



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1906028 B

(45) 授权公告日 2010.05.05

(21) 申请号 200480040514.4

(22) 申请日 2004.12.27

(30) 优先权数据

009530/2004 2004.01.16 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2006.07.14

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2004/019522 2004.12.27

(87) PCT申请的公布数据

W02005/068182 JA 2005.07.28

(73) 专利权人 新日铁化学株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 宫本和弥 德光明 井伊正一

重松义浩 日笠山伊知郎

菅野胜浩 中川雄次郎

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 王健

(51) Int. Cl.

B32B 15/08 (2006.01)

B32B 27/34 (2006.01)

H05K 3/00 (2006.01)

(56) 对比文件

JP 特开 2003-200496 A, 2003.07.15, 权利要求 1.

JP 特开 2001-239585 A, 2001.09.04, 权利要求 1.

JP 特开平 10-323935 A, 1998.12.08, 权利要求 1.

JP 特开平 11-300887 A, 1999.11.02, 权利要求 1.

审查员 朱颖

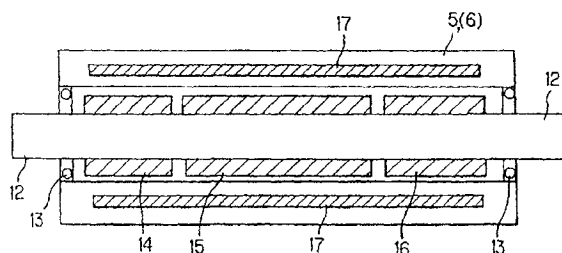
权利要求书 1 页 说明书 10 页 附图 2 页

(54) 发明名称

两面导体聚酰亚胺积层体的连续制造方法

(57) 摘要

本发明的两面导体聚酰亚胺积层体的连续制造方法是在辊卷绕状态下连续制造不存在纵向褶皱等外观缺陷、质量稳定的两面导体聚酰亚胺积层体的方法,将在没有粘接剂的情况下使聚酰亚胺类绝缘体层加热固化而积层的单面导体积层体和由导电性金属箔构成的基材连续导入到压辊之间,通过热压使导电性金属箔积层一体化,上述压辊具有表面温度均一化装置和在中央区域部以及两侧区域部产生不同热膨胀的位于内部的加热控制装置,由上述加热控制装置将中央区域部的内壁面的温度加热到高于两侧区域部的内壁面 5~20℃,从而利用中央区域部的热膨胀自动地修正压辊间隙调整时的微小倾斜引起的所加压力的不均匀,同时进行热压使之积层一体化。



1. 一种两面导体聚酰亚胺积层体的连续制造方法,将包括单面导体积层体和导电性金属箔 (M_2) 的基材连续导入到一对压辊之间,所述单面导体积层体在导电性金属箔 (M_1) 的单面上不用粘接剂而使由聚酰亚胺类树脂形成的绝缘体层加热固化而积层,在上述绝缘体层的顶层上通过热压使导电性金属箔 (M_2) 积层一体化,其特征在于:上述一对压辊具有利用加热介质进行加热的表面温度均一化装置和在中央区域部以及两侧区域部产生不同热膨胀的内部加热控制装置,在使上述基材连续通过压辊之间时,由上述加热控制装置将中央区域部的内壁面加热到高于两侧区域部的内壁面 $5 \sim 20^\circ\text{C}$ 的温度,从而利用中央区域部的热膨胀自动地修正压辊间隙调整时的微小倾斜引起的所加压力的不均匀,同时进行热压使之积层一体化,并且在使表面粗糙度 (Ra) 为 $0.01 \sim 5 \mu\text{m}$ 的表面粗糙化状态下使用热压辊。

2. 权利要求 1 所述的两面导体聚酰亚胺积层体的连续制造方法,其中,上述表面温度均一化装置利用埋入压辊表面附近的填充有加热介质的夹套或加热管进行加热,辊内部的加热控制装置利用设置在辊中空内部的至少 3 处的介电加热线圈的辐射热进行加热,通过改变流向该 3 处的加热装置的电流比例,控制照射的辐射热。

