂层之间具有无机氧化物层的点。

[0049] 在使用具有上述结构的本发明的覆金属层压板用层压片来形成的覆金属层压板中,金属层的密合性高。

[0050] 虽然上述结构和效果的作用机制尚不清楚,但是本发明人等推测如下。液晶聚合物及氟聚合物由于其疏水性结构而表面能小。因此,包含液晶聚合物或氟聚合物的基材具有与由金属箔的金属材料形成的金属层的密合性低的问题。另一方面,如专利文献1所示,在基材与金属层之间导入粘接剂层的方法中,能够在一定程度上改善密合性,但是不易实现在印刷布线基板等用途中所要求的剥离强度(通常为7N/cm以上)。通过此次研究,本发明人等发现了上述问题是由在包含液晶聚合物或氟聚合物的基材与粘接剂层固化而成的树脂层之间的密合性不良引起的。因此,在上述覆金属层压板用层压片中,通过在基材与粘接剂层之间配置无机氧化物层,提高了粘接剂层固化而获得的树脂层(相当于固化树脂层)与包含液晶聚合物或氟聚合物的基材之间的密合性。

[0051] 另外,作为形成无机氧化物层的方法,如后述,可举出使用包含有机硅化合物的原料气体通过等离子化学气相沉积法(优选为大气压等离子化学气相沉积法)在基材的表面形成氧化硅膜的方法作为一例。上述方法尤其适合于在包含液晶聚合物的基材上形成无机氧化物层的情形。包含液晶聚合物的基材通常由直线结构的分子堆叠成平面状而构成。若为了提高密合性而对这样的基材实施基于等离子的表面处理,则趋于在等离子体处理面上液晶分子低分子量化而发生凝聚破坏。另一方面,在应用了使用了包含有机硅化合物的原料气体的等离子化学气相沉积法的情形下,推测在等离子体处理面上液晶分子低分子量化的过程中,重新产生硅原子与液晶分子的化学键,作为产生该化学键的结果,推测可抑制由液晶分子的低分子量化引起的凝聚破坏。即,根据上述方法,能够抑制凝聚破坏的同时在包含液晶聚合物的基材上形成无机氧化物层,因此能够实现更高的剥离强度。

[0052] 以下,对本发明的覆金属层压板用层压片的结构进行详细叙述。并且,同时也对其制造方法进行详细叙述。

[0053] (第1实施方式的覆金属层压板用层压片)

[0054] 图1是覆金属层压板用层压片的一实施方式的剖视图。

[0055] 覆金属层压板用层压片10依次具有包含液晶聚合物或氟聚合物的基材1、无机氧化物层2及粘接剂层3。

[0056] 另外,可以在粘接剂层3的与无机氧化物层2相反的一面配置保护膜。

[0057] 覆金属层压板用层压片为后述的能够用以覆金属层压板的制造的部件。在使用覆金属层压板用层压片10来制造覆金属层压板的情形下,在覆金属层压板用层压片10的粘接剂层3的与无机氧化物层相反的一面层叠金属层。即,粘接剂层3的与无机氧化物层2相反的

一面成为与用以形成金属层的金属材料(例如,金属箔等)的粘接面(优选为热压界面)。

[0058] 以下,对构成覆金属层压板用层压片10的基材1、无机氧化物层2及粘接剂层3的结构进行详细叙述。

[0059] <基材>

[0060] 基材可以为片状、薄膜状及板状中的任意形状。

[0061] 作为基材的厚度的下限值,就强度更优异的观点及/或在适用以多层电路基板的情形下层间绝缘性更优异的观点而言,优选为 $5\mu\text{m}$ 以上,更优选为 $12\mu\text{m}$ 以上。并且,作为上限值,就加工性更优异的观点而言,优选为 $10\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $100\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为 $80\mu\text{m}$ 以下,尤其优选为 $60\mu\text{m}$ 以下。

[0062] 基材包含液晶聚合物或氟系聚合物。以下,有时还将包含液晶聚合物的基材称为液晶聚合物基材。并且,有时还将包含氟系聚合物的基材称为氟系聚合物基材。

[0063] (液晶聚合物基材)

[0064] 在液晶聚合物中具有在熔融状态下显示液晶性的热致液晶聚合物和在溶液状态下显示液晶性的溶致液晶聚合物。作为液晶聚合物,可以为任意形态,但是就热塑性的观点及介电特性更优异的观点而言,优选为热致液晶聚合物。关于热致液晶聚合物,只要是能够熔融成形的液晶聚合物,则对其化学组成并无特别限制,但是例如可举出热塑性液晶聚酯及在热塑性液晶聚酯导入酰胺键而得的热塑性聚酯酰胺等。作为热致液晶聚合物,例如,可举出国际公开第2018/163999号的0023~0024段中所记载的热塑性液晶聚合物及国际公开第2015/064437号中所记载的热塑性液晶聚合物等。

