



(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 202124149 A

(43)公開日：中華民國 110 (2021) 年 07 月 01 日

(21)申請案號：109137216

(22)申請日：中華民國 109 (2020) 年 10 月 27 日

(51)Int. Cl. : **B32B15/08 (2006.01)****B32B37/10 (2006.01)****H05K1/03 (2006.01)**

(30)優先權：2019/10/29 日本

2019-196803

(71)申請人：日商昭和電工材料股份有限公司 (日本) SHOWA DENKO MATERIALS CO., LTD.

(JP)

日本

(72)發明人：鈴木 喬之 SUZUKAWA, TAKAYUKI (JP)

(74)代理人：李世章

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：13 項 圖式數：9 共 59 頁

(54)名稱

可撓性印刷線路板用積層薄膜的製造方法及可撓性印刷線路板

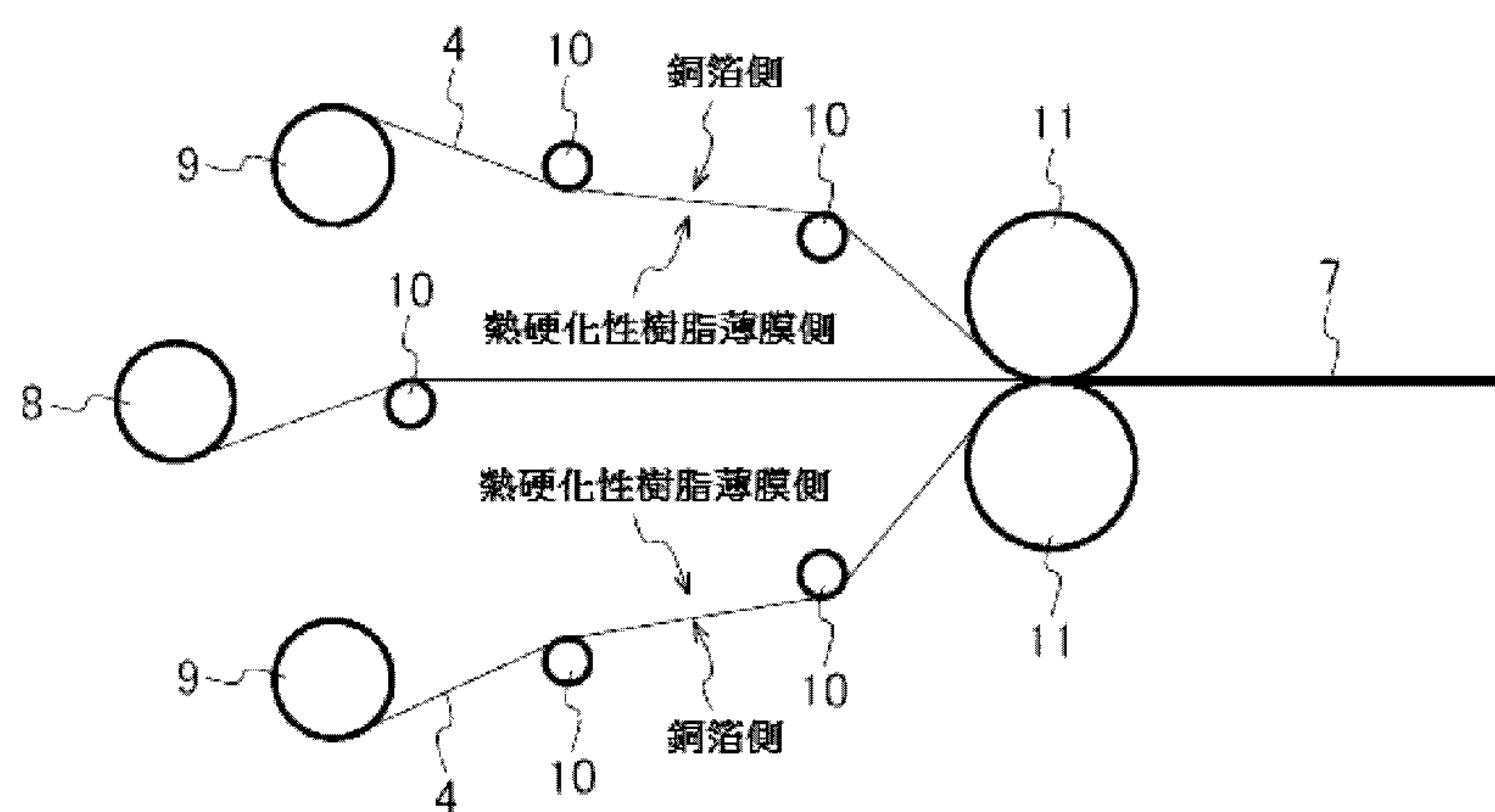
(57)摘要

提供一種可撓性印刷線路板用積層薄膜的製造方法及可撓性印刷線路板，該可撓性印刷線路板用積層薄膜的製造方法具有步驟[1]，藉由將(1)聚醯亞胺薄膜與(2)附有銅箔之熱硬化性樹脂薄膜，在熱硬化性樹脂薄膜與聚醯亞胺薄膜面對面的狀態下，在 200℃ 以下進行熱壓接來使前述熱硬化性樹脂薄膜熔接在聚醯亞胺薄膜上而獲得積層薄膜；並且，在前述步驟[1]後具有階段硬化步驟[2]，該階段硬化步驟[2]包括：使該積層薄膜在 115 ~ 155℃ 熱硬化的第一硬化步驟(i)、及在前述第一硬化步驟(i)後使該積層薄膜在 170℃ 以上進一步熱硬化的第二硬化步驟(ii)。該可撓性印刷線路板是含有可撓性印刷線路板用積層薄膜而成，該可撓性印刷線路板用積層薄膜是藉由該可撓性印刷線路板用積層薄膜的製造方法來獲得。

無

指定代表圖：

第 1 圖



符號簡單說明：

4:附有銅箔之熱硬化性 樹脂薄膜

7:積層薄膜

8:聚醯亞胺薄膜的送出裝置

9:附有銅箔之熱硬化性樹脂薄膜的送出裝置

10:自由輓

11:層壓輥



202124149

【發明摘要】

【中文發明名稱】可撓性印刷線路板用積層薄膜的製造方法及可撓性印刷線路板

【英文發明名稱】無

【中文】

提供一種可撓性印刷線路板用積層薄膜的製造方法及可撓性印刷線路板，該可撓性印刷線路板用積層薄膜的製造方法具有步驟[1]，藉由將(1)聚醯亞胺薄膜與(2)附有銅箔之熱硬化性樹脂薄膜，在熱硬化性樹脂薄膜與聚醯亞胺薄膜面對面的狀態下，在200℃以下進行熱壓接來使前述熱硬化性樹脂薄膜熔接在聚醯亞胺薄膜上而獲得積層薄膜；並且，在前述步驟[1]後具有階段硬化步驟[2]，該階段硬化步驟[2]包括：使該積層薄膜在115～155℃熱硬化的第一硬化步驟(i)、及在前述第一硬化步驟(i)後使該積層薄膜在170℃以上進一步熱硬化的第二硬化步驟(ii)。該可撓性印刷線路板是含有可撓性印刷線路板用積層薄膜而成，該可撓性印刷線路板用積層薄膜是藉由該可撓性印刷線路板用積層薄膜的製造方法來獲得。

【英文】

無

【指定代表圖】第 1 圖

【代表圖之符號簡單說明】

4：附有銅箔之熱硬化性樹脂薄膜

7：積層薄膜

8：聚醯亞胺薄膜的送出裝置

9：附有銅箔之熱硬化性樹脂薄膜的送出裝置

10：自由輥

11：層壓輥

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】可撓性印刷線路板用積層薄膜的製造方法及可撓性印刷線路板

【英文發明名稱】無

【技術領域】

【0001】 本發明是有關一種可撓性印刷線路板用積層薄膜的製造方法及可撓性印刷線路板。

【先前技術】

【0002】 在普及計算(ubiquitous computing)中，穿戴式計算機作為終端使用者直接接觸的終端具有重大的意義。例如專利文獻1中揭示一種穿戴式裝置，其在眼鏡型的框架中具備相機、顯示器、麥克風等。為了將這樣的穿戴式裝置穿戴在使用者的身體，而對穿戴式裝置尋求柔軟性。因此，經常使用可撓性印刷線路板來作為穿戴式裝置的內部基板。

【0003】 剛性印刷線路板正藉由利用半加成(SAP)法或改良半加成(MSAP)法等電路形成方法來使電路微細化進展，近年來亦已達形成電路寬度(L)/電路間隔(S)[以下僅記載為L/S]為10 μm以下/10 μm以下的電路。另一方面，前述可撓性印刷線路板的電路形成的主流亦即減成

法由於在嚴密控制電路寬度及形成微細電路上有極限，故可撓性印刷線路板的電路微細化未有進展，而目前止步於能夠形成 $L/S = 30\ \mu\text{m} / 30\ \mu\text{m}$ 左右的電路，雖一部分亦正在研究微細化，但實際情形是尚未達形成 $L/S = 15\ \mu\text{m}$ 以下 / $15\ \mu\text{m}$ 以下的微細電路。其起因為：減成法中的電路形成是藉由銅的蝕刻來進行，但由於該蝕刻不僅銅的厚度方向，且亦會朝向寬度方向進行，故電路的剖面形狀會成為梯形而不會成為矩形等。

【0004】 於是，在可撓性印刷線路板中亦正在研究利用 S A P 法或 M S A P 法等電路形成方法，該電路形成方法是選擇性地使鍍覆膜成長而進行電路形成（例如參照專利文獻 2）。若在可撓性印刷線路板中利用 S A P 法或 M S A P 法等電路形成方法，則較利用減成法的情形更加能夠期待電路的微細化。

[先前技術文獻]

(專利文獻)

【0005】

專利文獻 1：日本特開 2015-149552 號公報

專利文獻 2：日本特開 2017-204538 號公報

【發明內容】

【0006】 [發明所欲解決的問題]

專利文獻2中記載有經由樹脂層來將金屬薄膜積層於透明絕緣樹脂薄膜上，且設為該構成而已提高透明絕緣樹脂薄膜與金屬薄膜之間的黏著性。

於是，本發明人針對下述開始進行研究：藉由將附有銅箔之熱硬化性樹脂薄膜與絕緣樹脂薄膜，在附有銅箔之熱硬化性樹脂薄膜的熱硬化性樹脂薄膜與絕緣樹脂薄膜相接的狀態下積層來確保絕緣樹脂薄膜與銅箔之間的黏著性，且使用以上述方式獲得的積層薄膜並藉由SAP法或MSAP法等電路形成方法來形成微細電路。這樣進行後，結果發現，附有銅箔之熱硬化性樹脂薄膜的熱硬化性樹脂薄膜由於已硬化，故無法容易地層壓於絕緣樹脂薄膜，而將熱硬化性樹脂薄膜層壓於例如聚醯亞胺薄膜時必須加熱至既定溫度以上。

本發明人進一步進行研究後結果發現，當將附有銅箔之熱硬化性樹脂薄膜加熱至既定溫度以上時，所獲得的積層薄膜中的聚醯亞胺薄膜容易產生皺褶。以肉眼來確認時，不一定為較大的皺褶，亦有時為僅僅看起來像圖案的程度的皺褶。然而我們發現有下述傾向：即使為這樣的皺褶，僅僅是存在於積層薄膜中的聚醯亞胺薄膜中，仍會難以形成 $L/S = 15 \mu m$ 以下/ $15 \mu m$ 以下的微細電路(參照參考例1)。

【0007】於是，本發明人致力進行研究後結果查明，當能夠使附有銅箔之熱硬化性樹脂薄膜在 $200^{\circ}C$ 以下熔接在聚醯亞胺薄膜時，所獲得的積層薄膜中的聚醯亞胺薄膜不容

易產生皺褶。然而，進一步進行研究時，得知下述事實。得知：熔接而得的積層薄膜由於密合性尚不高，故之後為了提高聚醯亞胺薄膜與熱硬化性樹脂薄膜之間的密合性而會經過熱硬化步驟（以下稱為硬化步驟），但若使熔接而得的前述積層薄膜直接在 185°C 熱硬化60分鐘，則積層薄膜會產生孔洞而外觀會惡化、或聚醯亞胺薄膜與熱硬化性樹脂薄膜之間的密合性會不充分。換言之，若為了抑制皺褶產生而採用使附有銅箔之熱硬化性樹脂薄膜在 200°C 以下熔接在聚醯亞胺薄膜的手法，則以上述方式獲得的積層薄膜之後會難以一面抑制孔洞產生一面提高密合性。

【0008】 本實施形態是鑒於像上述這樣的原因，而所欲解決的問題是提供一種可撓性印刷線路板用積層薄膜的製造方法及可撓性印刷線路板，該可撓性印刷線路板用積層薄膜的製造方法會抑制皺褶產生且亦會抑制孔洞產生而密合性高，而能夠形成 $L/S = 15\ \mu\text{m}$ 以下/ $15\ \mu\text{m}$ 以下的微細電路，該可撓性印刷線路板是含有可撓性印刷線路板用積層薄膜而成，該可撓性印刷線路板用積層薄膜是藉由該可撓性印刷線路板用積層薄膜的製造方法來獲得。

[解決問題的技術手段]

【0009】 本發明人為了解決上述所欲解決的問題而致力進行研究後，結果發現藉由將使附有銅箔之熱硬化性樹脂薄膜，在 200°C 以下熔接在聚醯亞胺薄膜後的硬化步驟設為多階段並將各硬化步驟的熱硬化溫度設定在既定範圍內，

即能夠解決前述所欲解決的問題，遂完成本實施形態。本實施形態是依據這樣的技術思想來完成。

【0010】 本實施形態是有關下述[1]～[13]。

[1] 一種可撓性印刷線路板用積層薄膜的製造方法，其具有步驟[1]，藉由將(1)聚醯亞胺薄膜與(2)附有銅箔之熱硬化性樹脂薄膜，在熱硬化性樹脂薄膜與聚醯亞胺薄膜面對面的狀態下，在 200°C 以下進行熱壓接來使前述熱硬化性樹脂薄膜熔接在聚醯亞胺薄膜上而獲得積層薄膜；

並且，在前述步驟[1]後具有階段硬化步驟(step-cure process)[2]，該階段硬化步驟[2]包括：使該積層薄膜在 $115\sim 155^{\circ}\text{C}$ 熱硬化的第一硬化步驟(i)、及在前述第一硬化步驟(i)後使該積層薄膜在 170°C 以上進一步熱硬化的第二硬化步驟(ii)。

[2]如上述[1]所述之可撓性印刷線路板用積層薄膜的製造方法，其中，前述第一硬化步驟(i)中的熱硬化時間為 $10\sim 100$ 分鐘。

[3]如上述[1]或[2]所述之可撓性印刷線路板用積層薄膜的製造方法，其中，前述第二硬化步驟(ii)中的熱硬化溫度為 $170\sim 200^{\circ}\text{C}$ 。

[4]如上述[1]至[3]中任一項所述之可撓性印刷線路板用積層薄膜的製造方法，其中，前述第二硬化步驟(ii)中的熱硬化時間為 $20\sim 100$ 分鐘。

[5]如上述[1]至[4]中任一項所述之可撓性印刷線路板用積層薄膜的製造方法，其中，前述第一硬化步驟(i)及前述第二硬化步驟(ii)中的熱硬化，皆是在常壓下進行。