3. 权利要求 2 所述的两面导体聚酰亚胺积层体的连续制造方法,其中,上述一对压辊在氮气气氛下使其中心轴水平上下配置,由加压装置使至少一个压辊移动到规定位置从而调整两者的间隙,由内部的加热控制装置至少在中央区域部产生中凸状态的热膨胀,而且在辊表面温度 $340 \sim 390^\circ\text{C}$ 、压辊间的线压 $50\text{Kg/cm} \sim 500\text{Kg/cm}$ 、通过时间 $2 \sim 5$ 秒的条件下进行热压。

4. 权利要求 1 所述的两面导体聚酰亚胺积层体的连续制造方法,其中,上述一对压辊在氮气气氛下使其中心轴水平上下配置,由加压装置使至少一个压辊移动到规定位置从而调整两者的间隙,由内部的加热控制装置至少在中央区域部产生中凸状态的热膨胀,而且在辊表面温度 $340 \sim 390^\circ\text{C}$ 、压辊间的线压 $50\text{Kg/cm} \sim 500\text{Kg/cm}$ 、通过时间 $2 \sim 5$ 秒的条件下进行热压。

5. 权利要求 1~4 的任一项所述的两面导体聚酰亚胺积层体的连续制造方法,其中,上述单面导体积层体的绝缘体层包括以下至少三层聚酰亚胺类树脂层:由热塑性聚酰亚胺类树脂形成的底层、由低热膨胀性聚酰亚胺类树脂形成的中间主层、和由热塑性聚酰亚胺类树脂形成的顶层。

6. 权利要求 1~4 的任一项所述的两面导体聚酰亚胺积层体的连续制造方法,其中,在辊表面上热喷涂陶瓷被膜以形成表面粗糙度 (Ra)。

7. 权利要求 5 所述的两面导体聚酰亚胺积层体的连续制造方法,其中,在辊表面上热喷涂陶瓷被膜以形成表面粗糙度 (Ra)。

两面导体聚酰亚胺积层体的连续制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及对于作为与电子设备类的小型化、轻量化要求相适应的配线材料的柔性印刷电路板等适合采用的两面导体聚酰亚胺积层体的连续制造方法,特别是涉及利用了热压辊、可以稳定生产不产生皱褶、而且也无质量偏差的辊卷绕产品的两面导体聚酰亚胺积层体的连续制造方法。

技术背景

[0002] 近年来,随着高功能化的移动电话、数码相机、导航仪、其他各种电子设备类的小型化、轻量化的发展,作为其中使用的电子配线材料的柔性印刷电路板(配线基板)的小型高密度化、多层化、精密化、低介电化等要求高涨。关于该柔性印刷配线基板,以前是用可低温固化的粘接剂贴合聚酰亚胺膜和金属箔以进行制造,但存在粘接剂层使作为配线基板的特性下降,特别是有损聚酰亚胺基膜的优异耐热性、阻燃性等问题。而且作为具有粘接剂层的其他问题,还有配线的电路加工性变差的问题。

[0003] 具体而言,可以列举通孔加工时钻孔引起的树脂污点的产生、导体通孔加工时的尺寸变化率大等问题。特别是两面通孔结构的场合(以绝缘体层即基膜为中心,在其两面上通过粘接剂贴合导体的铜箔等而形成的结构等),存在与单面结构的柔性印刷电路板相比,通常其柔软性低的问题。另一方面,随着 IC 的高密度化、印刷电路的微细化、高密度化,存在发热增大,需要与热的良导体贴合的场合。另外,也存在为了更加紧凑而使外壳和配线一体化的方法。还存在需要电容不同的配线,需要更加耐高温的配线材料的情况。因此,提出了不使用粘接剂,在铜箔等导体上直接涂布固化前的聚酰胺酸溶液,加热使其固化的各种柔性印刷电路板的制造方法。