[0065] 并且,液晶聚合物可以使用市售品,例如,可举出Polyplastics Co.,Ltd.制造的LAPEROS(商品名称)系列。

[0066] 液晶聚合物基材中,相对于液晶聚合物基材的总质量,液晶聚合物的含量优选为40质量%以上,更优选为60质量%以上,就介电特性更优异的观点而言,进一步优选为80质量%以上。另外,作为上限值,例如为100质量%以下,优选为99质量%以下,更优选为97质量%以下。

[0067] 在液晶聚合物基材中可以包含无机填充剂。若对液晶聚合物施加剪切应力,则显示强的各向异性,因此在制造液晶聚合物基材时,有时为了缓解在对液晶聚合物进行熔融加工时产生的分子取向的各向异性而添加无机填充剂。作为无机填充剂,并无特别限制,但是例如可举出滑石、云母、氧化铝、氧化钛、氧化硅、氮化硅及炭黑等。

[0068] 作为无机填充剂的形状,并无特别限制,例如,可举出球状、板状、棒状、针状及不定形等。并且,作为无机填充剂的平均粒径(体积平均粒径),并无特别限制,但是优选为 $0.050\sim 10\mu\text{m}$ 。

[0069] 作为液晶聚合物基材中的无机填充剂的含量,相对于液晶聚合物基材的总质量,例如为0.5质量%以上,优选为1质量%以上,更优选为1.5质量%以上。作为无机填充剂的含量的上限值,就确保介电特性的观点而言,相对于液晶聚合物基材的总质量,优选为20质量%以下,更优选为15质量%以下。

[0070] 并且,在液晶聚合物基材中可以包含除了液晶聚合物以外的其他聚合物。作为其他聚合物,可举出热塑性树脂及弹性体等。另外,弹性体表示出弹性变形的高分子化合物。即,相当于具有如下性质的高分子化合物:在施加外力时,随着该外力而瞬时变形,并且

在去除外力时,在短时间内恢复到原始形状。

[0071] 作为热塑性树脂,可举出聚氨酯树脂、聚酯树脂、(甲基)丙烯酸树脂、聚苯乙烯树脂、氟树脂、聚酰亚胺树脂、氟化聚酰亚胺树脂、聚酰胺树脂、聚酰胺酰亚胺树脂、聚醚酰亚胺树脂、纤维素酰化物树脂、聚氨酯树脂、聚醚醚酮树脂、聚碳酸酯树脂、聚烯烃树脂(例如,聚乙烯树脂、聚丙烯树脂、包含环状烯烃共聚物的树脂、脂环式聚烯烃树脂)、聚芳酯树脂、聚醚砜树脂、聚砜树脂、茚环改性聚碳酸酯树脂、脂环改性聚碳酸酯树脂及茚环改性聚酯树脂等。

[0072] 作为弹性体,并无特别限定,例如,可举出包含源自苯乙烯的重复单元的弹性体(聚苯乙烯系弹性体)、聚酯系弹性体、聚烯烃系弹性体、聚氨酯系弹性体、聚酰胺系弹性体、聚丙烯酸系弹性体、硅酮系弹性体及聚酰亚胺系弹性体等。另外,弹性体可以为氢化物。

[0073] 作为聚苯乙烯系弹性体,可举出苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS)、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SIS)、聚苯乙烯-聚(乙烯-丙烯)二嵌段共聚物(SEP)、聚苯乙烯-聚(乙烯-丙烯)-聚苯乙烯三嵌段共聚物(SEPS)、聚苯乙烯-聚(乙烯-丁烯)-聚苯乙烯三嵌段共聚物(SEBS)及聚苯乙烯-聚(乙烯/乙炔-丙烯)-聚苯乙烯三嵌段共聚物(SEEPS)。

[0074] 并且,在液晶聚合物基材中可以包含除了上述以外的成分。作为这样的其他成分,例如,可举出交联成分、相溶成分、增塑剂、稳定剂、润滑剂及着色剂等。

[0075] 作为液晶聚合物基材的物性及制造方法,例如,能够转用国际公开第2018/163999号说明书的0027~0034段中所记载的液晶聚合物薄膜的物性及其制造方法。