[6]如上述[1]至[5]中任一項所述之可撓性印刷線路板用積層薄膜的製造方法，其中，前述步驟[1]中，熱壓接是藉由輥層壓法來進行。

[7]如上述[1]至[6]中任一項所述之可撓性印刷線路板用積層薄膜的製造方法，其中，前述(2)附有銅箔之熱硬化性樹脂薄膜的熱硬化性樹脂薄膜是由熱硬化性樹脂組成物形成的，該熱硬化性樹脂組成物含有(A)環氧樹脂、(B)環氧樹脂硬化劑及(C)硬化促進劑，並且前述(C)硬化促進劑含有強鹼性化合物。

[8]如上述[7]所述之可撓性印刷線路板用積層薄膜的製造方法，其中，前述強鹼性化合物的 pK_a 為10以上。

[9]如上述[7]或[8]所述之可撓性印刷線路板用積層薄膜的製造方法，其中，前述強鹼性化合物為從由1,8-二氮雜雙環[5.4.0]十一烯-7(DBU)、1,5-二氮雜雙環[4.3.0]壬烯-5(DBN)、四甲基胍(TM G)、1,4-二氮雜雙環[2.2.2]辛烷(DABCO)、1,5,7-三氮雜雙環[4.4.0]癸烯-5(TBD)及7-甲基-1,5,7-三氮雜雙環[4.4.0]癸烯-5(MTBD)所組成之群組中選出的至少1種。

[10]如上述[7]至[9]中任一項所述之可撓性印刷線路板用積層薄膜的製造方法，其中，相對於前述(A)環氧樹脂

100 質量份，前述強鹼性化合物的含量為 0.6 質量份以上。

[11] 如上述 [7] 至 [10] 中任一項所述之可撓性印刷線路板用積層薄膜的製造方法，其中，前述 (B) 環氧樹脂硬化劑含有酚系硬化劑。

[12] 一種可撓性印刷線路板，其是含有可撓性印刷線路板用積層薄膜而成，該可撓性印刷線路板用積層薄膜是藉由上述 [1] 至 [11] 中任一項所述之可撓性印刷線路板用積層薄膜的製造方法來獲得。

[13] 如上述 [12] 所述之可撓性印刷線路板，其具有電路寬度 (L) / 電路間隔 (S) 為 $15\ \mu\text{m}$ 以下 / $15\ \mu\text{m}$ 以下的電路。

[功效]

【0011】 藉由本實施形態，即能夠提供一種可撓性印刷線路板用積層薄膜的製造方法，其會抑制皺褶產生且亦會抑制孔洞產生而密合性高，而能夠形成 $L/S = 15\ \mu\text{m}$ 以下 / $15\ \mu\text{m}$ 以下的微細電路。此外，能夠提供一種可撓性印刷線路板，其具有 $L/S = 15\ \mu\text{m}$ 以下 / $15\ \mu\text{m}$ 以下的微細電路。

【圖式簡單說明】

【0012】

第 1 圖是本實施形態的可撓性印刷線路板用積層薄膜的製造方法的一態樣的概略圖。

第2圖是顯示本實施形態中所獲得的可撓性印刷線路板用積層薄膜的一態樣的概略圖。

第3圖是顯示本實施形態中所獲得的可撓性印刷線路板用積層薄膜的另一態樣的概略圖。

第4圖是用以說明本實施形態中定義的熔接溫度的測定方法的概略圖。

第5圖是顯示實施例1中所製得的可撓性印刷線路板用積層薄膜A中的聚醯亞胺薄膜的狀態(已抑制孔洞的狀態)的相片。

第6圖是顯示比較例1中所製得的可撓性印刷線路板用積層薄膜G中的聚醯亞胺薄膜的狀態(已產生孔洞的狀態)的相片。

第7圖是顯示實施例1中所製得的可撓性印刷線路板用積層薄膜A中的聚醯亞胺薄膜的狀態(無皺褶)的相片。

第8圖是實施例1中所製得的可撓性印刷線路板A的 $L/S = 8 \mu m / 8 \mu m$ 的電路的掃描型電子顯微鏡(SEM)相片；右下方的線的1個刻度為 $20 \mu m$ ，10個刻度成為 $200 \mu m$ 。

第9圖是顯示參考例1中所製得的可撓性印刷線路板用積層薄膜X中的聚醯亞胺薄膜的狀態(有皺褶)的相片。

【實施方式】

【0013】 在本說明書中記載的數值範圍中，該數值範圍的上限值或下限值可置換為實施例中揭示的值。此外，數值

範圍的下限值及上限值分別能夠與其它數值範圍的下限值或上限值任意組合。數值範圍「 $AA \sim BB$ 」這樣的標記中，數值範圍中包含兩端的數值 AA 及 BB 來分別作為下限值及上限值。

並且，本說明書中，當有複數種相當於各成分的物質存在時，熱硬化性樹脂組成物中的各成分的含量只要未特別說明，即是意指熱硬化性樹脂組成物中存在的該複數種物質的合計含量。此外，所謂固體成分，是意指熱硬化性樹脂組成物中的除了揮發性的成分以外的餘份。

將本說明書中的記載事項任意組合而成的態樣亦包含在本實施形態中。

再者，本說明書中，所謂常溫，是指 $5 \sim 35^{\circ}\text{C}$ ，以 $15 \sim 25^{\circ}\text{C}$ 為佳。此外，本說明書中，所謂平均初級粒徑，並非凝集而成的粒子的亦即所謂的次級粒徑，而是指以未凝集的單體計的平均粒徑。平均初級粒徑為使用雷射繞射式粒度分布計來測得的值。

【0014】 [可撓性印刷線路板用積層薄膜的製造方法]

本實施形態的可撓性印刷線路板用積層薄膜的製造方法中，是利用後述附有銅箔之熱硬化性樹脂薄膜的熱硬化性樹脂薄膜會在 200°C 以下熔接在聚醯亞胺薄膜上這樣的特性。

具體而言，為一種可撓性印刷線路板用積層薄膜的製造方法，其具有步驟[1]，藉由將(1)聚醯亞胺薄膜與(2)附有銅箔之熱硬化性樹脂薄膜，在熱硬化性樹脂薄膜面向

聚醯亞胺薄膜的狀態下在 200°C 以下(為熱源的設定溫度，以 $140\sim 200^{\circ}\text{C}$ 為佳，以 $140\sim 195^{\circ}\text{C}$ 較佳，以 $140\sim 190^{\circ}\text{C}$ 更佳，前述溫度範圍的下限值可為 150°C ，亦可為 160°C ，亦可為 165°C)進行熱壓接來使前述熱硬化性樹脂薄膜熔接在聚醯亞胺薄膜上而獲得積層薄膜；

並且，在前述步驟[1]後具有階段硬化步驟[2]，該階段硬化步驟[2]包括：使該積層薄膜在 $115\sim 155^{\circ}\text{C}$ 熱硬化的第一硬化步驟(i)、及在前述第一硬化步驟(i)後使該積層薄膜在 170°C 以上進一步熱硬化的第二硬化步驟(ii)。

以下，有時將「可撓性印刷線路板用積層薄膜」簡稱為「積層薄膜」。

【0015】藉由本實施形態的製造方法來獲得的積層薄膜已抑制聚醯亞胺薄膜產生皺褶，而藉由使用該積層薄膜來利用SAP法或MSAP法等電路形成方法，即能夠製造一種可撓性印刷線路板，其具有微細電路、特別是 $L/S=15\ \mu\text{m}$ 以下/ $15\ \mu\text{m}$ 以下(較佳為 $10\ \mu\text{m}$ 以下/ $10\ \mu\text{m}$ 以下)的電路。

並且，藉由本實施形態的製造方法來獲得的積層薄膜已一面抑制孔洞產生一面提高密合性，而外觀優異。

以下依序說明各步驟。

【0016】(步驟[1])

首先，詳述步驟[1]。

步驟[1]中所使用的前述(1)聚醯亞胺薄膜較佳是具有適度的強度而不會造成破裂等。例如：從薄膜強度的觀點來看，較佳為：將芳香族化合物直接以醯亞胺鍵來連結而成的亦即所謂的芳香族聚醯亞胺。該聚醯亞胺薄膜可經進行表面處理來提高黏著性。

【0017】 (1)聚醯亞胺薄膜並無特別限制，能夠藉由例如下述方式來製造：使習知酸酐與習知二胺化合物進行反應(縮聚)而形成聚醯胺酸，然後使其進行脫水及環化反應而進行薄膜化。聚醯亞胺薄膜的醯亞胺化率以50%以上為佳，以80%以上較佳，以90%以上更佳，以95%以上特佳。該醯亞胺化率是藉由傅立葉轉換紅外分光法(FT-IR)法來測得。

前述酸酐並無特別限制，可舉例如：均苯四甲酸二酐、聯苯四甲酸二酐、二苯甲酮四甲酸二酐等芳香族四羧酸二酐。此等之中，酸酐以聯苯四甲酸二酐為佳。

前述二胺化合物並無特別限制，可舉例如：二胺基二苯基醚、對苯二胺、二苯甲酮二胺等芳香族二胺化合物。

【0018】 (1)聚醯亞胺薄膜能夠使用市售物。聚醯亞胺薄膜的市售物可舉例如：UPILEX R、UPILEX S、UPILEX SGA(以上為宇部興產股份有限公司製，「UPILEX」為註冊商標)；Kapton H、Kapton V、Kapton E、Kapton EN、Kapton ENZT(以上為DUPONT-TORAY股份有限公司製，「Kapton」為註冊商

標)；Apical AH、Apical NPI(以上為Kaneka股份有限公司製，「Apical」為註冊商標)等。

從薄膜處理性的觀點來看，前述(1)聚醯亞胺薄膜的厚度以 $5 \sim 250 \mu\text{m}$ 為佳，以 $10 \sim 175 \mu\text{m}$ 較佳，以 $15 \sim 100 \mu\text{m}$ 更佳，以 $20 \sim 50 \mu\text{m}$ 特佳。

【0019】 步驟[1]中所使用的前述(2)本實施形態的附有銅箔之熱硬化性樹脂薄膜是如後所述。附有銅箔之熱硬化性樹脂薄膜可舉例如：「熱硬化性樹脂薄膜/銅箔」這樣的態樣(A)、「熱硬化性樹脂薄膜/極薄銅箔/剝離層/載體銅箔」這樣的態樣(B)等。

【0020】 然而，本實施形態的積層薄膜的製造方法並無特別限制，從在工業上實施這樣的觀點來看，以藉由連續捲繞(roll to roll)法來製造的方法為佳。此外，前述步驟[1]的熱壓接並無特別限制，從抑制氣泡進入的觀點及簡便性的觀點來看，較佳是利用輥層壓法。

第1圖中顯示連續捲繞法及利用連續捲繞法的本實施形態的可撓性印刷線路板用積層薄膜的製造方法的一態樣的概略圖。第1圖雖成為下述圖：將附有銅箔之熱硬化性樹脂薄膜熱壓接在聚醯亞胺薄膜的雙面上，但亦可為將附有銅箔之熱硬化性樹脂薄膜僅熱壓接在聚醯亞胺薄膜的單面上的態樣。從聚醯亞胺薄膜的送出裝置8將聚醯亞胺薄膜1送出，並從附有銅箔之熱硬化性樹脂薄膜的送出裝置9將附有銅箔之熱硬化性樹脂薄膜4送出。此時，附有銅箔之熱硬化性樹脂薄膜4是在熱硬化性樹脂薄膜3位於聚醯亞

胺薄膜 1 側的狀態下送出。各個薄膜經過自由輥 (free roll) 10 後，以 200°C 以下 (較佳是在前述溫度範圍) 的層壓輥 11，來一面使附有銅箔之熱硬化性樹脂薄膜的熱硬化性樹脂薄膜 3 熔接一面層壓在聚醯亞胺薄膜 1，而形成積層薄膜 7。

再者，將各薄膜送出時的線速分別以 $0.05 \sim 5 \text{ m/分鐘}$ 為佳，以 $0.1 \sim 4.5 \text{ m/分鐘}$ 較佳，以 $0.1 \sim 4 \text{ m/分鐘}$ 更佳，以 $0.3 \sim 3.5 \text{ m/分鐘}$ 特佳，以 $0.3 \sim 3 \text{ m/分鐘}$ 最佳。

此外，由層壓輥 11 所產生的面壓以 $0.3 \sim 1.2 \text{ MPa}$ 為佳，以 $0.5 \sim 1.0 \text{ MPa}$ 較佳。

【0021】 (步驟 [2])

其次，詳述步驟 [2]。

本實施形態的積層薄膜的製造方法中，在前述步驟 [1] 後具有階段硬化步驟 [2]，該階段硬化步驟 [2] 包括：使該積層薄膜在 $115 \sim 155^{\circ}\text{C}$ 熱硬化的第一硬化步驟 (i)、及在前述第一硬化步驟 (i) 後使該積層薄膜在 170°C 以上進一步熱硬化的第二硬化步驟 (ii)。藉由該階段硬化步驟 [2]，即能夠製作成一種積層薄膜，其在熱硬化時會抑制孔洞產生且熱硬化性樹脂薄膜與聚醯亞胺薄膜之間的密合性高。

階段硬化步驟 [2] 可由第一硬化步驟 (i) 及第二硬化步驟 (ii) 這 2 個步驟所構成，且亦可進一步具有另外的硬化步驟，較佳是由第一硬化步驟 (i) 及第二硬化步驟 (ii) 這 2 個步驟所構成。再者，當進一步具有另外的硬化步驟時，

另外的硬化步驟可由1個步驟所構成，且亦可由2個以上的步驟所構成。此外，從使本實施形態的效果充分顯現這樣的觀點來看，另外的硬化步驟較佳是：在第一硬化步驟(i)與第二硬化步驟(ii)之間具有、或在第二硬化步驟(ii)之後具有。

為了在階段硬化步驟[2]中的各步驟中使積層薄膜熱硬化而使用的加熱裝置並無特別限制，可舉例如：石英管爐等爐；加熱板、快速熱退火(RTA)裝置等加熱處理裝置；乾燥機等。加熱裝置及乾燥機之中的任一種皆可為批次式，且亦可為連續式。例如：使用批次式的乾燥機來實施階段硬化步驟[2]的態樣亦為較佳態樣之一。

【0022】 <第一硬化步驟(i)>

在第一硬化步驟(i)中，是使步驟[1]中所獲得的積層薄膜在 $115 \sim 155^{\circ}\text{C}$ 熱硬化。藉由步驟[1]中所獲得的積層薄膜在第二硬化步驟(ii)之前經過該第一硬化步驟(i)，而在熱硬化時會抑制孔洞產生。結果會成為一種積層薄膜，其熱硬化性樹脂薄膜與聚醯亞胺薄膜之間的密合性高。再者，本說明書中，有時將階段硬化步驟[2]中的熱硬化時的溫度稱為「熱硬化溫度」。

第一硬化步驟(i)的熱硬化溫度為未達 115°C 、或為超過 155°C ，積層薄膜皆會產生孔洞。此外，當第一硬化步驟(i)中的熱硬化溫度未達 115°C 時，進一步，密合性亦容易不充分。