[0004] 例如,可以列举将固化物的线膨胀系数小于等于 3.0×10^{-5} 的由二胺和四羧酸酐合成的聚酰胺酸涂布在金属箔上、加热使其固化(参照例如专利文献 1),将含有具有特定结构单元的聚酰胺酰亚胺前体化合物的树脂溶液涂布在导体上、使其酰亚胺化(参照例如专利文献 2),将具有由包含二氨基-N-苯甲酰苯胺或其衍生物的二胺类和芳香族四羧酸反应得到的结构单元的绝缘材料的前体溶液直接涂布在导体上并使其固化(参照例如专利文献 3)等。而且还提出了为了提高与金属箔的密合性,通过在导体上使用多种聚酰亚胺前体树脂溶液,进行多次涂布和干燥,制造具有多个聚酰亚胺树脂层的柔性印刷配线用基板的方法(参照例如专利文献 4)。

[0005] 这些柔性印刷配线基板涉及仅在导电性金属箔的单面侧,不用粘接剂而是利用加热固化使绝缘体层粘接的单面结构。另一方面,应对电子设备类的小型化、轻量化,本发明人等提出首先使用在导电性金属箔(M_1)的单面上具有至少三层聚酰亚胺层的单面导体积层体,在该聚酰亚胺层上在加热加压下积层导电性金属箔(M_2)的两面导体聚酰亚胺积层体的制造方法(参照例如专利文献 5)。该两面导体积层体特别是在基板的两面上形成配线电路,为了进行高密度安装,已经实用化,近年来在各种领域中广泛采用。

[0006] 在上述专利文献 5 的两面导体聚酰亚胺积层体的制造方法中,公开了利用了热压

装置等的分批方式的具体例子。在该分批方式的热压装置等中,在称为热板的基座上,同时载置多层单面导体积层体和导电性金属箔的组合并加热压接。通常加热由配置在热板内的电加热器进行,压力则是利用油压将基座推起,通过板材使压力传递到上部基座以维持规定压力。在该热板中,因为加热器的温度偏差大,所以即使进行各种校正,也存在由于加热不足、加热过剩而局部产生不良部位的场合。

[0007] 而且在同时对多层进行处理的场合,由于长时间的加热而促进了积层树脂层的劣化,是每一件号的最佳条件窄、非常不稳定的方法。而且,因为反复进行从常温加热加压、到达一定温度后冷却的分批方式的循环以生产积层基材,所以不仅生产效率低,而且需要积层基材的切断操作,此时容易卷入异物,在附着异物的场合,积层的物质上全部转印异物的形状,引起外观缺陷的情况多。因此,强烈要求采用连续方式的质量稳定的两面导体聚酰亚胺积层体的制造方法。

[0008] 专利文献 1 :特开昭 62-212140 号公报

[0009] 专利文献 2 :特开昭 63-84188 号公报

[0010] 专利文献 3 :特开昭 63-245988 号公报

[0011] 专利文献 4 :特公平 6-49185 号公报

[0012] 专利文献 5 :特开平 10-323935 号公报

发明内容

[0013] 本发明人等取代在先提出的专利文献 5 中的两面导体聚酰亚胺积层体的制造方法中的利用热压装置等的分批方式,对通过采用一对热压辊的加热压接连续制造两面导体聚酰亚胺积层体的方法进行了研究,其结果得知最大的问题在于存在下述等各种应该解决的问题,即,即使在使用通常的均匀加热方式的压辊的场合,在使上下配置的一对压辊移动从而使两者的间隙变窄时,该压辊的轴心水平度仅以超过机械精度的界限的几微米单位倾斜,在与基材接触的一部分接触面上产生微小的间隙,压力变得不均匀,在通过辊间时在积层体的表面上产生许多纵向条纹的皱褶,不仅外观差,而且导致局部产生电特性差的部位,另外,在辊面的平滑度太高的状态下,基材和辊面的密合度变强,在移动中容易产生许多由于卷绕导致的复杂皱褶(以下称为皱折(torare))和杂质引起的凹陷(产品表面上几十微米的冲击痕)等。

[0014] 本发明人等对上述问题进行了刻苦研究,结果发现,通过使用具有表面温度均一化装置和在中央区域部以及两侧区域部产生不同热膨胀的加热控制装置的一对热压辊,使中央区域部产生中凸(crown)状态的热膨胀,自动地修正压辊的间隙调整时微小倾斜引起的所加压力的不均匀,同时采用热压使积层一体化,而且使辊表面为特定的表面粗糙化状态,从而实现了上述目的,完成了本发明。

[0015] 即本发明涉及:

[0016] (1) 两面导体聚酰亚胺积层体的制造方法,将包括单面导体积层体和导电性金属箔(M_2)的基材连续导入到一对压辊之间,所述单面导体积层体在导电性金属箔(M_1)的单面上不用粘接剂而使由聚酰亚胺类树脂形成的绝缘体层加热固化而积层,在上述绝缘体层的顶层上通过热压使导电性金属箔(M_2)积层一体化,其特征在于:上述一对压辊具有利用加热介质进行加热的表面温度均一化装置和在中央区域部以及两侧区域部产生不同热膨胀

的内部加热控制装置,在使上述基材连续通过压辊之间时,由上述加热控制装置将中央区域部的内壁面加热到高于两侧区域部的内壁面 $5 \sim 20^{\circ}\text{C}$ 的温度,从而利用中央区域部的热膨胀自动地修正压辊间隙调整时的微小倾斜引起的所加压力的不均匀,同时进行热压使之积层一体化。

[0017] (2) 上述 (1) 所述的两面导体聚酰亚胺积层体的连续制造方法,其中,上述表面温度均一化装置利用埋入压辊表面附近的填充有加热介质的夹套或加热管进行加热,辊内部的加热控制装置利用设置在辊中空内部的至少 3 处的介电加热线圈等的辐射热进行加热,通过改变流向该 3 处的加热装置的电流比例,控制照射的辐射热。

[0018] (3) 上述 (1) 或 (2) 所述的两面导体聚酰亚胺积层体的连续制造方法,其中,上述一对压辊在氮气气氛下使其中心轴水平上下配置,由加压装置使至少一个压辊移动到规定的位置以调整两者的间隙,由内部的加热控制装置至少在中央区域部产生中凸状态的热膨胀,而且在辊表面温度 $340 \sim 390^{\circ}\text{C}$ 、压辊间的线压 $50\text{Kg}/\text{cm} \sim 500\text{Kg}/\text{cm}$ ($490\text{N}/\text{cm} \sim 4900\text{N}/\text{cm}$)、通过时间 $2 \sim 5$ 秒的条件下进行热压。

[0019] (4) 上述 (1) $\sim$ (3) 所述的两面导体聚酰亚胺积层体的连续制造方法,其中,绝缘体层包括以下至少三层聚酰亚胺类树脂层:由热塑性聚酰亚胺类树脂形成的底层、由低热膨胀性聚酰亚胺类树脂形成的中间主层、和由热塑性聚酰亚胺类树脂形成的顶层。

[0020] (5) 上述 (1) $\sim$ (4) 的任一项所述的两面导体聚酰亚胺积层体的连续制造方法,其中,在使热压辊的表面粗糙度 (R_a) 为 $0.01 \sim 5 \mu\text{m}$ 的表面粗糙化状态下使用热压辊。

[0021] (6) 上述 (5) 所述的两面导体聚酰亚胺积层体的连续制造方法,其中,在辊表面上热喷涂陶瓷被膜以形成表面粗糙度 (R_a)。

[0022] 根据本发明,通过从内部加热将压辊的中央区域部保持在高温,即使压辊以几微米单位微小倾斜,与基材的接触面上的间隙也被中央区域部的热膨胀吸收,从而保持理想的接触状态。因此,防止热压时积层体表面上的纵向条纹等外观缺陷。而且通过将热压辊的表面粗糙度保持在特定条件,基材和辊面的密合度减小,从而也防止了在移动中由卷绕引起的复杂皱褶(以下称为皱折)和凹陷(产品表面上几十微米的冲击痕)等的发生。