[0076] 作为液晶聚合物基材,例如,还能够使用CHIYODA INTEGR CO.,LTD.的PELLICULE LCP(商品名称)等市售品。

[0077] (氟系聚合物基材)

[0078] 作为构成氟系聚合物基材的氟系聚合物,并无特别限制,例如,优选为聚四氟乙烯(PTFE)、聚偏二氟乙烯(PVdF)、四氟乙烯/六氟丙烯共聚物(FEP)、四氟乙烯/全氟(烷基乙烯基醚)共聚物(PFA)及乙烯/四氟乙烯共聚物(ETFE)等。

[0079] 另外,作为氟系聚合物,例如,也优选为日本特开2013-078947号公报的0024~0041段、日本特开2002-053620号公报及国际公开第97/021779号中所公开的四氟乙烯/全氟(烷基乙烯基醚)共聚物。

[0080] 氟系聚合物基材中,相对于氟系聚合物基材的总质量,氟系聚合物的含量优选为40质量%以上,更优选为60质量%以上,就介电特性更优异的观点而言,进一步优选为80质量%以上。另外,作为上限值,例如为100质量%以下,优选为99质量%以下,更优选为97质量%以下。

[0081] 并且,在氟系聚合物基材中可以包含除了上述以外的成分。作为这样的其他成分,例如,可举出无机填充剂、除了氟系聚合物以外的其他聚合物、交联成分、相溶成分、增塑剂、稳定剂、润滑剂及着色剂等。另外,作为无机填充剂及除了氟系聚合物以外的其他聚合物,可举出上述的液晶聚合物可以包含的已叙述的无机填充剂及其他聚合物等。

[0082] <无机氧化物层>

[0083] 关于无机氧化物层,只要包含无机氧化物,则并无特别限制。

[0084] 作为形成无机氧化物层的无机氧化物的种类,例如,可举出氧化硅、氧化铝、氧化

锡、氧化镁、氧氮化硅、氧碳化硅及这些的混合物,但是优选为氧化硅或氧化铝,更优选为氧化硅。作为氧化硅,可以为 SiO 、 SiO_2 及这些的混合物中的任一个。

[0085] 另外,氧碳化硅是指由 SiO_xC_y 表示的、具有Si原子、O原子及C原子随机键合的状态的无机硅化合物。

[0086] 并且,无机氧化物层优选为包含硅原子作为主要成分。在此,“包含硅原子作为主要成分”是指在无机氧化物层中选自金属原子及半金属原子(另外,作为半金属原子,可举出硼原子、硅原子、锗原子、砷原子、铟原子、碲原子、钋原子及铷原子。)的成分中含量(原子%)最多的原子为硅原子。

[0087] 作为无机氧化物层的形成方法,并无特别限制,但是例如可举出真空蒸镀法、溅射法、离子镀法及等离子化学气相沉积法(CVD:Chemical Vapor Deposition)。其中,就金属层的密合性进一步提高的观点而言,优选为等离子化学气相沉积法(以下,还称为“等离子CVD法”),就无需减压且更适合于连续生产的观点而言,更优选为大气压等离子CVD法。

[0088] 另外,在通过除了等离子CVD法以外的方法形成无机氧化物层的情形下,在基材上形成无机氧化物层之前,也优选为对基材的表面实施基于电晕放电处理、UV照射处理、碱液处理及喷砂处理等处理的粗面化。

[0089] 以下,对通过等离子CVD法形成无机氧化物层的方法进行说明。

[0090] 等离子CVD法为利用等离子分解原料气体并将其沉积在基材的表面上的成膜法。

[0091] 作为通过等离子CVD法形成无机氧化物层时的原料气体,例如,可举出单硅烷(SiH_4)、有机硅化合物及有机铝化合物等。

[0092] 作为有机硅化合物及有机铝化合物的分子量,就容易气化的观点而言,优选为500以下,更优选为30~400。

[0093] 作为有机硅化合物的具体例,例如,可举出四乙氧基硅烷(TEOS)、六甲基二硅氮烷(HMDS)、二甲基二硅氮烷、三甲基二硅氮烷、四甲基二硅氮烷、五甲基二硅氮烷、四甲氧基硅烷(TMOS)、六甲基二硅氧烷、1,1,3,3-四甲基二硅氧烷、乙烯基三甲基硅烷、甲基三甲基硅烷、六甲基二硅烷、甲基硅烷、二甲基硅烷、三甲基硅烷、二乙基硅烷、丙基硅烷、苯基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷及八甲基环四硅氧烷等。