從抑制孔洞及提高密合性的觀點來看，第一硬化步驟(i)的熱硬化溫度以 $120 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 為佳，以 $130 \sim 145^{\circ}\text{C}$ 較佳，以 $135 \sim 145^{\circ}\text{C}$ 更佳。

從抑制孔洞及提高密合性的觀點來看，第一硬化步驟(i)的熱硬化時間以 $10 \sim 100$ 分鐘為佳，以 $10 \sim 80$ 分鐘較佳，以 $15 \sim 70$ 分鐘更佳，以 $30 \sim 70$ 分鐘特佳，以 $50 \sim 70$ 分鐘最佳。

第一硬化步驟(i)為了避免因加壓而發生不均，而較佳是在常壓下實施，但並無特別限制。

【0023】 <第二硬化步驟(ii)>

在第二硬化步驟(ii)中，是使前述第一硬化步驟(i)中所獲得的積層薄膜在 170°C 以上進一步熱硬化。從提高密合性的觀點來看，第二硬化步驟(ii)的熱硬化溫度以 $170 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 為佳，以 $175 \sim 190^{\circ}\text{C}$ 較佳，以 $180 \sim 190^{\circ}\text{C}$ 更佳。

從提高密合性的觀點來看，第二硬化步驟(ii)中的熱硬化時間以 $20 \sim 100$ 分鐘為佳，以 $30 \sim 90$ 分鐘較佳，以 $40 \sim 80$ 分鐘更佳，以 $50 \sim 70$ 分鐘特佳。

第二硬化步驟(ii)為了避免因加壓而發生不均，而較佳是在常壓下實施，但並無特別限制。因此，第一硬化步驟(i)及第二硬化步驟(ii)較佳是皆在常壓下實施。並且，較佳是在常壓下實施階段硬化步驟[2]整體。

【0024】 作為以上述方式所獲得的積層薄膜，可舉例如：具有像第2圖及第3圖顯示的這樣的構成的積層薄膜等。第

2 圖是由「聚醯亞胺薄膜 1 / 熱硬化性樹脂薄膜 3 / 銅箔 2」這樣的構成所構成，第 3 圖是由「聚醯亞胺薄膜 1 / 熱硬化性樹脂薄膜 3 / 極薄銅箔 1 2 / 剝離層 1 3 / 載體銅箔 1 4」這樣的構成所構成。

【0025】 以下，詳述前述步驟[1]中所使用的(2)附有銅箔之熱硬化性樹脂薄膜的熱硬化性樹脂薄膜。
(熱硬化性樹脂薄膜)

前述步驟[1]中所使用的(2)附有銅箔之熱硬化性樹脂薄膜的熱硬化性樹脂薄膜，較佳為一種熱硬化性樹脂薄膜，其對於聚醯亞胺薄膜的下述定義的熔接溫度為 200℃ 以下。以下一面適當參照第 4 圖一面說明熔接溫度的定義。

(熔接溫度的定義)

首先，將具有銅箔 2 和熱硬化性樹脂薄膜 3 之附有銅箔之熱硬化性樹脂薄膜 4，在熱硬化性樹脂薄膜 3 與聚醯亞胺薄膜 1 相接的狀態下，疊合在厚度 25 μm 的聚醯亞胺薄膜 1 上，而獲得積層物。然後，將所獲得的積層物在前述聚醯亞胺薄膜 1 成為加熱板 5 側的狀態下載置於加熱板 5 上。然後，將 50 g 的重物 6 載置於前述附有銅箔之熱硬化性樹脂薄膜 4 上，並在既定溫度靜置 60 秒，而形成積層薄膜 7。然後，將加熱板 5 及重物 6 卸下，並將所形成的積層薄膜 7 放置冷卻至常溫為止。對於所獲得的積層薄膜 7，當在將前述聚醯亞胺薄膜 1 與前述熱硬化性樹脂薄膜 3 撕開後前述熱硬化性樹脂薄膜 3 附著在前述聚醯亞胺薄膜 1 的表面的

80 % 以上時，視為熱硬化性樹脂薄膜3對於聚醯亞胺薄膜1已熔接，並將已熔接的最低溫度設為熔接溫度。

所謂80 %，是指在以肉眼來觀察聚醯亞胺薄膜1的表面時，無法觀察到聚醯亞胺薄膜1的表面的部分的面積為80 % 以上。

【0026】 前述熱硬化性樹脂薄膜中，對於聚醯亞胺薄膜的熔接溫度為200℃以下。藉由熔接溫度為200℃以下，即能夠在200℃以下實施附有銅箔之熱硬化性樹脂薄膜與聚醯亞胺薄膜的熱壓接，故能夠有效抑制所獲得的積層薄膜中的聚醯亞胺薄膜產生皺褶。如前所述，該皺褶不一定為較大的皺褶，亦有時為以肉眼來觀察時僅僅看起來像圖案的程度的皺褶。然而，即使為這樣的皺褶，僅僅是存在於積層薄膜中的聚醯亞胺薄膜中，在可撓性印刷線路板中仍會難以形成 $L/S = 15\ \mu m$ 以下/ $15\ \mu m$ 以下的微細電路。因此，為了形成可撓性印刷線路板用的微細電路，而重點在於一面抑制皺褶產生一面形成積層薄膜。

例如：若在230℃以上實施附有銅箔之熱硬化性樹脂薄膜與聚醯亞胺薄膜的熱壓接，則有積層薄膜中的聚醯亞胺薄膜會產生前述皺褶的傾向。特別是若在250℃以上實施前述熱壓接，則會更顯著產生前述皺褶。我們認為會變成這樣的原因為：銅箔與聚醯亞胺薄膜若為200℃以下則具有幾乎同等的熱膨脹係數，而在230℃以上這樣的高溫區域中熱膨脹係數的差異會拉開。我們推測其原因應為例如：銅箔的熱膨脹係數從0℃至300℃為止為 $15\ ppm/^\circ C$

左右而沒有大幅變化，但聚醯亞胺薄膜的熱膨脹係數從 0℃ 至 200℃ 為止為 15 ppm/℃ 左右，但在 250℃ 會增加至 28 ppm/℃ 左右，故在高溫區域，兩者的熱膨脹係數的差異會變大，而在熱膨脹時及熱收縮時膨脹及收縮的程度的差異會拉開，而容易產生皺褶。

【0027】 熱硬化性樹脂薄膜的熔接溫度的下限值無特別限制，由於現實中難以在低溫使其熔接在聚醯亞胺薄膜，故通常為 140℃ 以上。

從上述觀點來看，前述熱硬化性樹脂薄膜的熔接溫度以 140～200℃ 為佳，以 140～195℃ 較佳，以 140～190℃ 更佳，前述熔接溫度的下限值可為 150℃，亦可為 160℃，亦可為 165℃。

【0028】 前述熱硬化性樹脂薄膜只要具有前述熔接溫度，則並無特別限制，從將對於聚醯亞胺薄膜的熔接溫度設為 200℃ 以下的觀點來看，較佳態樣為：由熱硬化性樹脂組成物形成，該熱硬化性樹脂組成物含有 (A) 環氧樹脂、(B) 環氧樹脂硬化劑及 (C) 硬化促進劑，並且前述 (C) 硬化促進劑含有強鹼性化合物。

以下，詳述前述熱硬化性樹脂組成物能夠含有的各成分。

【0029】 < (A) 環氧樹脂 >

(A) 環氧樹脂為 1 分子中具有 2 個以上的環氧基之環氧樹脂。此處，(A) 環氧樹脂能夠分類為：縮水甘油基醚型的環氧樹脂、縮水甘油基胺型的環氧樹脂、縮水甘油酯型

的環氧樹脂等。此等之中，以縮水甘油基醚型的環氧樹脂為佳。

(A)環氧樹脂亦能夠依主骨架不同而分類為各種環氧樹脂，上述各個類型的環氧樹脂中，能夠進一步分類為：雙酚A型環氧樹脂、雙酚F型環氧樹脂、雙酚S型環氧樹脂等雙酚型環氧樹脂；脂環式環氧樹脂；脂肪族鏈狀環氧樹脂；苯酚酚醛清漆型環氧樹脂、甲酚酚醛清漆型環氧樹脂、雙酚A酚醛清漆型環氧樹脂、雙酚F酚醛清漆型環氧樹脂等酚醛清漆型環氧樹脂；苯酚芳烷基型環氧樹脂；二苯乙烯型環氧樹脂；雙環戊二烯型環氧樹脂；萘酚酚醛清漆型環氧樹脂、萘酚芳烷基型環氧樹脂等含萘骨架型環氧樹脂；聯苯型環氧樹脂；聯苯芳烷基型環氧樹脂；二甲苯型環氧樹脂；二氫蒽型環氧樹脂；雙環戊二烯型環氧樹脂等。

此等之中，從耐熱性的觀點來看，以芳香族系環氧樹脂為佳，以酚醛清漆型環氧樹脂、含萘骨架型環氧樹脂、聯苯型環氧樹脂、聯苯芳烷基型環氧樹脂較佳，從低熱膨脹性、耐除膠渣(d e s m e a r)性等的觀點來看，以含萘骨架型環氧樹脂、聯苯型環氧樹脂、聯苯芳烷基型環氧樹脂更佳。此外，從與銅箔及無電解鍍覆層的黏著強度的觀點來看，以雙環戊二烯型環氧樹脂為佳。

(A)環氧樹脂可單獨使用1種，且從絕緣可靠性及耐熱性的觀點來看，亦可併用2種以上。

【0030】 (A)環氧樹脂的環氧當量以 $50 \sim 3,000 \text{ g/eq}$ 為佳，以 $80 \sim 2,000 \text{ g/eq}$ 較佳，以 $100 \sim 1,000 \text{ g/eq}$ 更佳，以 $200 \sim 400 \text{ g/eq}$ 特佳。此處，環氧當量為每1當量的環氧基的樹脂的質量(g/eq)，能夠依照JIS K 7236中所規定的方法來進行測定。具體而言是藉由下述方式來求出：使用自動滴定裝置「GT-200型」(MITSUBISHI CHEMICAL ANALYTECH股份有限公司製)，秤量環氧樹脂2 g至200 mL燒杯中後，滴入甲基乙基酮90 mL，並進行超音波洗淨器溶解後，添加冰醋酸10 mL及溴化鯨蠟基三甲基銨1.5 g，並以0.1 mol/L的過氯酸/乙酸溶液來進行滴定。

【0031】 (A)環氧樹脂的市售物可舉例如：雙酚A型環氧樹脂亦即「jER1001」、「jER828EL」、「YL980」(三菱化學股份有限公司製，「jER」為註冊商標)；雙酚F型環氧樹脂亦即「jER806H」、「YL983U」(以上為三菱化學股份有限公司製)；苯酚酚醛清漆型環氧樹脂亦即「N770」(DIC股份有限公司製)；苯酚聯苯芳烷基型環氧樹脂亦即「NC-3000H」(日本化藥股份有限公司製)；甲酚酚醛清漆型環氧樹脂亦即「EPICLON N-660」(DIC股份有限公司製，「EPICLON」為註冊商標)；含萘骨架型環氧樹脂亦即「HP-9900」(DIC股份有限公司製)等。

【0032】 此處，從柔軟性的觀點來看，(A)環氧樹脂可為一種環氧樹脂，其1分子中具有2個以上的環氧基，並且具

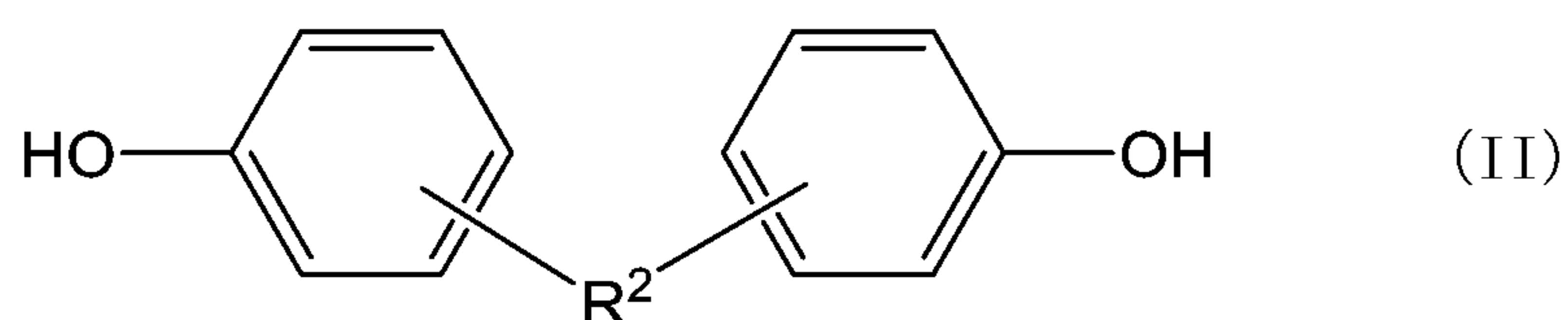
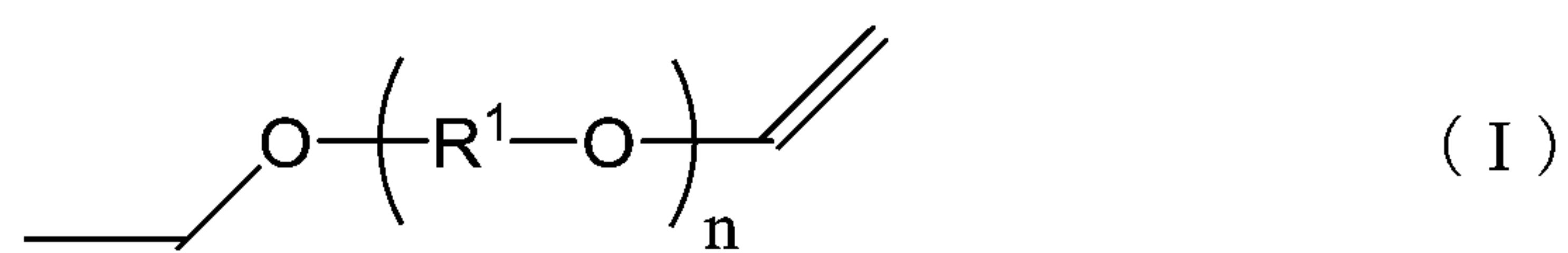
有源自碳數 3 以上的烷二醇的結構單元。該源自碳數 3 以上的烷二醇的結構單元較佳是環氧樹脂的主鏈具有。

再者，所謂「具有源自碳數 3 以上的烷二醇的結構單元」，可為使用碳數 3 以上的烷二醇來作為單體來獲得，且亦可為使用具有碳數 3 以上的烷二醇骨架的化合物來獲得。

【0033】 作為碳數 3 以上的烷二醇，以碳數 4 以上的烷二醇為佳。碳數的上限無限定，以 15 以下為佳，以 10 以下較佳，以 8 以下更佳。(A)環氧樹脂可為例如一種雙酚 A 型環氧樹脂，其主鏈中具有源自己二醇的結構單元。