附图说明

[0023] 图 1 是表示本发明的两面导体聚酰亚胺积层体的制造方法的简要流程。

[0024] 图 2(a) 是表示辊和基材的理想接触状态的说明图,(b) 是表示辊倾斜、辊和基材的不良接触状态的说明图。

[0025] 图 3(a) $\sim$ (d) 是表示使辊的中央区域部的中凸形状和辊间所加的压力变化时与基材的接触状态的说明图。

[0026] 图 4 是表示压辊的一个例子的简要纵截面图。

[0027] 符号说明

[0028] 1 单面导体积层体

[0029] 2 导电性金属箔

[0030] 3 导辊

[0031] 4 导辊

[0032] 5 热压辊

- [0033] 6 热压辊
- [0034] 7 两面导体聚酰亚胺积层体
- [0035] 8 导辊
- [0036] 9 辊卷绕产品
- [0037] 10 氮气气氛的处理室
- [0038] 11 氮密封机构
- [0039] 12 中心轴
- [0040] 13 旋转支撑部件（轴承）
- [0041] 14 单侧加热装置
- [0042] 15 中央部加热装置
- [0043] 16 单侧加热装置
- [0044] 17 加热管

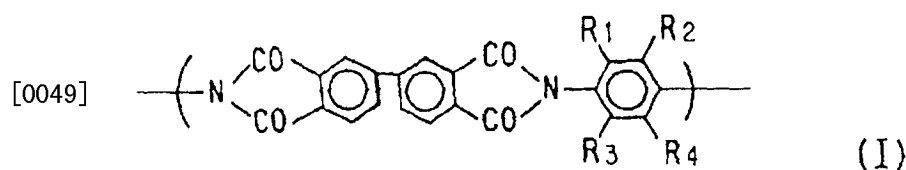
具体实施方式

[0045] 以下,对用于实施本发明的最佳方式进行详细说明。

[0046] 首先,作为在本发明中使用的导电性金属箔 (M_1 和 M_2),可以列举厚度 $5 \sim 150 \mu m$ 的铜、铝、铁、银、钼、镍、铬、钨、钽、钨、锌及它们的合金等,优选铜。特别是,也适合使用由于刚性低、采用热压的压力控制困难而避免使用的轧制铜箔产品。为了提高粘接力,也可以在其表面上实施 sining、镀镍、镀铜-锌合金或者利用醇化铝、铝螯合物、硅烷偶联剂等的化学或机械表面处理。

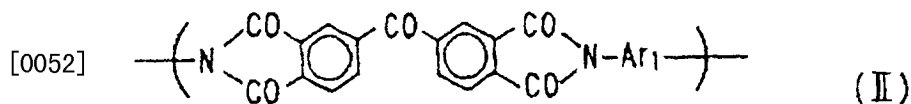
[0047] 其中,作为使绝缘体层即聚酰亚胺类树脂在不用粘接剂的情况下加热固化、粘接在导电性金属箔 (M_1) 的单面上的单面导体积层体,能够采用由上述专利文献 1 ~ 4 和 5 公开的公知的积层体。作为绝缘体层使用的聚酰亚胺类树脂是具有酰亚胺环结构的树脂的总称,可以列举例如聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、聚酯酰亚胺等。作为聚酰亚胺类树脂层,能够利用上述专利文献 1 ~ 4 中记载的低热膨胀性物质、加热时熔融或软化的热塑性聚酰亚胺等,不作特别限定。但是特别优选的绝缘体层是包含由专利文献 5 中记载的由聚酰亚胺前体树脂溶液的加热固化得到的热塑性聚酰亚胺类树脂形成的底层、由低热膨胀性聚酰亚胺类树脂形成的中间主层、以及由热塑性聚酰亚胺类树脂形成的顶层至少三层聚酰亚胺类树脂层的绝缘体层。

[0048] 其中,作为形成中间主层的低热膨胀聚酰亚胺类树脂,其线膨胀系数优选小于等于 $30 \times 10^{-6} (1/^\circ C)$,在薄膜的耐热性、挠性方面具有优异的性能。其中,线膨胀系数是使用酰亚胺化反应充分完成后的试料,利用热机械分析仪 (TMA),求出升温到 $250^\circ C$ 后,以 $10^\circ C / \text{分钟}$ 的速度冷却,在 $240 \sim 100^\circ C$ 的范围内的平均线膨胀系数。作为具有这样的性质的低热膨胀聚酰亚胺类树脂的具体例子,优选是上述专利文献 5 中记载的具有由下述通式 (I) 表示的单元结构的聚酰亚胺类树脂。