[0094] 作为有机硅化合物,其中,就处理性优异的观点而言,优选为四乙氧基硅烷。

[0095] 有机硅化合物可以单独使用一种,也可以同时使用两种以上。

[0096] 作为有机铝化合物,例如,可举出三甲基铝、乙醇铝、异丙醇铝、二异丙醇单仲丁酸铝、仲丁酸铝、乙基乙酰乙酸二异丙醇铝、三乙基乙酰乙酸铝、烷基乙酰乙酸二异丙醇铝、双乙基乙酰乙酸单乙酰丙酮铝及三乙酰丙酮铝等。

[0097] 作为有机铝化合物,其中,就处理性优异的观点而言,优选为三甲基铝。

[0098] 有机铝化合物可以单独使用一种,也可以同时使用两种以上。

[0099] 在通过等离子CVD法形成无机氧化物层的情形下,作为原料气体的主要成分,优选为单硅烷或有机硅化合物,更优选为有机硅化合物,进一步优选为四乙氧基硅烷。在此,原料气体的主要成分是指原料气体所包含的气体种类中含量(体积%)最多的成分。

[0100] 其中,原料气体包含有机硅化合物(优选为四乙氧基硅烷)作为主要成分,相对于原料气体的总体积,上述有机硅化合物(优选为四乙氧基硅烷)的含量优选为80体积%以

上,更优选为90体积%以上。另外,作为上限值,并无特别限制,但是为100体积%以下。

[0101] 并且,在通过等离子CVD法形成无机氧化物层的情形下,可以与原料气体一起使用能够形成氧化物的氧气及臭氧等反应气体、载气以及放电用气体。作为载气及放电用气体,例如,能够使用氩气、氦气、氖气及氙气等稀有气体、氢气以及氮气。

[0102] 在通过等离子CVD法形成无机氧化物层的情形下,实施等离子CVD的空间的压力(真空度)能够根据原料气体的种类等而适当地调节,但是优选为1Pa~101300Pa(大气压),就无需减压且更适合于连续生产的观点而言,更优选为大气压。

[0103] 作为无机氧化物层的厚度,并无特别限制,但是就能够减小与基材的机械强度差而抑制由应力集中引起的凝聚破坏的观点而言,优选为100nm以下。另一方面,作为无机氧化物层的厚度的下限值,并无特别限制,但是就成膜稳定性更优异的观点而言,优选为1nm以上。

[0104] <粘接剂层>

[0105] 粘接剂层为由粘接剂形成的层。

[0106] 作为上述粘接剂,只要是能够与用以形成金属层的金属材料(例如,金属箔等)粘接的粘接剂,则并无特别限制,但是优选为能够与金属材料热压接的粘接剂,更优选为以热固性树脂及热塑性树脂等树脂为主要成分的粘接剂。在此,粘接剂中的主要成分是指粘接剂中所包含的成分中含量(质量%)最多的成分。

[0107] 在粘接剂中,作为树脂的含量,相对于粘接剂的总质量,优选为50质量%以上,更优选为60质量%以上,进一步优选为70质量%以上,尤其优选为80质量%以上,尤其优选为85质量%以上。另外,作为其上限值,并无特别限制,但是例如为100质量%以下。

[0108] 作为上述树脂,优选为热固性树脂或热塑性树脂,就更容易与用以形成金属层的金属材料(例如,金属箔等)热压接的观点而言,更优选为热固性树脂。

[0109] 作为热固性树脂,例如,可举出环氧树脂、NBR(NBR是指丙烯腈丁二烯橡胶的简称。)-酚系树脂、苯酚-缩丁醛系树脂、环氧-NBR系树脂、环氧-酚系树脂、环氧-尼龙系树脂、环氧-聚酯系树脂、环氧-丙烯酸系树脂、丙烯酸系树脂、聚酰胺-环氧-醛系树脂、聚酰亚胺系树脂及聚酰亚胺硅氧烷-环氧树脂等。

[0110] 作为热塑性树脂,可举出聚酰胺系树脂、聚酯系树脂、聚酰亚胺系粘接剂及聚酰亚胺硅氧烷系粘接剂等。

[0111] 并且,粘接剂层可以以半固化状态(B阶段)包含热固性树脂。换言之,粘接剂层可以为B阶状态。

[0112] 粘接剂层可以包含除了树脂以外的其他成分(例如,无机填充剂等)。

[0113] 另外,作为无机填充剂,并无特别限制,但是可举出与液晶聚合物基材可以包含的无机填充剂相同的物质。

[0114] 作为粘接剂层的厚度,并无特别限制,但是就能够进一步保持基材的低介电损耗正切特性的观点而言,优选为(基材厚度 \times 0.8)以下的值,更优选为(基材厚度 \times 0.5)以下的值,进一步优选为(基材厚度 \times 0.1)以下的值。另外,作为下限值,并无特别限制,但是例如为(基材厚度 \times 0.0001)以上的值。