作為主鏈中具有源自碳數 3 以上的烷二醇的結構單元之環氧樹脂的具體例，可舉例如：一種環氧樹脂，其是由下述通式(I)表示的乙烯基醚化合物與由下述通式(II)表示的 2 官能性酚類化合物進行反應後進行環氧化而得。更詳細而言，能夠藉由下述方式來製造：使由下述通式(I)表示的乙烯基醚化合物與由下述通式(II)表示的 2 官能性酚類化合物進行反應後，藉由表氯醇等表鹵醇來使末端進行環氧化。該環氧樹脂亦可謂具有：源自 $\text{HO}[-\text{R}^1-\text{O}]_n-\text{H}$ (R^1 及 n 與通式(I)中的 R^1 及 n 相同)表示的烷二醇的結構、及源自下述通式(II)表示的 2 官能性酚類化合物的結構。

【0034】



【0035】 通式(I)中， R^1 為碳數1～10的脂肪族烴基。通式(II)中， R^2 表示碳數1～10的脂肪族烴基，以碳數1～5的脂肪族烴基為佳，以碳數1～3的脂肪族烴基較佳。此外， n 表示1～15的整數，以1～10的整數為佳，以1～5的整數較佳，以1～3的整數更佳，以1特佳。

R^1 表示的碳數1～10的脂肪族烴基可舉例如：亞甲基、1,2-二亞甲基、1,3-三亞甲基、1,4-四亞甲基、1,5-五亞甲基、1,6-六亞甲基、1,9-九亞甲基等碳數1～10的伸烷基等。該碳數1～10的伸烷基以碳數2～10的伸烷基為佳，以碳數2～7的伸烷基較佳，以1,6-六亞甲基更佳。

R^2 表示的碳數1～10的脂肪族烴基可舉例如：亞甲基、1,2-二亞甲基、1,3-三亞甲基、1,4-四亞甲基、1,5-五亞甲基等碳數1～10的伸烷基；亞乙基、亞丙基、亞異丙基、亞丁基、亞異丁基、亞戊基、亞異戊基等碳數2～10的亞烷基等。該碳數1～10的伸烷基以碳數1～5的伸烷基為佳，以碳數1～3的伸烷基較佳。該碳數2～10的亞烷基以碳數2～5的亞烷基為佳，以碳數2～3的亞烷基較佳，以亞異丙基更佳。

R^2 較佳是在苯酚的 4 位鍵結在一起。

【0036】 當前述熱硬化性樹脂組成物含有 (A) 環氧樹脂時，從與銅箔及無電解鍍覆層的黏著強度與耐熱性等各種特性之間的平衡的觀點來看，相對於熱硬化性樹脂組成物的固體成分，其含量以 10 ~ 85 質量 % 為佳，以 30 ~ 80 質量 % 較佳，以 45 ~ 75 質量 % 更佳。

【0037】 < (B) 環氧樹脂硬化劑 >

(B) 環氧樹脂硬化劑可舉例如：酚系硬化劑、氰酸酯系硬化劑、酸酐系硬化劑等。從降低對於聚醯亞胺薄膜的熔接溫度的觀點來看，此等之中，(B) 環氧樹脂硬化劑較佳是含有酚系硬化劑。(B) 環氧樹脂硬化劑可單獨使用 1 種，且亦可併用 2 種以上。

【0038】 作為前述酚系硬化劑無特別限制，較佳可舉例如：甲酚酚醛清漆型硬化劑、聯苯型硬化劑、苯酚酚醛清漆型硬化劑、伸萘基醚型硬化劑、含三嗪 (triazine) 骨架的酚系硬化劑等。此等之中，以甲酚酚醛清漆型硬化劑、聯苯型硬化劑、含三嗪骨架的酚系硬化劑較佳。

作為酚系硬化劑的市售物，可舉例如：PHENOLITE KA-1160、PHENOLITE KA-1163、PHENOLITE KA-1165、EXB-9829 (以上為 DIC 股份有限公司製，「PHENOLITE」為註冊商標) 等甲酚酚醛清漆型硬化劑；MEH-7700、MEH-7810、MEHC-7851 (以上為明和化成股份有限公司製) 等聯苯型硬化劑；PHENOLITE TD2090 (DIC 股份有限公司製) 等苯

酚酚醛清漆型硬化劑；EXB-6000(DIC股份有限公司製)等伸苯基醚型硬化劑；LA3018、LA7052、LA7054、LA1356(以上為DIC股份有限公司製)等含三嗪骨架的酚系硬化劑等。

【0039】作為前述氰酸酯系硬化劑無特別限制，可舉例如：雙酚A二氰酸酯、聚苯酚氰酸酯[寡聚(3-亞甲基-1,5-伸苯基氰酸酯)]、4,4'-亞甲基雙(2,6-二甲基苯基氰酸酯)、4,4'-亞乙基二苯基二氰酸酯、六氟雙酚A二氰酸酯、2,2-雙(4-氰酸基)苯基丙烷、1,1-雙(4-氰酸基苯基甲烷)、雙(4-氰酸基-3,5-二甲基苯基)甲烷、1,3-雙(4-氰酸基苯基-1-(甲基亞乙基))苯、雙(4-氰酸基苯基)硫醚、雙(4-氰酸基苯基)醚等。

【0040】作為前述酸酐系硬化劑無特別限制，可舉例如：鄰苯二甲酸酐、四氫鄰苯二甲酸酐、六氫鄰苯二甲酸酐、甲基四氫鄰苯二甲酸酐、甲基六氫鄰苯二甲酸酐、甲基納迪克酸酐(methylnadicanhydride)、氫化甲基納迪克酸酐、三烷基四氫鄰苯二甲酸酐、十二烯基琥珀酸酐、5-(2,5-二酮基四氫-3-呋喃基)-3-甲基-3-環己烯-1,2-二甲酸酐、偏苯三甲酸酐、均苯四甲酸酐等。

【0041】當前述熱硬化性樹脂組成物含有(B)環氧樹脂硬化劑時，從與銅箔及無電解鍍覆層的黏著強度及耐熱性的觀點來看，相對於(A)環氧樹脂100質量份，其含量以10~100質量份為佳，以20~85質量份較佳，以40~70質量份更佳。

【0042】 < (C) 硬化促進劑 >

從將對於聚醯亞胺薄膜的熔接溫度設為 200℃ 的觀點來看，(C) 硬化促進劑較佳是含有強鹼性化合物，並且較佳是如後所述含有既定量的該強鹼性化合物。

強鹼性化合物較佳為 pKa 為 10 以上的強鹼性化合物，更佳為 pKa 為 11 以上的強鹼性化合物，再更佳為 pKa 為 11 ~ 16 的強鹼性化合物，特佳為 pKa 為 11 ~ 14 的強鹼性化合物。再者，本實施形態中，pKa 為在水中所獲得的 pKa。強鹼性化合物較佳為具有前述 pKa 的含氮環狀化合物，更佳為從由 1,8-二氮雜雙環[5.4.0]十一烯-7 (DBU)、1,5-二氮雜雙環[4.3.0]壬烯-5 (DBN)、四甲基胍 (TMG)、1,4-二氮雜雙環[2.2.2]辛烷 (DABCO)、1,5,7-三氮雜雙環[4.4.0]癸烯-5 (TBD) 及 7-甲基-1,5,7-三氮雜雙環[4.4.0]癸烯-5 (MTBD) 所組成之群組中選出的至少 1 種，再更佳為從由 DBU 及 DBN 所組成之群組中選出的至少 1 種。

【0043】 當含有強鹼性化合物來作為 (C) 硬化促進劑時，相對於 (A) 環氧樹脂 100 質量份，其含量以 0.6 質量份以上為佳，可為 0.8 質量份以上。藉由相對於 (A) 環氧樹脂 100 質量份來含有 0.6 質量份以上的強鹼性化合物，即能夠獲得一種熱硬化性樹脂薄膜，其對於聚醯亞胺薄膜的熔接溫度為 200℃ 以下。惟，此僅為用以調整成前述熔接溫度的方法的一例，並非特別限制於此方法。

再者，一般而言，由於增加強鹼性化合物等硬化促進劑的含量即會提高熱硬化性組成物的凝膠化速度，故會避免相對於(A)環氧樹脂100質量份來將強鹼性化合物的含量設為0.6質量份以上，但本實施形態中刻意嘗試增加後，結果獲得降低對於聚醯亞胺薄膜的熔接溫度這樣的效果。

【0044】 藉由相對於(A)環氧樹脂100質量份來含有0.6質量份以上的強鹼性化合物，而所獲得的熱硬化性樹脂薄膜會在200℃以下熔接在聚醯亞胺薄膜，雖其理由尚不明確，但我們推測有下述可能性。應為例如下述可能性：(1)藉由含有前述既定量的強鹼性化合物，而已縮短所形成的熱硬化性樹脂薄膜中的聚合物成分的分子鏈長、或已含有低分子化合物，因此此等已產生針對聚醯亞胺薄膜的黏著成分的功能；及(2)當使用酚系硬化劑來作為前述(B)環氧樹脂硬化劑時，酚系硬化劑與強鹼性化合物已形成鹽，且該鹽已提高與聚醯亞胺薄膜之間的黏著性等。

強鹼性化合物的含量的上限值無特別限制，從使熱硬化性樹脂組成物的凝膠化速度保持較低的觀點來看，以2.8質量份以下為佳，以2.5質量份以下較佳，以2.0質量份以下更佳，以1.7質量份以下特佳，以1.5質量份以下最佳，任一情形皆可考慮將下限設為0.6質量份以上，且亦可考慮將下限設為0.8質量份以上。

【0045】 (C)硬化促進劑可含有前述強鹼性化合物以外的硬化促進劑。這樣的硬化促進劑可舉例如：咪唑類及其衍

生物；磷類及磷鹽類、三級磷與醃類的加成物等有機磷系化合物；二級胺、三級胺、四級銨鹽等（惟，此處排除前述強鹼性化合物）。（C）硬化促進劑可單獨使用1種，且亦可併用2種以上，但如前所述，較佳是至少使用強鹼性化合物。

【0046】 例如：從與銅箔及無電解鍍覆層的黏著強度以及難燃性的觀點來看，前述強鹼性化合物以外的硬化促進劑以咪唑化合物及其衍生物為佳。換言之，將前述強鹼性化合物與咪唑化合物或其衍生物併用來作為（C）硬化促進劑亦可謂為較佳一態樣。

咪唑化合物及其衍生物的具體例可舉例如：2-甲基咪唑、2-乙基咪唑、2-十一烷基咪唑、2-十七烷基咪唑、2-苯基咪唑、1,2-二甲基咪唑、2-乙基-1-甲基咪唑、1,2-二乙基咪唑、1-乙基-2-甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、4-乙基-2-甲基咪唑、1-異丁基-2-甲基咪唑、2-苯基-4-甲基咪唑、1-苯甲基-2-苯基咪唑、1-氰乙基-2-甲基咪唑、1-氰乙基-2-乙基咪唑、1-氰乙基-2-苯基咪唑、1-氰乙基-2-乙基-4-甲基咪唑、2-苯基-4,5-二羥基甲基咪唑、2-苯基-4-甲基-5-羥基甲基咪唑、2,3-二氫-1H-吡咯并[1,2-a]苯并咪唑、2,4-二胺基-6-[2'-甲基咪唑基-(1')]乙基-s-三嗪、2,4-二胺基-6-[2'-十一烷基咪唑基-(1')]乙基-s-三嗪、2,4-二胺基-6-[2'-乙基-4-甲基咪唑基-(1')]乙基-s-三嗪等咪唑化合物；2-甲基咪唑啉、2-乙基-4-甲基咪唑啉、2-十一烷基咪唑啉、2-

苯基-4-甲基咪唑啉等咪唑啉化合物；前述咪唑啉化合物（較佳為1-氰乙基-2-苯基咪唑）與偏苯三甲酸的加成反應物；前述咪唑啉化合物與異氰脲酸的加成反應物；前述咪唑啉化合物（較佳為2-乙基-4-甲基咪唑）與二異氰酸酯化合物（較佳為六亞甲基二異氰酸酯）的加成反應物；前述咪唑啉化合物與氫溴酸的加成反應物等。咪唑啉化合物可單獨使用1種，且亦可併用2種以上。

【0047】 當前述熱硬化性樹脂組成物含有前述強鹼性化合物以外的硬化促進劑時，從耐熱性及保存安定性等的觀點來看，相對於(A)環氧樹脂100質量份，其含量以0.1～5質量份為佳，以0.1～3質量份較佳，以0.1～1質量份更佳，以0.1～0.5質量份特佳。此外，可不含前述強鹼性化合物以外的硬化促進劑。

【0048】 <(D)高分子成分>

前述熱硬化性樹脂組成物可進一步含有(D)高分子成分。惟，該(D)高分子成分中不含環氧樹脂。(D)高分子成分可單獨使用1種，且亦可併用2種以上。

(D)高分子成分可舉例如：(D1)交聯橡膠粒子、(D2)從由聚乙烯縮醛樹脂及羧酸改質聚乙烯縮醛樹脂所組成之群組中選出的至少1種等。從與銅箔及無電解鍍覆層的黏著強度的觀點來看，較佳是將該(D1)成分與(D2)成分併用。

【0049】 ((D1)交聯橡膠粒子)

(D 1) 交聯橡膠粒子較佳是與(A)環氧樹脂之間的親和性優異，但可舉例如：丙烯腈丁二烯交聯橡膠粒子及羧酸改質丙烯腈丁二烯交聯橡膠粒子、以及核殼型的交聯橡膠粒子等，但並無特別限制。藉由使用(D 1)成分，而有提高與銅箔及無電解鍍覆層的黏著強度的傾向。

(D 1) 交聯橡膠粒子可單獨使用1種，且亦可併用2種以上。

【0050】 前述丙烯腈丁二烯交聯橡膠粒子已在使丙烯腈與丁二烯進行共聚時使其一部分進行交聯而製作成粒子狀。此外，例如：藉由使丙烯酸、甲基丙烯酸等羧酸一起進行共聚，即能夠獲得羧酸改質丙烯腈丁二烯交聯橡膠粒子。

前述核殼型的交聯橡膠粒子為具有核層及殼層的交聯橡膠粒子。可舉例如：2層結構的橡膠粒子，其外層的殼層是由玻璃狀聚合物所構成，且內層的核層是由橡膠狀聚合物所構成；3層結構的橡膠粒子，其外層的殼層是由玻璃狀聚合物所構成，且中間層是由橡膠狀聚合物所構成，且核層是由玻璃狀聚合物所構成等。前述玻璃層是例如由甲基丙烯酸甲酯的聚合物等所構成，前述橡膠狀聚合物層是例如由丙烯酸系橡膠、丁二烯系橡膠等所構成。

(D 1) 交聯橡膠粒子的大小以平均初級粒徑計，能夠設為 $50\text{ nm} \sim 1\text{ }\mu\text{m}$ 。

【0051】 (D 1) 交聯橡膠粒子可使用市售物。該市售物可為「含有交聯橡膠粒子的環氧樹脂」這樣的形態。

丙烯腈丁二烯橡膠(NBR)粒子的市售物可舉例如：
XER-91系列(JSR股份有限公司製)等。

核殼型橡膠粒子的市售物可舉例如：STAPHYROID
AC3832、AC3816N(以上為AICA股份有限公司製，
「STAPHYROID」為註冊商標)；METABLEN KW-
4426、W300A、W450A(MITSUBISHI
CHEMICAL股份有限公司製，「METABLEN」為註冊
商標)；EXL-2655(日本Dow Chemical股份有限公司
製)；丁二烯-甲基丙烯酸烷酯-苯乙烯共聚物亦即
PARALOID EXL-2655(KUREHA股份有限公司製，
「PARALOID」為註冊商標)；丙烯酸酯-甲基丙烯酸酯
共聚物亦即 STAPHYROID AC-3355、TR-
2122(AICA股份有限公司製，「STAPHYROID」為註
冊商標)；丙烯酸丁酯-甲基丙烯酸甲酯共聚物亦即
KaneAce MX系列(Kaneka股份有限公司製，
「KaneAce」為註冊商標)等。