[0115] 作为粘接剂层的形成方法,并无特别限制,例如,可举出利用气动刮刀涂布机、杆涂布机、棒涂布机、帘式涂布机、凹版涂布机、挤压涂布机、模涂布机、滑动珠涂布机及刮刀

涂布机等涂布机将粘接剂涂布于无机氧化物层上的方法及将粘接剂片材和无机氧化物层进行热压接的方法等。

[0116] 另外,在使用上述的涂布机实施粘接剂层的情形下,可以使用利用有机溶剂稀释粘接剂而得的粘接剂溶液。

[0117] 在使用粘接剂溶液形成粘接剂层的情形下,优选为将粘接剂溶液涂布于无机氧化物层上,并根据需要对涂膜实施干燥处理(例如,加热处理)的方法。

[0118] 作为粘接剂片材,例如,可以使用低介电粘接剂片材(NIKKAN INDUSTRIES Co., Ltd.制造的“SAFY”)等市售品。

[0119] 在将粘接剂片材和无机氧化物层进行热压接的方法的情形下,作为热压接的温度,就金属层的密合性进一步提高的观点而言,例如为100~250℃。并且,作为热压接的压力,就金属层的密合性进一步提高的观点而言,例如为0.1~10MPa。并且,作为热压接时间,例如为5~180分钟。

[0120] <保护膜>

[0121] 可以在粘接剂层的与无机氧化物层相反的一面配置保护膜。

[0122] 在覆金属层压板用层压片在粘接剂层的与无机氧化物层相反的一面具有保护膜的情形下,在制造覆金属层压板时剥离上述保护膜之后,在暴露的粘接剂层上形成金属层。

[0123] 作为保护膜,例如,可举出聚对苯二甲酸乙二酯薄膜、聚丙烯薄膜、聚苯乙烯薄膜及聚碳酸酯薄膜。

[0124] 作为保护膜,例如,可以使用日本特开2006-259138号公报的0083~0087及0093段中所记载的保护膜。

[0125] 作为保护膜,例如,可以使用Oji F-Tex Co.,Ltd.制造的ALPHAN(注册商标)FG-201、Oji F-Tex Co.,Ltd.制造的ALPHAN(注册商标)E-201F、TORAY ADVANCED FILM CO.,LTD.制造的Cera Peel(注册商标)25WZ及TORAY INDUSTRIES,INC.制造的Lumirror(注册商标)16QS62(16KS40)。

[0126] (第1实施方式的覆金属层压板用层压片的制造方法)

[0127] 作为第1实施方式的覆金属层压板用层压片的制造方法,并无特别限制,但是优选为具有以下所示的工序1及工序2。

[0128] 工序1:通过等离子化学气相沉积法(等离子CVD法)在包含液晶聚合物或氟聚合物之基材的表面形成无机氧化物层的无机氧化物层形成工序

[0129] 工序2:在上述无机氧化物层上形成粘接剂层的粘接剂层形成工序

[0130] <工序1>

[0131] 工序1为通过等离子CVD法(优选为大气压等离子CVD法)在包含液晶聚合物或氟聚合物的基材的表面形成无机氧化物层的无机氧化物层形成工序。

[0132] 关于基材及无机氧化物层的结构,如上所述。并且,关于基于等离子CVD法的无机氧化物层的形成方法,也如上所述。

[0133] <工序2>

[0134] 工序2为在工序1中获得的无机氧化物层上形成粘接剂层的粘接剂层形成工序。

[0135] 关于粘接剂层的结构,如上所述。并且,关于粘接剂层的形成方法,也如上所述。

[0136] [覆金属层压板及其制造方法]

[0137] 以下,对本发明的覆金属层压板的结构进行详细叙述。并且,同时也对其制造方法进行详细叙述。

[0138] (第1实施方式的覆金属层压)