【0052】 當前述熱硬化性樹脂組成物含有(D1)成分時，從
與銅箔及無電解鍍覆層的黏著強度的觀點來看，相對於
(A)環氧樹脂100質量份，其含量以0.5～25質量份為
佳，以1～20質量份較佳，以1～10質量份更佳，以3～8
質量份特佳。

【0053】 ((D2)聚乙烯縮醛樹脂、羧酸改質聚乙烯縮醛樹
脂)

聚乙烯縮醛樹脂的種類、羥基量及乙醯基量無特別限制，聚合度以1,000～2,500為佳。若聚合度在前述範圍內，則有耐熱性優異的傾向。此處，聚乙烯縮醛樹脂的聚合度能夠從其原料亦即聚乙酸乙烯酯的數目平均分子量(使用由凝膠滲透層析法所獲得的標準聚苯乙烯的校準曲線來進行測定)求出。此外，亦能夠藉由以羧酸來對聚乙烯縮醛樹脂進行改質而製作成羧酸改質聚乙烯縮醛樹脂來使用。藉由使用(D2)成分，而有熱硬化性樹脂組成物的塗佈性良好並且提高與銅箔及無電解鍍覆層的黏著強度的傾向。

(D2)成分可單獨使用1種，且亦可併用2種以上。

【0054】 (D2)成分可使用市售物。市售物能夠使用例如：S-L E C B X - 1、B X - 2、B X - 5、B X - 55、B X - 7、B H - 3、B H - S、K S - 3 Z、K S - 5、K S - 5 Z、K S - 8、K S - 23 Z等(以上為積水化學工業股份有限公司製)；D e n k a B u t y r a l 4000-2、5000A、6000C、6000EP(以上為D e n k a股份有限公司製)等。

【0055】 當前述熱硬化性樹脂組成物含有(D2)成分時，從與銅箔及無電解鍍覆層的黏著強度的觀點來看，相對於(A)環氧樹脂100質量份，其含量以0.5～25質量份為佳，以1～20質量份較佳，以1～10質量份更佳，以3～8質量份特佳。

【0056】 <(E)難燃劑>

前述熱硬化性樹脂組成物可進一步含有(E)難燃劑。

(E)難燃劑並無特別限制，可舉例如：氯系難燃劑、溴系難燃劑、磷系難燃劑、水合金屬化合物系難燃劑等。從對環境的適合性的觀點來看，以磷系難燃劑、水合金屬化合物系難燃劑為佳。

該(E)難燃劑可單獨使用1種，且亦可併用2種以上。

【0057】 前述氯系難燃劑可舉例如氯化石蠟等。

前述溴系難燃劑可舉例如：溴化雙酚A型環氧樹脂、溴化苯酚酚醛清漆型環氧樹脂等溴化環氧樹脂；三溴苯基馬來醯亞胺、丙烯酸三溴苯酯、甲基丙烯酸三溴苯酯、四溴雙酚A型二甲基丙烯酸酯、丙烯酸五溴苯甲酯、溴化苯乙烯等含不飽和雙鍵基的溴化難燃劑；六溴苯、五溴甲苯、仲乙基雙(五溴苯基)、仲乙基雙(四溴鄰苯二甲醯亞胺)、1,2-二溴-4-(1,2-二溴乙基)環己烷、四溴環辛烷、六溴環十二烷、雙(三溴苯氧基)乙烷、溴化聚苯醚、溴化聚苯乙烯、2,4,6-參(三溴苯氧基)-1,3,5-三嗪等。

【0058】 前述磷系難燃劑只要為一般作為難燃劑使用之物之中的具有磷原子之物，則無特別限制，可為無機系的磷系難燃劑，且亦可為有機系的磷系難燃劑。再者，從對環境的適合性的觀點來看，能夠選擇不含鹵素原子的難燃劑。從與銅箔及無電解鍍覆層的黏著強度、耐熱性、玻璃轉移溫度、熱膨脹係數及難燃性的觀點來看，可為有機系的磷系難燃劑。

無機系的磷系難燃劑可舉例如：紅磷；磷酸二氫銨、磷酸氫二銨、磷酸銨、聚磷酸銨等磷酸銨；磷醯胺等無機系含氮磷化合物；磷酸；氧化磷等。

有機系的磷系難燃劑可舉例如：芳香族磷酸酯、磷酸二酯、次磷酸酯、次磷酸的金屬鹽、有機系含氮磷化合物、環狀有機化合物等。此處，金屬鹽可舉例如：鋰鹽、鈉鹽、鉀鹽、鈣鹽、鎂鹽、鋁鹽、鈦鹽、鋅鹽等，可為鋁鹽。此外，有機系的磷系難燃劑中，能夠選擇芳香族磷酸酯。

【0059】 前述水合金屬化合物可舉例如：氫氧化鋁、氫氧化鎂等。此等可單獨使用1種，亦可併用2種以上。該水合金屬化合物亦能夠相當於後述(F)無機填充材料，能夠賦予難燃性的材料是設為分類為難燃劑。

【0060】 當前述熱硬化性樹脂組成物含有(E)難燃劑時，從難燃性的觀點來看，相對於熱硬化性樹脂組成物的固體成分，其含量以0.5～5質量%為佳，以1～3質量%較佳，以1.5～2.5質量%更佳。

【0061】 <(F)無機填充材料>

前述熱硬化性樹脂組成物可進一步含有(F)無機填充材料。

(F)無機填充材料可舉例如：氧化矽、氧化鋁、硫酸鋇、滑石、雲母、高嶺土、勃姆石、氧化鈹、鈦酸鋇、鈦酸鉀、鈦酸鋇、鈦酸鈣、碳酸鋁、氫氧化鎂、氫氧化鋁、硼酸鋁、矽酸鋁、碳酸鈣、矽酸鈣、矽酸鎂、硼酸鋅、錫

酸鋅、氧化鋅、氧化鈦、碳化矽、氮化矽、氮化硼、黏土（煅燒黏土）；以及玻璃短纖維、玻璃粉及中空玻璃球等玻璃等，較佳是使用從由此等所組成之群組中選出的至少1種。玻璃較佳可舉例如：E玻璃、T玻璃、D玻璃等。從樹脂層的熱膨脹係數降低的觀點來看，此等之中，以氧化矽、氧化鋁為佳，以氧化矽較佳。

前述氧化矽可舉例如：沉積氧化矽，其是以濕式法來製造而含水率較高；乾式法氧化矽，其是以乾式法來製造而幾乎不含鍵結水等。乾式法氧化矽進一步依製造法不同而可舉例如：粉碎氧化矽、發煙氧化矽、熔融氧化矽（熔融球狀氧化矽），此等之中，以發煙氧化矽、熔融氧化矽（熔融球狀氧化矽）。

無機填充材料可為了提高耐濕性而經矽烷耦合劑等表面處理劑來進行表面處理，亦可為了提高分散性而經進行疏水性化處理。

【0062】（F）無機填充材料能夠因應目的來適當選擇。從形成微細電路的觀點來看，例如：比表面積以 $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上為佳，以 $30\sim 250\text{ m}^2/\text{g}$ 較佳，以 $50\sim 200\text{ m}^2/\text{g}$ 更佳，以 $70\sim 160\text{ m}^2/\text{g}$ 特佳。無機填充材料的比表面積能夠以本發明所屬技術領域中具有通常知識者通常進行的測定方法來求出，能夠例如藉由BET法來進行測定。BET法為一種方法，其是在液態氮的溫度使已知吸附占有面積的分子吸附在粉體粒子表面後由其量求出樣品的比表面積。

在比表面積分析中最常利用的方法為藉由氮氣等惰性氣體來進行的BET法。

【0063】 從縮小鍍覆程序中的粗糙化處理後的表面形狀的觀點來看，例如：無機填充材料的平均初級粒徑以100 nm以下為佳，以1～80 nm較佳，以1～50 nm更佳，以5～30 nm進一步更佳。

平均初級粒徑為100 nm以下的無機填充材料的市售物有例如：AEROSIL R972(比表面積 = $110 \pm 20 \text{ m}^2/\text{g}$ ，平均初級粒徑 = 約16 nm)、AEROSIL R202(比表面積 = $100 \pm 20 \text{ m}^2/\text{g}$ ，平均初級粒徑 = 約14 nm)[以上為日本AEROSIL股份有限公司製，「AEROSIL」為註冊商標]；PL-1(比表面積 = $181 \text{ m}^2/\text{g}$ ，平均初級粒徑 = 15 nm)、PL-7(比表面積 = $36 \text{ m}^2/\text{g}$ ，平均初級粒徑 = 75 nm)[以上為扶桑化學工業股份有限公司製]；AL-A06(比表面積 = $55 \text{ m}^2/\text{g}$ ，平均初級粒徑 = 31 nm)[CIK-Nano Tek股份有限公司製]等。

【0064】 當前述熱硬化性樹脂組成物含有(F)無機填充材料時，相對於熱硬化性樹脂組成物的固體成分，其含量以20質量%以下為佳，以15質量%以下較佳，以10質量%以下更佳，以5質量%以下特佳。若(F)無機填充材料的含量為20質量%以下，則有熱硬化性樹脂組成物能夠維持良好的表面形狀的傾向，且有容易防止鍍覆特性及絕緣可靠性降低的傾向。

再者，熱硬化性樹脂組成物亦以不含(F)無機填充材料的態樣為佳。

【0065】 < 其它成分 >

前述熱硬化性樹脂組成物能夠因應需要，來進一步含有塗平(leveling)劑、抗氧化劑、搖變性賦予劑、增稠劑、流動調整劑等添加劑，來作為「其它成分」。

當前述熱硬化性樹脂組成物含有其它成分時，相對於(A)環氧樹脂100質量份，其含量分別以20質量份以下為佳，可為10質量份以下，亦可為0.1~5質量份，亦可為0.1~3質量份。

【0066】 < 有機溶劑 >

熱硬化性樹脂組成物能夠使其含有有機溶劑而製作成樹脂清漆後形成熱硬化性樹脂薄膜。該有機溶劑可舉例如：丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、環己酮等酮類；乙酸乙酯、乙酸丁酯、賽璐蘇乙酸酯、丙二醇單甲基醚乙酸酯、卡必醇乙酸酯等乙酸酯；賽璐蘇、甲基卡必醇、丁基卡必醇等卡必醇系化合物；甲苯、二甲苯等芳香族烴；二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺(以下亦稱為「DMAc」、N-甲基吡咯啉酮(以下亦稱為「NMP」、二乙二醇二甲基醚、丙二醇單甲基醚等。有機溶劑可單獨使用1種，且亦可併用2種以上。

從熱硬化性樹脂組成物的溶解性、混合狀態、塗佈及乾燥的工作性的觀點來看，前述樹脂清漆的固體成分濃度以10~50質量%為佳，以20~45質量%較佳。

【0067】（附有銅箔之熱硬化性樹脂薄膜的製造方法）

能夠藉由將前述樹脂清漆塗佈於銅箔上並使其乾燥，來形成在熱硬化性樹脂薄膜上具有銅箔的亦即所謂的附有銅箔之熱硬化性樹脂薄膜。前述乾燥溫度以 $90 \sim 210^{\circ}\text{C}$ 為佳，以 $120 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 較佳，以 $160 \sim 190^{\circ}\text{C}$ 更佳。乾燥時間以 $1 \sim 60$ 分鐘為佳，以 $1 \sim 30$ 分鐘較佳，以 $1 \sim 10$ 分鐘更佳。

【0068】 附有銅箔之熱硬化性樹脂薄膜中的熱硬化性樹脂薄膜能夠產生底漆層的功能，該底漆層是用以提高聚醯亞胺薄膜與銅箔或無電解鍍覆層的黏著強度且能夠形成微細電路。因此，亦能夠將藉由熱硬化性樹脂薄膜來形成的層稱為底漆層。

【0069】 附有銅箔之熱硬化性樹脂薄膜中的熱硬化性樹脂薄膜的厚度並無特別限制，以 $0.5 \sim 6 \mu\text{m}$ 為佳，以 $1 \sim 3 \mu\text{m}$ 較佳，以 $1.5 \sim 2.5 \mu\text{m}$ 更佳。

此外，附有銅箔之熱硬化性樹脂薄膜中的銅箔的厚度並無特別限制，以 $10 \sim 40 \mu\text{m}$ 為佳，以 $15 \sim 30 \mu\text{m}$ 較佳，以 $15 \sim 25 \mu\text{m}$ 更佳。

【0070】 再者，本實施形態的附有銅箔之熱硬化性樹脂薄膜可舉例如：「熱硬化性樹脂薄膜/銅箔」這樣的態樣(A)、「熱硬化性樹脂薄膜/極薄銅箔/剝離層/載體銅箔」這樣的態樣(B)等。本說明書中，有時將態樣(B)中的極薄銅箔/剝離層/載體銅箔總稱為「銅箔」。

前述態樣(A)能夠主要是利用於SAP法，前述態樣(B)由於極薄銅箔會殘留在熱硬化性樹脂薄膜上而直接產生作為種層的功能，故主要是利用於MSAP法，且亦可利用於SAP法。態樣(B)中的極薄銅箔的厚度通常為 $0.5 \sim 3 \mu\text{m}$ 。再者，前述態樣(B)的剝離層是用以在將載體銅箔剝離時能夠在剝離層與極薄銅箔之間的界面順利地剝離。該剝離層只要能夠在剝離層與極薄銅箔之間的界面順利地剝離，則無特別限制，能夠採用習知物。該剝離層可為無機系剝離層，且亦可為有機系剝離層。

【0071】 [可撓性印刷線路板]

本實施形態亦提供一種可撓性印刷線路板，其是含有可撓性印刷線路板用積層薄膜而成，該可撓性印刷線路板用積層薄膜是藉由本實施形態的可撓性印刷線路板用積層薄膜的製造方法來獲得。本實施形態的可撓性印刷線路板能夠設為具有微細電路、特別是 $L/S = 15 \mu\text{m}$ 以下/ $15 \mu\text{m}$ 以下(較佳為 $10 \mu\text{m}$ 以下/ $10 \mu\text{m}$ 以下)的電路。雖 L/S 越微細越佳，但考慮到現狀的微細化的極限時，本實施形態的可撓性印刷線路板的電路中，可為 $L/S = 3 \mu\text{m}$ 以上/ $3 \mu\text{m}$ 以上，亦可為 $L/S = 5 \mu\text{m}$ 以上/ $5 \mu\text{m}$ 以上，亦可為 $L/S = 7 \mu\text{m}$ 以上/ $7 \mu\text{m}$ 以上。

【0072】 在製造具有微細電路的可撓性印刷線路板時，對於藉由前述製造方法來獲得的積層薄膜，能夠因應需要，來形成通孔的步驟、及經過使用氧化性粗糙化液的處理(以下將該步驟稱為除膠渣處理)後，藉由利用半加成

(S A P) 法或改良半加成 (M S A P) 法等電路形成方法來形成微細電路。

【0073】 以下簡單說明利用 S A P 法的具體方法。

首先，將積層薄膜具有的銅箔（當具有極薄銅箔時亦將該極薄銅箔）去除後，藉由無電解鍍覆來形成鍍覆種層，並於其上對應於期望的電路圖案來形成遮罩圖案，該遮罩圖案是用以使鍍覆種層的一部分露出。藉由電解鍍覆來於露出的鍍覆種層上形成金屬層後，將遮罩圖案去除。然後，藉由蝕刻等來將多餘的鍍覆種層去除，藉此獲得本實施形態的可撓性印刷線路板。

【0074】 其次，簡單說明利用 M S A P 法的具體方法。

首先，在 M S A P 法中，是使用前述態樣 (B)、亦即「熱硬化性樹脂薄膜 / 極薄銅箔 / 剝離層 / 載體銅箔」這樣的構成的附有銅箔之熱硬化性樹脂薄膜，來作為附有銅箔之熱硬化性樹脂薄膜，並利用具有該構成的積層薄膜。

將積層薄膜具有的最外層的載體銅箔與剝離層一起剝離去除後，極薄銅箔會殘留在熱硬化性樹脂薄膜上，利用該極薄銅箔來作為種層。除了將以 S A P 法來製得的鍍覆種層設為藉由前述方法來製得種層以外，其餘能夠與 S A A 法同樣地進行，而製造可撓性印刷線路板。

[實施例]

【0075】 其次，藉由下述實施例來更詳細說明本實施形態，但此等實施例在任何意義上皆並非用以限制本實施形態。

使用各例中所製得的附有銅箔之熱硬化性樹脂薄膜，依照下述方法來調查會熔接在聚醯亞胺薄膜的溫度。

並且，使用各例中所製得的可撓性印刷線路板用積層薄膜，依照下述方法來對於有無產生皺褶、有無產生孔洞及密合性進行評估或測定。此外，對於各例中的能否形成微細電路，依照下述基準來進行評估。

【0076】 [評估方法]

(1. 熔接溫度的調查方法)

將各例中所獲得的附有銅箔之熱硬化性樹脂薄膜在熱硬化性樹脂與聚醯亞胺薄膜相接的狀態下疊合在厚度 $25\mu\text{m}$ 的聚醯亞胺薄膜「UPILEX(註冊商標)-SGA」(宇部興產股份有限公司製)上，而獲得積層物。然後，將所獲得的積層物在前述聚醯亞胺薄膜成為加熱板側的狀態下載置於加熱板上。然後，將 50 g 的重物載置於前述附有銅箔之熱硬化性樹脂薄膜上，並在加熱板溫度 $160\sim 300^{\circ}\text{C}$ 的範圍內靜置 60 秒，而形成積層薄膜。

然後，將加熱板及重物卸下，並將所形成的積層薄膜放置冷卻至常溫為止。對於所獲得的積層薄膜，當在將前述聚醯亞胺薄膜與前述熱硬化性樹脂薄膜撕開後前述熱硬化性樹脂薄膜附著在前述聚醯亞胺薄膜的表面的 80% 以上時，視為熱硬化性樹脂薄膜對於聚醯亞胺薄膜已熔接，並將已熔接的最低溫度設為熔接溫度。再者，藉由一面使前述加熱板溫度每次上升 10°C 一面實施複數次相同的操作，來調查熔接溫度。

結果是如表 1 所示。

【0077】 (2. 有無產生皺褶的評估方法)

對於各例中所製得的積層薄膜，從聚醯亞胺薄膜側以肉眼來觀察，並依照下述評估基準來進行評估。結果是如表 1 所示。

A：無法觀察到任何皺褶。

C：能夠觀察到條紋的圖案。

【0078】 (3. 有無產生孔洞的評估方法)

從聚醯亞胺薄膜側以肉眼來觀察第一硬化步驟(i)後的積層薄膜及第二硬化步驟(ii)後的積層薄膜，並依照下述評估基準來進行評估。再者，為了使有無產生孔洞的狀況更容易理解，而在實施例 1 及比較例 1 中使用數位相機來拍攝第二硬化步驟(ii)後的積層薄膜的聚醯亞胺薄膜側，結果是如第 5 圖及第 6 圖所示。第 5 圖是相當於下述評估 A，第 6 圖是相當於下述評估 C。

A：已抑制孔洞產生而外觀良好。

C：能夠確認到有大量孔洞產生而外觀不良。

【0079】 (4. 密合性的評估方法)

對於第一硬化步驟(i)後的積層薄膜及第二硬化步驟(ii)後的積層薄膜，將載體銅箔剝離後，在殘留的極薄銅箔上進行鍍覆，而形成厚度 15 ~ 20 μm 的導體層(極薄銅箔及鍍覆層)。以黏著劑「環氧系黏著劑 Araldite Rapid」(NICHIBAN 股份有限公司製)來將以上述方式獲得的積層薄膜的聚醯亞胺薄膜黏著在支撐板「MCL-

700 G (R) 蝕刻物」(厚度 0.6 mm，日立化成股份有限公司製)。然後，於前述導體層形成 5 mm 寬的撕下用的評估線，並將撕下方向的角度保持在 90° 後，使用抗拉測試機以 50 mm/min 的速度，來測定撕下時的聚醯亞胺薄膜與熱化性樹脂薄膜的剝離強度 (kN/m)，並設為聚醯亞胺薄膜與熱化性樹脂薄膜之間的密合性的指標。

在第一硬化步驟 (i) 後的積層薄膜中以 0.50 kN/m 以上為佳，在第二硬化步驟 (ii) 後的積層薄膜中以 1.0 kN/m 以上為佳。

【0080】 (5. 能否形成微細電路)

在各例中，對於能否形成微細電路，依照下述評估基準來進行評估。

A：能夠形成 $L/S = 8 \mu m / 8 \mu m$ 的電路。

C：無法形成 $L/S = 8 \mu m / 8 \mu m$ 的電路。

【0081】 [實施例 1]

(1) 熱硬化性樹脂組成物 A (樹脂清漆 A) 的調製

藉由調配下述成分來調製熱硬化性樹脂組成物 A (樹脂清漆 A)。

- 萘型環氧樹脂「NC7000L」(日本化藥股份有限公司製) 100 質量份

- 甲酚酚醛清漆型酚樹脂「PHENOLITE (註冊商標) KA1165」(DIC 股份有限公司製) 41 質量份

- 含胺基三嗪骨架的酚樹脂「PHENOLITE (註冊商標) LA7054」(DIC 股份有限公司製) 18 質量份

- 1,8-二氮雜雙環[5.4.0]十一烯-7 (DBU) 0.7 質量份
- 2-苯基咪唑 0.3 質量份
- 羧酸改質聚乙烯縮醛樹脂「S-LEC (註冊商標) KS-23Z」(積水化學工業股份有限公司製) 4.7 質量份
- 流動調整劑「Modaflow」(CBC股份有限公司製) 0.6 質量份
- 甲基乙基酮(有機溶劑) 231 質量份

【0082】 (2) 附有銅箔之熱硬化性樹脂薄膜A的製作

使用模具塗佈器來將樹脂清漆A塗佈於具有極薄銅箔/剝離層/載體銅箔[極薄銅箔的厚度： $1.5\ \mu\text{m}$ ，載體銅箔的厚度： $18\ \mu\text{m}$]的構成的銅箔[Micro Thin MT18EX](三井金屬鑛業股份有限公司製)上，並在 180°C 使其乾燥2分鐘，而於前述銅箔上形成厚度 $2\ \mu\text{m}$ 的熱硬化性樹脂層。

【0083】 (3) 可撓性印刷線路板用積層薄膜A的製作

像第1圖顯示的這樣藉由連續捲繞法來製作可撓性印刷線路板用積層薄膜A。

具體而言，從聚醯亞胺薄膜的送出裝置將厚度 $25\ \mu\text{m}$ 的聚醯亞胺薄膜「UPILEX (註冊商標)-SGA」(宇部興產股份有限公司製)送出，並從附有銅箔之熱硬化性樹脂薄膜的送出裝置將附有銅箔之熱硬化性樹脂薄膜A送出。此時，附有銅箔之熱硬化性樹脂薄膜A是在熱硬化性樹脂薄膜位於聚醯亞胺薄膜側的狀態下送出。

(步驟[1])

以預先設定在藉由前述調查來得知的熱硬化性樹脂薄膜的熔接溫度的的層壓輥，來使附有銅箔之熱硬化性樹脂薄膜 A 的熱硬化性樹脂薄膜熱壓接在聚醯亞胺薄膜。

(階段硬化步驟[2])

然後使用批次式乾燥機，來在 140℃ 使其熱硬化 60 分鐘(第一硬化步驟(i))，並且在 185℃ 使其熱硬化 60 分鐘(第二硬化步驟(ii))，藉此充分提高熱硬化性樹脂薄膜與聚醯亞胺薄膜之間的密合性，而製作可撓性印刷線路板用積層薄膜 A。

對於所製得的可撓性印刷線路板用積層薄膜 A，從聚醯亞胺薄膜側使用數位相機來進行相片拍攝。其結果是如第 7 圖所示。由第 7 圖可知未產生皺褶。

【0084】 (4)可撓性印刷線路板 A 的製作

(4-1.形成通孔的步驟)

於可撓性印刷線路板用積層薄膜 A 的熱硬化性樹脂薄膜上，使用雷射法來形成通孔，而獲得樣品。雷射是使用紫外線(UV)雷射裝置(ESI Japan 股份有限公司製，商品名：5335 esi)。

(4-2.除膠渣處理步驟)

藉由對樣品整體進行除膠渣處理，來將因進行雷射開孔而產生的膠渣去除。

該除膠渣處理是以下述方式實施：首先在 60℃ 於使用調節劑[ROHM AND HAAS 電子材料股份有限公司製商品名，MLB Conditioner 221]而得的膨潤液中將前述

樣品浸漬5分鐘，然後在70℃於使用促進劑[R O H M A N D H A A S 電子材料股份有限公司製商品名，M L B P r o m o t e r 2 2 3]而得的除膠渣液中浸漬1分鐘，最後為了將殘留在表面的錳去除而在40℃於中和液[日本D o w C h e m i c a l 股份有限公司製，商品名：M L B N e u t r a l i z e r 2 1 6 - 2]中浸漬5分鐘來進行還原、去除。

(4-3.藉由S A P法來形成微細電路)

將經進行前述除膠渣處理的樣品的載體銅箔與剝離層一起剝離後，藉由氯化鐵溶液來將殘留在熱硬化性樹脂薄膜上的極薄銅箔蝕刻去除，而獲得積層薄膜後，對該積層薄膜依照下述順序以S A P法來進行電路形成。

首先，作為無電解鍍覆的前處理，在60℃於調節液「C o n d i t i o n e r N e o g a n t h M V」(A T O T E C H J a p a n 股份有限公司製)中將以上述順序來獲得的積層薄膜浸漬4分鐘後，進行水洗後，在室溫於預浸漬液「P r e D i p N e o g a n t h M V」(A T O T E C H J a p a n 股份有限公司製)中浸漬1分鐘。然後，對所獲得的積層薄膜，在40℃於活化劑液亦即「A c t i v a t o r N e o g a n t h M V」(A T O T E C H J a p a n 股份有限公司製)中進行浸漬處理4分鐘後，在30℃於還原液亦即「R e d u c e r N e o g a n t h M V」(A T O T E C H J a p a n 股份有限公司製)中進行浸漬處理3分鐘後，進行水洗。

然後，在34℃於無電解鍍覆液亦即「P r i n t o g a n t h M V T P 1」(A T O T E C H J a p a n 股份有限公司製)中浸漬

20分鐘來進行無電解鍍覆處理，而於熱硬化性樹脂薄膜的表面上形成厚度 $0.5\ \mu\text{m}$ 的種層。此時，種層亦形成於通孔中。

然後，對該種層的表面將抗鍍劑圖案化後，進行電解鍍覆。然後，藉由將抗鍍劑及多餘部的種層去除，來製作可撓性印刷線路板A，該可撓性印刷線路板A具有 $L/S = 8\ \mu\text{m} / 8\ \mu\text{m}$ 的電路。該可撓性印刷線路板A的 $L/S = 8\ \mu\text{m} / 8\ \mu\text{m}$ 的電路的掃描型電子顯微鏡(SEM)相片是如第8圖所示。

【0085】 [參考例1]

除了在實施例1的熱硬化性樹脂組成物A(樹脂清漆A)的調製中將DBU的調配量從0.7質量份變更為0.15質量份以外，其餘同樣地進行操作，藉此調製熱硬化性樹脂組成物X(樹脂清漆X)。

除此以外與實施例1同樣地進行操作，藉此製作附有銅箔之熱硬化性樹脂薄膜X及可撓性印刷線路板用積層薄膜X。對於所製得的可撓性印刷線路板用積層薄膜X，從聚醯亞胺薄膜側進行相片拍攝。其結果是如第9圖所示。由第9圖可知有產生皺褶。我們認為：由於像表1表示的這樣，熱硬化性樹脂薄膜的對於聚醯亞胺薄膜的熔接溫度高，故製作可撓性印刷線路板用積層薄膜X時需要高溫，結果銅箔與聚醯亞胺薄膜之間的熱膨脹係數產生差異，起因於此，而使可撓性印刷線路板用積層薄膜X中的聚醯亞胺薄膜產生皺褶。使用此可撓性印刷線路板用積層薄膜X

來與實施例 1 同樣地進行而嘗試製作可撓性印刷線路板後，結果 $L/S = 8\ \mu\text{m} / 8\ \mu\text{m}$ 的電路的圖案崩塌，而無法利用 SAP 法來形成微細電路。

【0086】 [實施例 2 ~ 6]

除了在實施例 1 的階段硬化步驟 [2] 中像表 1 表示的這樣變更第一硬化步驟 (i) 的條件以外，其餘同樣地進行操作，而製作可撓性印刷線路板用積層薄膜 B ~ F。

【0087】 [比較例 1]

除了在實施例 1 的階段硬化步驟 [2] 中在不實施第一硬化步驟 (i) 的情形下實施第二硬化步驟 (ii) 以外，其餘同樣地進行操作，而製作可撓性印刷線路板用積層薄膜 G。

【0088】 [比較例 2 ~ 5]

除了在實施例 1 的階段硬化步驟 [2] 中像表 1 表示的這樣變更第一硬化步驟 (i) 的條件以外，其餘同樣地進行操作，而製作可撓性印刷線路板用積層薄膜 H ~ K。

【0089】 [表 1]