[0139] 图2是覆金属层压板的一实施方式的剖视图。

[0140] 覆金属层压板20依次具有包含液晶聚合物或氟聚合物的基材1、无机氧化物层2、树脂层4及金属层5。

[0141] 覆金属层压板能够使用上述的覆金属层压板用层压片10来形成。作为具体方法,可举出将覆金属层压板用层压片10和铜箔等金属箔以覆金属层压板用层压片10中的粘接剂层3的暴露面(即,粘接剂层3的与无机氧化物层2相反的一面)与金属箔对置的方式进行热压接的方法。另外,在将上述的覆金属层压板用层压片10适用以覆金属层压板的情形下,覆金属层压板用层压片10中的粘接剂层3优选为包含热固型树脂作为主要成分。通过热压接处理,粘接剂层3中的上述热固型树脂固化而形成树脂层(固化树脂层)4。

[0142] 以下,对构成覆金属层压板20的层中的树脂层4及金属层5的结构进行详细叙述。另外,基材1及无机氧化物层2的各结构与覆金属层压板用层压片10中的基材1及无机氧化物层2相同。

[0143] (树脂层)

[0144] 树脂层优选为包含树脂作为主要成分。

[0145] 作为树脂,优选为上述的覆金属层压板用层压片中的粘接剂层中可包含的热固性树脂固化的树脂。

[0146] 另外,树脂层中的主要成分是指树脂层中所包含的成分中含量(质量%)最多的成分。

[0147] 在树脂层中,作为树脂的含量,相对于树脂层的总固体成分,优选为50质量%以上,更优选为60质量%以上,进一步优选为70质量%以上,尤其优选为80质量%以上,最优选为85质量%以上。另外,作为其上限值,并无特别限制,但是例如为100质量%以下。

[0148] 树脂层可以包含除了树脂以外的其他成分(例如,无机填充剂等)。作为无机填充剂,并无特别限制,但是可举出与液晶聚合物基材可以包含的无机填充剂相同的物质。

[0149] 作为树脂层的厚度,并无特别限制,但是就能够进一步保持基材的低介电损耗正切特性的观点而言,优选为(基材厚度 \times 0.8)以下的值,更优选为(基材厚度 \times 0.5)以下的值,进一步优选为(基材厚度 \times 0.1)以下的值。另外,作为下限值,并无特别限制,但是例如为(基材的厚度 \times 0.0001)以上的值。

[0150] (金属层)

[0151] 作为金属层中所包含的金属,并无特别限制,能够使用公知的金属。

[0152] 作为金属层中所包含的主要成分(所谓的主要金属),例如,优选为铜、铝、铁及镍等金属以及这些金属的合金。另外,上述主要成分是指金属层中所包含的金属中含量(质量%)最大的金属。

[0153] 其中,就导电性更优异的观点而言,更优选为金属层包含铜作为主要成分。

[0154] 作为构成金属层中的主要成分的金属的含量,并无特别限制,但是通常相对于金属层的总质量,上述金属的含量优选为80质量%以上,更优选为85质量%以上,进一步优选为90质量%以上。

[0155] 金属层的厚度并无特别限制,但是就导电性进一步提高的观点及/或图案化处理更容易的观点而言,例如,优选为10~200 μm ,更优选为10~105 μm ,进一步优选为18~105 μm 。

[0156] 就传输损耗更低的观点而言,金属层的树脂层侧的表面的算术平均粗糙度Ra优选为1.0 μm 以下,更优选为0.5 μm 以下。另外,在本说明书中,“算术平均粗糙度Ra”根据JIS B 0601:2013来测量。

[0157] 可以对金属层的树脂层侧的表面进行粗化处理、防锈处理、耐热处理及耐化学性处理等表面处理。

[0158] 并且,可以对金属层的树脂层侧的表面进行用以提高与树脂层的粘接性的表面处理等。

[0159] 作为金属层的形成方法,并无特别限制,但是例如可举出使用金属箔等的方法及基于镀覆处理的方法等。

[0160] (第1实施方式的覆金属层压板的制造方法)

[0161] 作为第1实施方式的覆金属层压板的制造方法,并无特别限制,但是优选为具有以下所示的工序3。

[0162] 工序3:在上述的覆金属层压板用层压片中的粘接剂层上热压接金属箔而形成金属层的金属层形成工序

[0163] <工序3>

[0164] 工序3为在上述的覆金属层压板用层压片中的粘接剂层上热压接金属箔而形成金属层的工序。关于覆金属层压板用层压片的结构及其制造方法,如上所述。其中,覆金属层压板用层压片优选为通过具有上述的工序1及工序2的制造方法形成。