				實施例						參考例	比較例					
				1	2	3	4	5	6	1	1	2	3	4	5	
樹脂清漆	(A)	蔡型環氧樹脂	質量份	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
	(B)	甲酚酚醛清漆型酚樹脂	質量份	41	41	41	41	41	41	41	41	41	41	41	41	
		含胺基三嗪骨架的酚樹脂	質量份	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	
	(C)	DBU (強鹼性化合物)	質量份	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.15	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	
		2-苯基咪唑	質量份	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	
	(D)	羧酸改質聚乙炔縮醛樹脂	質量份	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	
	其它成分	流動調整劑	質量份	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	
有機溶劑	甲基乙基酮	質量份	231	231	231	231	231	231	231	231	231	231	231	231		
熱硬化性樹脂組成物(樹脂清漆)、 附有銅箔之熱硬化性樹脂薄膜、 可撓性印刷線路板用積層薄膜、 可撓性印刷線路板的種類				A	B	C	D	E	F	X	G	H	I	J	K	
硬化條件	第一硬化步驟(i)		溫度	℃	140	140	150	150	120	120	140		110	110	160	160
			時間	分鐘	60	20	60	20	60	20	60		60	20	60	20
	第二硬化步驟(ii)		溫度	℃	185	185	185	185	185	185	185	185	185	185	185	185
			時間	分鐘	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
評估結果	1. 熔接溫度		℃	190	190	190	190	190	190	260	190	190	190	190	190	190
	2. 有無產生皺褶		—	A	A	A	A	A	A	C	A	A	A	A	A	A
	3. 有無產生孔洞	第一硬化步驟(i)後	—	A	A	A	A	A	A	A	C	C	C	C	C	C
		第二硬化步驟(ii)後	—	A	A	A	A	A	A	A	C	C	C	C	C	C
	4. 密合性	第一硬化步驟(i)後	kN/m	0.76	0.69	0.79	0.75	0.55	0.52		— ¹⁾	0.20	0.20	— ¹⁾	— ¹⁾	— ¹⁾
		第二硬化步驟(ii)後	kN/m	1.25	1.21	1.24	1.22	1.21	1.19		— ¹⁾	— ¹⁾	— ¹⁾	— ¹⁾	— ¹⁾	— ¹⁾
	5. 能否形成微細電路		—	A	A	A	A	A	A	C	C	C	C	C	C	C

1)由於積層薄膜的表面產生複數處的孔洞，故無法確保50 mm左右的撕下距離，而無法進行測定。

【0090】 由表 1 可知，參考例 1 中，熱硬化性樹脂薄膜的對於聚醯亞胺薄膜的熔接溫度超過 200℃，而積層薄膜中的聚醯亞胺薄膜產生皺褶，而即使利用 SAP 法，仍無法製造特定可撓性印刷線路板，該可撓性印刷線路板具有 L / S = 8 μ m / 8 μ m 的電路。另一方面，實施例中，熱硬化性樹脂薄膜的對於聚醯亞胺薄膜的熔接溫度為 200℃ 以下，而能夠在該溫度使其熔接，故已能夠抑制積層薄膜中的聚醯亞胺薄膜產生皺褶。

並且，實施例中，在經過第一硬化步驟(i)後經過第二硬化步驟(ii)後，而已能夠抑制孔洞產生而外觀良好，

且獲得充分的密合性。然而，比較例 1 未經過第一硬化步驟 (i)，比較例 2 ~ 5 的第一硬化步驟 (i) 的溫度不在 115 ~ 155 °C 的範圍內，而顯著產生孔洞而外觀惡化，且進一步有密合性亦不充分的傾向。

[產業上的可利用性]

【0091】 由於藉由使用一種積層薄膜，其是藉由本實施形態的可撓性印刷線路板用積層薄膜的製造方法來獲得，而在可撓性印刷線路板中亦能夠形成微細電路，故有用於作為例如穿戴式裝置等的內部基板(可撓性印刷線路板)等，該穿戴式裝置在手錶型、眼鏡型、戒指型、鞋型、攜帶型或垂飾型等的框架中具備相機、顯示器或麥克風等。

【符號說明】

【0092】

1：聚醯胺薄膜

2：銅箔

3：熱硬化性樹脂薄膜

4：附有銅箔之熱硬化性樹脂薄膜

5：加熱板

6：重物

7：積層薄膜

8：聚醯亞胺薄膜的送出裝置

9：附有銅箔之熱硬化性樹脂薄膜的送出裝置

10：自由輥

1 1：層壓輥

1 2：極薄銅箔

1 3：剝離層

1 4：載體銅箔

【生物材料寄存】

國內寄存資訊(請依寄存機構、日期、號碼順序註記)

無

國外寄存資訊(請依寄存國家、機構、日期、號碼順序註記)

無

【發明申請專利範圍】

【請求項 1】 一種可撓性印刷線路板用積層薄膜的製造方法，其具有步驟[1]，藉由將(1)聚醯亞胺薄膜與(2)附有銅箔之熱硬化性樹脂薄膜，在熱硬化性樹脂薄膜與聚醯亞胺薄膜面對面的狀態下，在 200℃ 以下進行熱壓接來使前述熱硬化性樹脂薄膜熔接在聚醯亞胺薄膜上而獲得積層薄膜；

並且，在前述步驟[1]後具有階段硬化步驟[2]，該階段硬化步驟[2]包括：使該積層薄膜在 115～155℃ 熱硬化的第一硬化步驟(i)、及在前述第一硬化步驟(i)後使該積層薄膜在 170℃ 以上進一步熱硬化的第二硬化步驟(ii)。

【請求項 2】 如請求項 1 所述之可撓性印刷線路板用積層薄膜的製造方法，其中，前述第一硬化步驟(i)中的熱硬化時間為 10～100 分鐘。

【請求項 3】 如請求項 1 或 2 所述之可撓性印刷線路板用積層薄膜的製造方法，其中，前述第二硬化步驟(ii)中的熱硬化溫度為 170～200℃。

【請求項 4】 如請求項 1 至 3 中任一項所述之可撓性印刷線路板用積層薄膜的製造方法，其中，前述第二硬化步驟(ii)中的熱硬化時間為 20～100 分鐘。

【請求項 5】 如請求項 1 至 4 中任一項所述之可撓性印刷線路板用積層薄膜的製造方法，其中，前述第一硬化步驟(i)及前述第二硬化步驟(ii)中的熱硬化，皆是在常壓下進行。

【請求項6】 如請求項 1 至 5 中任一項所述之可撓性印刷線路板用積層薄膜的製造方法，其中，前述步驟[1]中，熱壓接是藉由輥層壓法來進行。

【請求項7】 如請求項 1 至 6 中任一項所述之可撓性印刷線路板用積層薄膜的製造方法，其中，前述(2)附有銅箔之熱硬化性樹脂薄膜的熱硬化性樹脂薄膜是由熱硬化性樹脂組成物形成的，該熱硬化性樹脂組成物含有(A)環氧樹脂、(B)環氧樹脂硬化劑及(C)硬化促進劑，並且前述(C)硬化促進劑含有強鹼性化合物。

【請求項8】 如請求項 7 所述之可撓性印刷線路板用積層薄膜的製造方法，其中，前述強鹼性化合物的 pK_a 為 10 以上。

【請求項9】 如請求項 7 或 8 所述之可撓性印刷線路板用積層薄膜的製造方法，其中，前述強鹼性化合物為從由 1,8-二氮雜雙環[5.4.0]十一烯-7(DBU)、1,5-二氮雜雙環[4.3.0]壬烯-5(DBN)、四甲基胍(TM G)、1,4-二氮雜雙環[2.2.2]辛烷(DABCO)、1,5,7-三氮雜雙環[4.4.0]癸烯-5(TBD)及 7-甲基-1,5,7-三氮雜雙環[4.4.0]癸烯-5(MTBD)所組成之群組中選出的至少 1 種。

【請求項10】 如請求項 7 至 9 中任一項所述之可撓性印刷線路板用積層薄膜的製造方法，其中，相對於前述(A)環氧樹脂 100 質量份，前述強鹼性化合物的含量為 0.6 質量份以上。

【請求項11】 如請求項 7 至 10 中任一項所述之可撓性印

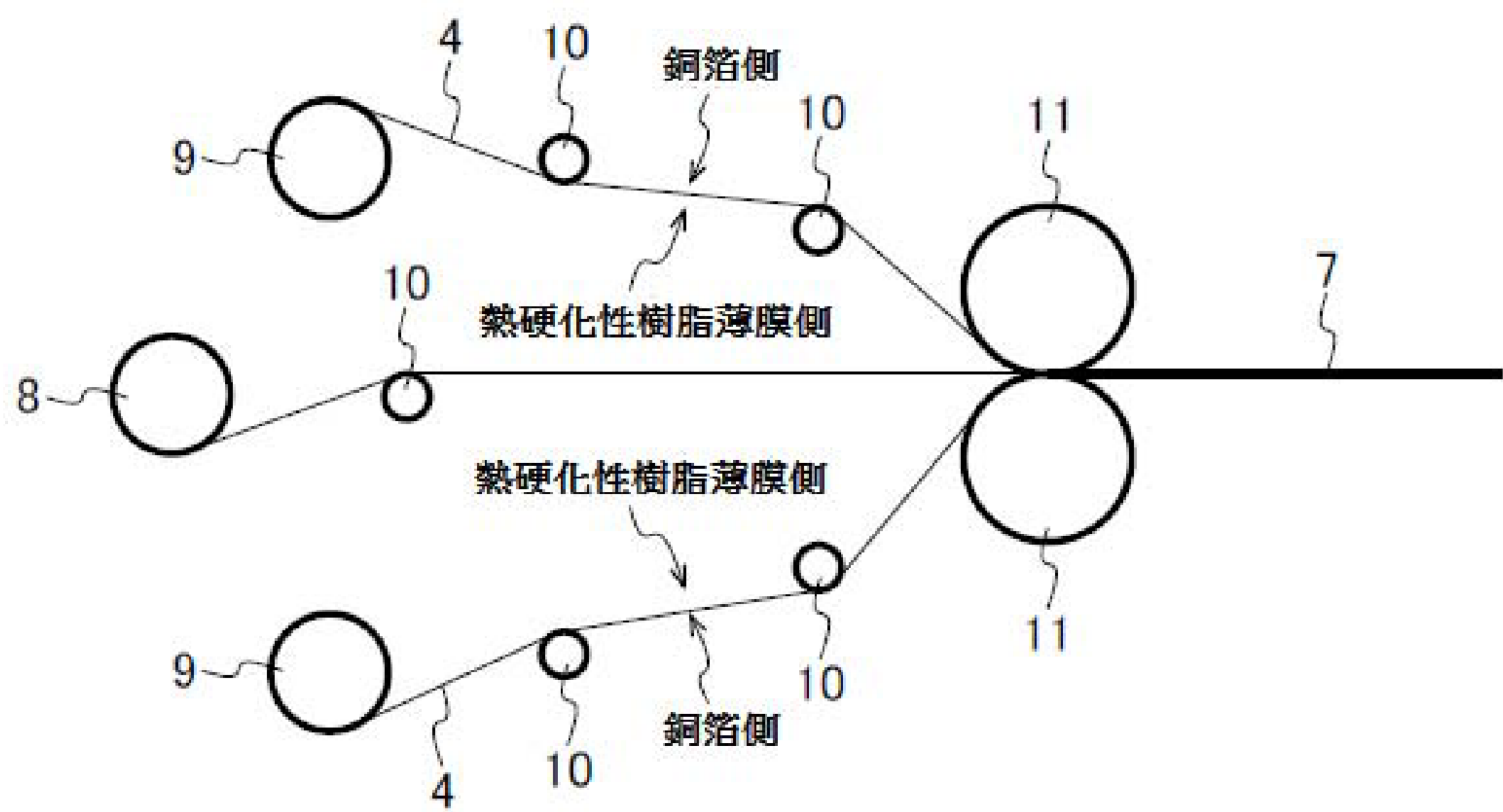
刷線路板用積層薄膜的製造方法，其中，前述(B)環氧樹脂硬化劑含有酚系硬化劑。

【請求項12】一種可撓性印刷線路板，其是含有可撓性印刷線路板用積層薄膜而成，該可撓性印刷線路板用積層薄膜是藉由請求項1至11中任一項所述之可撓性印刷線路板用積層薄膜的製造方法來獲得。

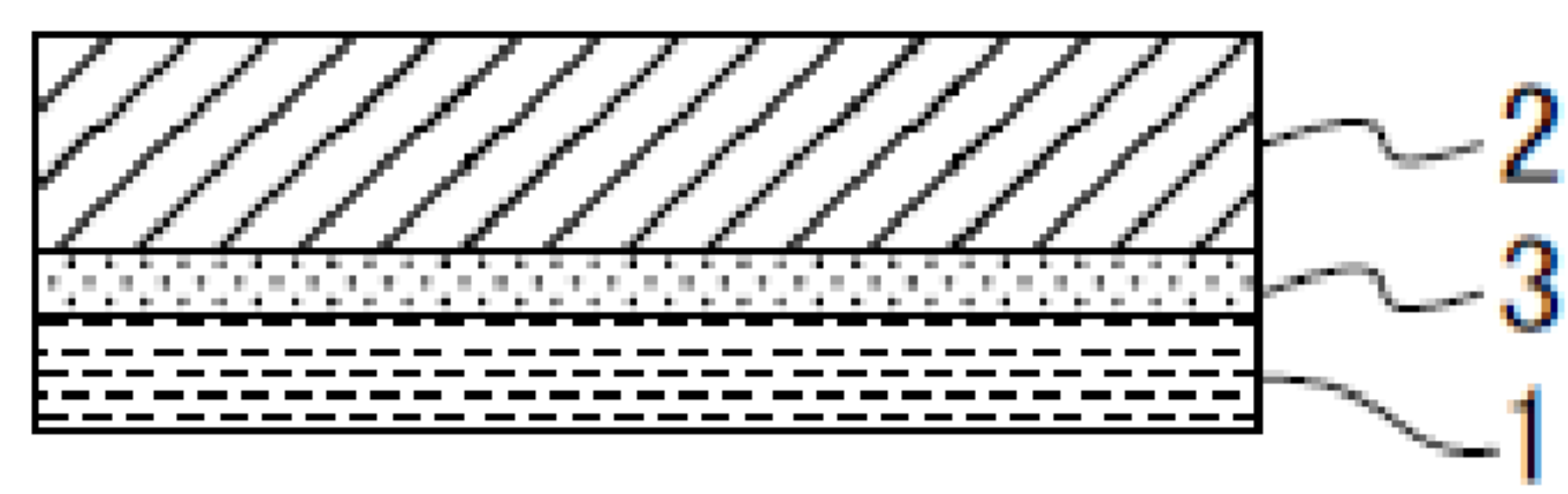
【請求項13】如請求項12所述之可撓性印刷線路板，其具有電路寬度(L)/電路間隔(S)為 $15\ \mu\text{m}$ 以下/ $15\ \mu\text{m}$ 以下的電路。

【發明圖式】

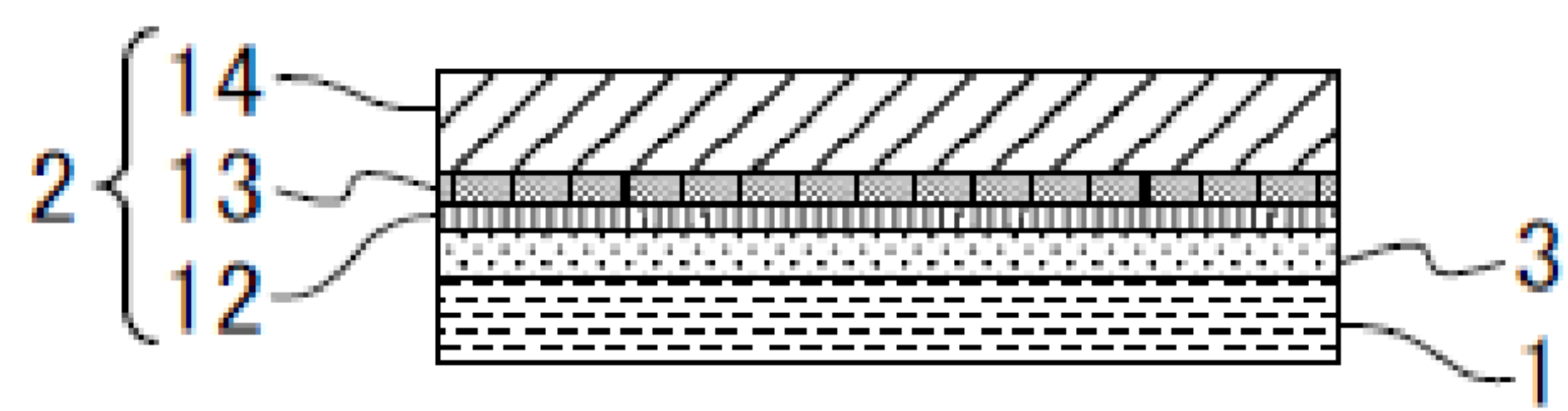
第 1 圖



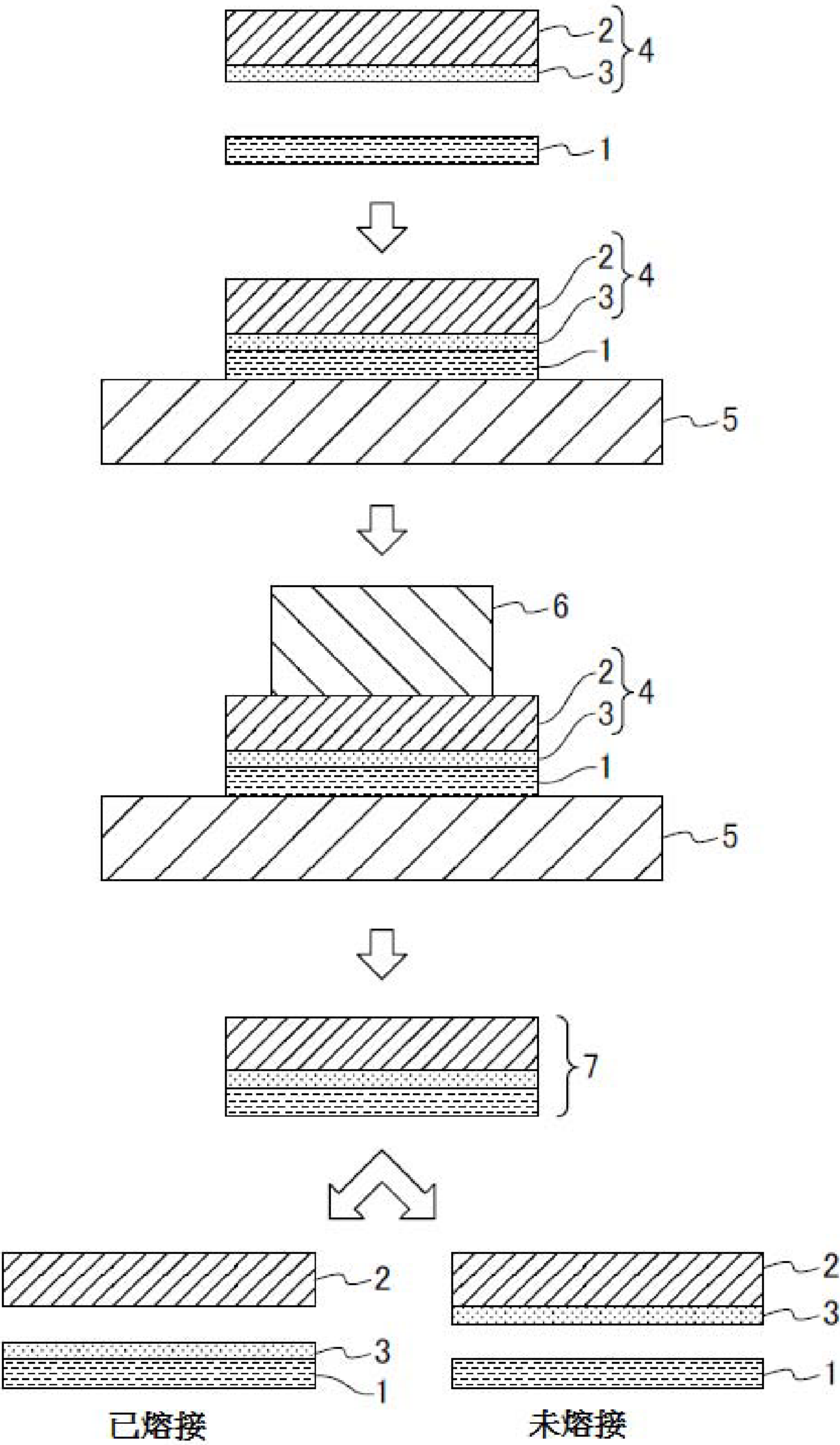
第 2 圖



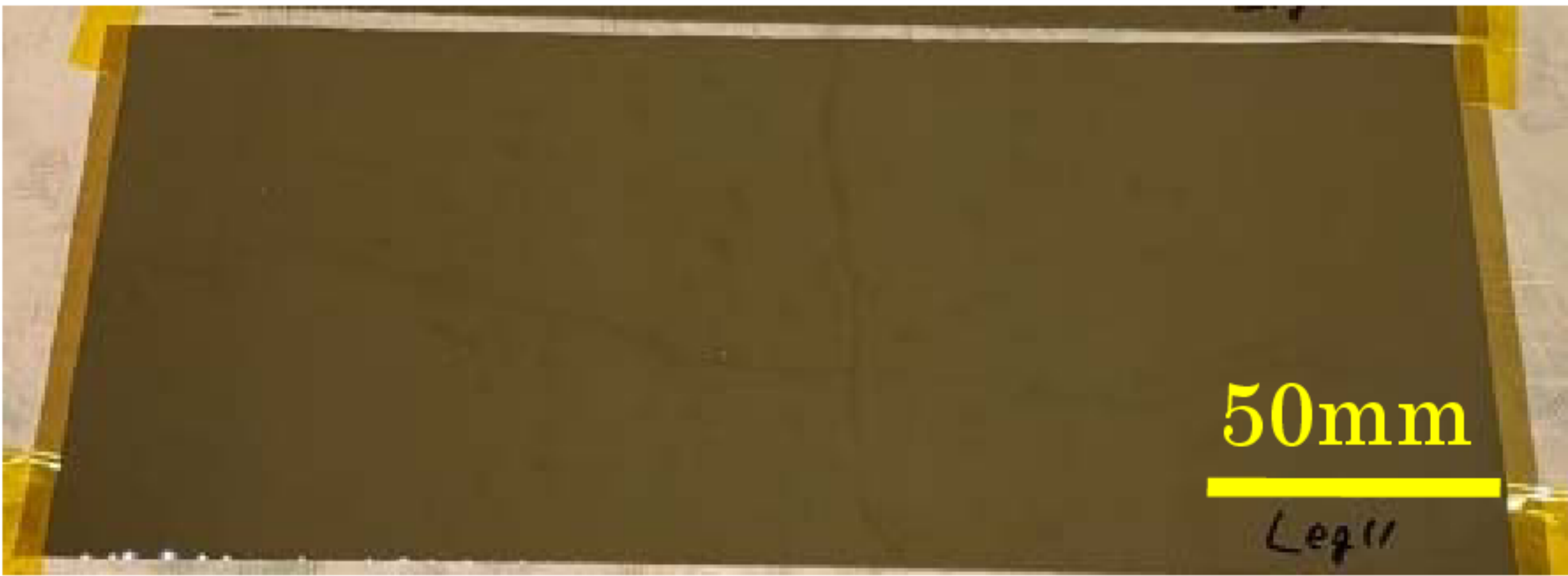
第 3 圖



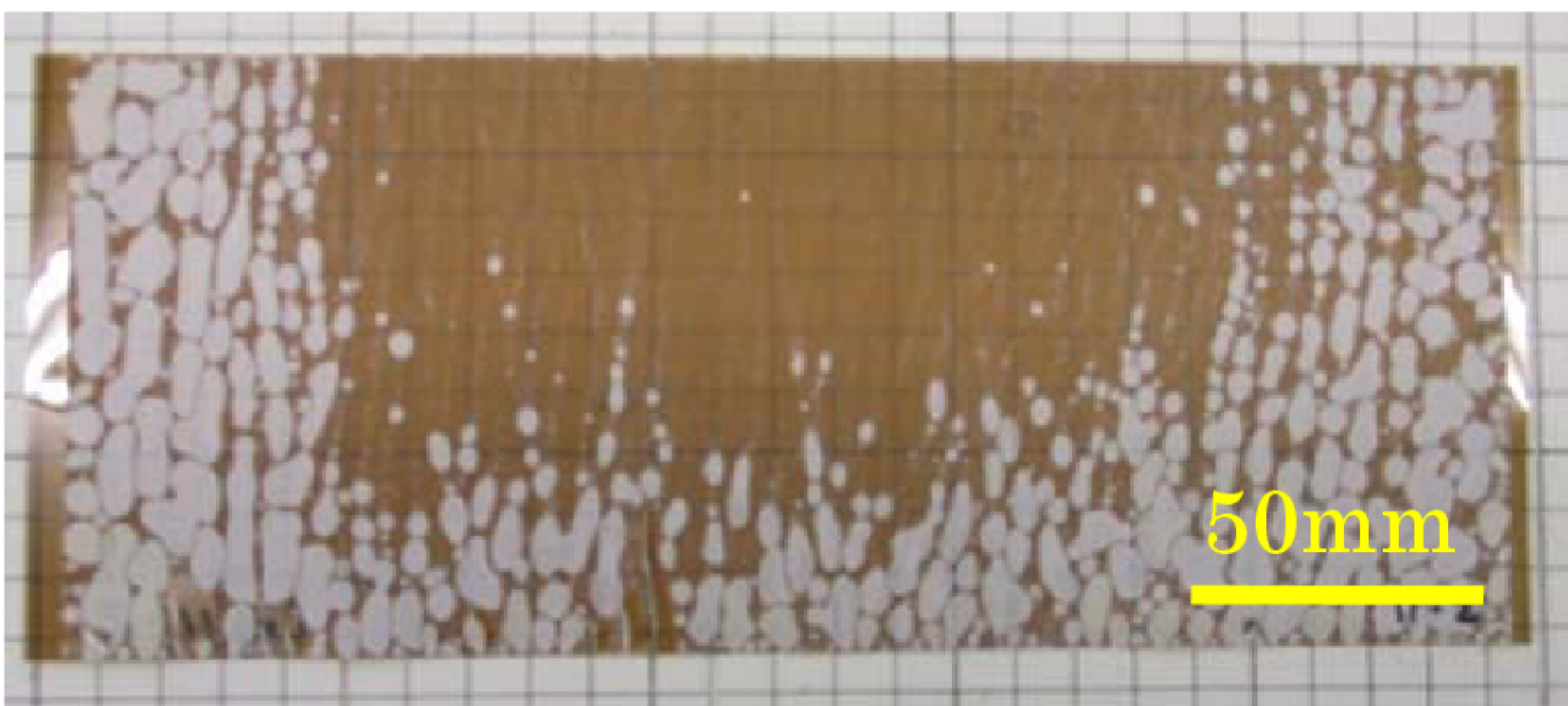
第 4 圖



第 5 圖



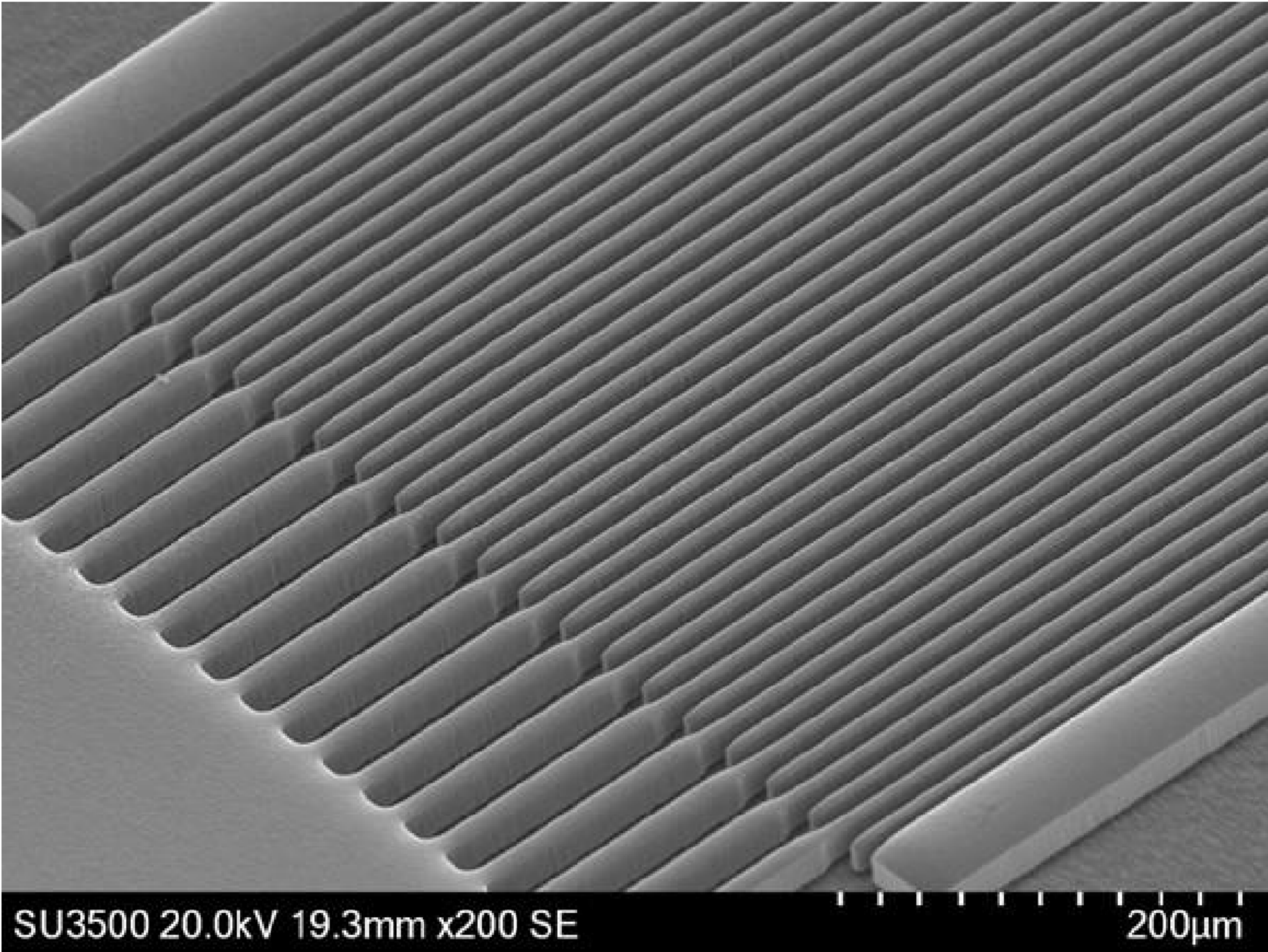
第 6 圖



第 7 圖



第 8 圖



第 9 圖