[0165] 作为金属箔,例如,能够使用电解铜箔及压延铜箔等铜箔及铜合金箔、铝箔及铝合金箔、不锈钢箔以及镍箔及镍合金箔等。

[0166] 金属箔的厚度并无特别限制,但是例如,优选为10~200 μm ,更优选为10~105 μm ,进一步优选为18~105 μm 。

[0167] 就传输损耗更低的观点而言,金属箔的与粘接剂层贴合的面的算术平均粗糙度Ra优选为1.0 μm 以下,更优选为0.5 μm 以下。

[0168] 就金属层的密合性更优异的观点而言,可以对金属箔的与粘接剂层贴合的面实施粗化处理、防锈处理、耐热处理及耐化学性处理等表面处理,进而,就金属层的密合性进一步提高的观点而言,可以实施基于硅烷偶联剂等的表面处理。

[0169] 另外,作为硅烷偶联剂,并无特别限制,可举出环氧系硅烷偶联剂(例如,3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷等)、氨系硅烷偶联剂(例如,N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷等)及巯基硅烷偶联剂(例如, γ -巯基丙基三甲氧基硅烷等)等。关于基于硅烷偶联剂等的表面处理,例如,能够通过将调节至0.001~5质量%的浓度的硅烷偶联剂的水溶液涂布于金属箔的表面之后,对涂膜进行加热干燥来实施。

[0170] 作为金属箔和粘接剂层的热压接的方法,并无特别限制,例如,能够使用市售的热压接装置。关于加热条件及加压条件,能够根据使用的材料适当地选择。

[0171] 关于金属箔和粘接剂层的热压接,将覆金属层压板用层压片和金属箔以覆金属层压板用层压片中的粘接剂层的暴露面(即,粘接剂层的与无机氧化物层相反的一面)与金属

箔对置的方式进行热压接。

[0172] 另外,在将覆金属层压板用层压片适用以覆金属层压板的情形下,覆金属层压板用层压片中的粘接剂层优选为包含热固性树脂作为主要成分。通过热压接处理,粘接剂层中的上述热固性树脂固化而形成树脂层(固化树脂层)。

[0173] 作为热压接的温度,就金属层的密合性进一步提高的观点而言,例如为100~250℃。

[0174] 作为热压接的压力,例如为0.1~10MPa,就金属层的密合性进一步提高的观点而言,优选为1~10MPa。

[0175] 并且,作为热压接时间,例如为5~180分钟。

[0176] 另外,关于热压接,可以改变温度及压力来实施多次。例如,可以在覆金属层压板用层压片的粘接剂层上层压金属箔之后,实施本压接处理。

[0177] (用途)

[0178] 关于覆金属层压板,例如,通过干式蚀刻或湿式蚀刻局部去除金属层,由此能够以印刷布线板及挠性印刷电路板(FPC)等形态使用。

[0179] 实施例

[0180] 以下,根据实施例对本发明进行进一步详细的说明。以下实施例所示的材料、使用量、比例、处理内容及处理顺序等,只要不脱离本发明的主旨,则能够适当变更。因此,本发明的范围不应被以下所示的实施例限定地解释。

[0181] [实施例1]

[0182] (覆金属层压板用层压片的制作)

[0183] <无机氧化物层形成工序>

[0184] 作为基材,使用了厚度为50μm的液晶聚合物薄膜(CHIYODA INTEGR CO.,LTD.制造的“PELLICULE LCP”)。

[0185] 对上述基材的单面进行大气压等离子体处理(<等离子生成条件>放电用气体:Ar(流量:10L/min)、脉冲电源:输出电压10kV、频率10kHz)的同时喷吹包含TEOS的气体(<原料气体>TEOS:20mg/min、<载气>N₂:2L/min),由此在基材的表面形成了厚度为5nm的无机氧化物层(SiO_x膜)。另外,SiO_x膜是指选自SiO及SiO₂中的一种以上的硅氧化物的膜。

[0186] <粘接剂层形成工序>

[0187] 在上述无机氧化物层的表面放置低介电粘接剂片材(NIKKAN INDUSTRIES Co.,Ltd.制造的“SAFY”),并使用层压机(Nikko-Materials Co.,Ltd.制造的“真空层压机V-130”),在140℃及层压压力为0.4MPa的条件下进行了1分钟的层压处理。如此,在上述无机氧化物层的表面形成了厚度为25μm的粘接剂层。

[0188] (覆铜层压板的制作)

[0189] <金属层形成工序>

[0190] (覆铜层压板前体工序)

[0191] 在上述粘接剂层上,以处理面侧与上述粘接剂层接触的方式放置铜箔(Fukuda Metal Foil&Powder Co.,Ltd.制造的“CF-T9DA-SV-18”),并使用层压机(Nikko-Materials Co.,Ltd.制造的“真空层压机V-130”),在140℃及层压压力为0.4MPa的条件下进行了1分钟的层压处理。按照上述顺序获得了铜箔层压板前体。

[0192] (本热压接工序)

[0193] 使用热压接机(Toyo Seiki Seisaku-sho,Ltd.制造的“MP-SNL”),将所获得的覆铜层压板前体在160℃及4.5MPa的条件下热压接60分钟,由此制作了覆铜层压板。

[0194] 在所获得的覆铜层压板中,无机氧化物层(SiO_x膜)的厚度为5nm,源自粘接剂层的树脂层的厚度为25μm,金属层的厚度为18μm。

[0195] (评价)

[0196] <试验片制作>

[0197] 将所获得的铜箔层压板切割成1cm×5cm的长条状而制作了试验片。

[0198] <剥离强度试验>

[0199] 以50mm/分钟的速度对所制作的试验片进行了剥离强度试验。试验的结果,金属层的剥离强度为9N/cm,剥离模式为树脂层的凝聚破坏。

[0200] [比较例1]

[0201] 不实施<无机氧化物层形成工序>而在基材的表面直接形成了粘接剂层,除此以外,通过与实施例1相同的方法制作覆铜层压板及其试验片,并进行了剥离强度试验。试验的结果,金属层的剥离强度为3N/cm,剥离模式为树脂层与液晶聚合物薄膜的界面剥离。

[0202] [比较例2]

[0203] 在<无机氧化物层形成工序>中,仅对基材的单面进行大气压等离子体处理,未使用TEOS气体,除此以外,通过与实施例1相同的方法制作覆铜层压板及其试验片,并进行了剥离强度试验。试验的结果,金属层的剥离强度为4N/cm,剥离模式为液晶聚合物薄膜的凝聚破坏。

[0204] 符号说明

[0205] 10-覆金属层压板用层压片,20-覆金属层压板,1-基材,2-无机氧化物层,3-粘接剂层,4-树脂层,5-金属层。

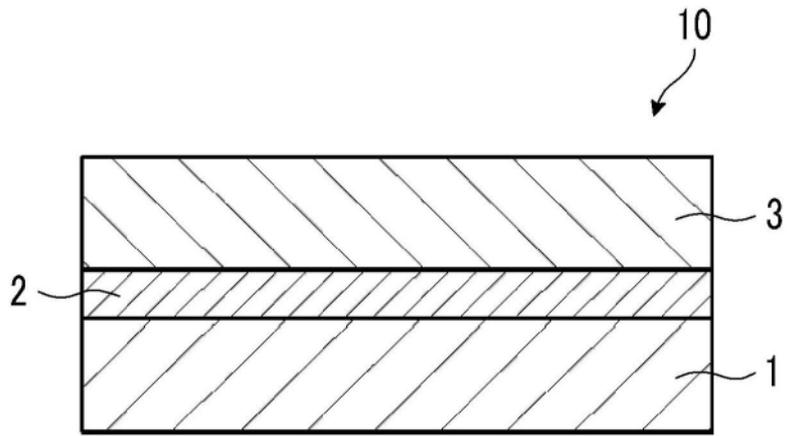


图1

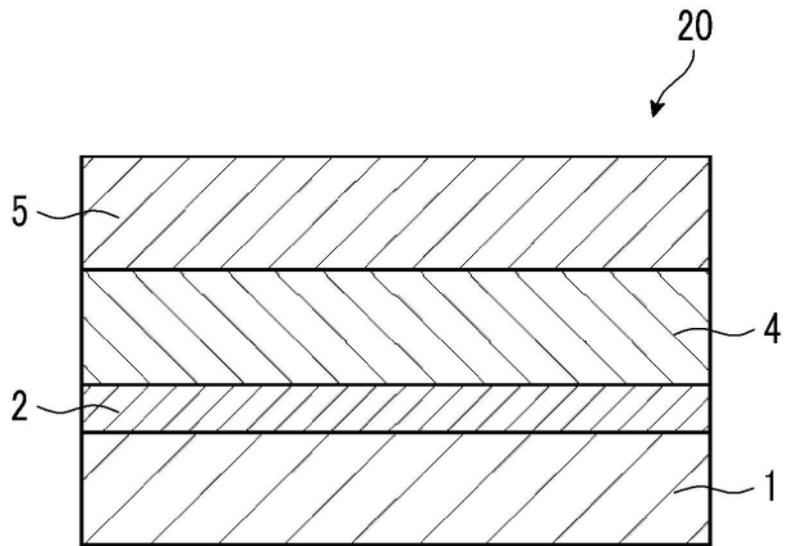


图2