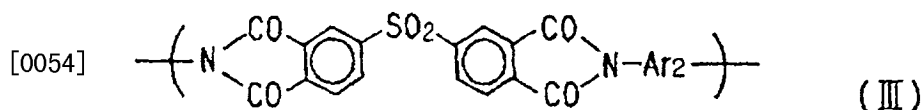


[0050] (式中 $R_1 \sim R_4$ 表示低级烷基、低级烷氧基、卤素基或氢)。

[0051] 而且,作为底层和顶层使用的热塑性聚酰亚胺类树脂,只要其玻璃化转变温度小于等于 350°C ,可以为任何结构,优选在加热加压下压接时其界面的粘接强度足够的热塑性聚酰亚胺类树脂。这里所说的热塑性聚酰亚胺类树脂也包含在大于等于玻璃化转变温度的通常状态下不一定显示出充分的流动性,可以通过加压进行粘接的树脂。作为具有这样的性质的热塑性聚酰亚胺类树脂的具体例子,具有由上述专利文献 5 记载的下述通式 (II)、通式 (III) 表示的单元结构。

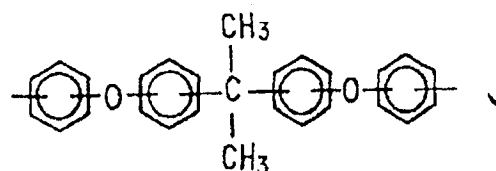
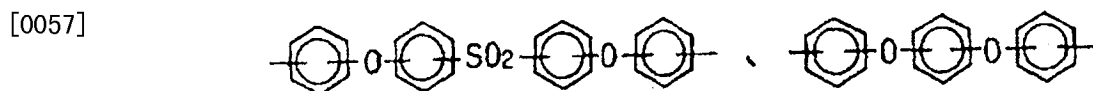
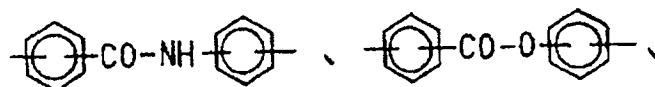
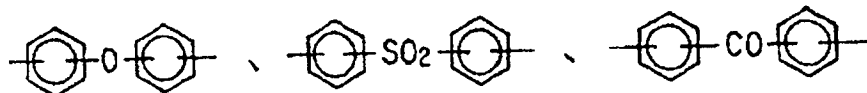


[0053] (式中 Ar_1 是 2 价的芳香族基团,其碳原子数大于等于 12)。

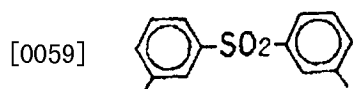


[0055] (式中 Ar_2 是 2 价的芳香族基团,其碳原子数大于等于 12)。

[0056] 其中,作为 2 价的芳香族基团 Ar_1 或 Ar_2 的具体例子,能够列举例如:



[0058] 等,优选:



[0060] 此外,作为单面导体积层体的制造方法,如上述专利文献 4、5 中记载的那样,在聚酰亚胺前体溶液或聚酰亚胺溶液中添加公知的酸酐类、胺类固化剂等固化剂,硅烷偶联剂、钛酸酯偶联剂、环氧化合物等粘接性赋予剂,橡胶等挠性赋予剂等各种添加剂和催化剂,涂布到导电性金属箔 (M_1) 上,然后通过热处理使之热固化,能够得到单面导体积层体。而且,优选单面导体积层体是在导电性金属箔 (M_1) 上积层热塑性聚酰亚胺类树脂层作为底层,积层低热膨胀性聚酰亚胺类树脂层作为中间主层,再积层热塑性聚酰亚胺类树脂层作为顶层(最表面层)。其中,在中间主层中不包含低热膨胀性聚酰亚胺类树脂层的场合,由加热固化工序得到的单面导体积层体的弯曲、卷曲变大,以后的工序中的操作性显著下降。而且,如果顶层(最表面层)中不包含热塑性聚酰亚胺类树脂层,则热压辊工序中与导电性金属

箔的热压接产生的粘接力没有被充分发挥,所以不优选。

[0061] 此时,低热膨胀性聚酰亚胺类树脂层的厚度 t_1 和热塑性聚酰亚胺类树脂层的厚度 t_2 的厚度比 (t_1/t_2) 在 2 ~ 100 的范围内,优选 5 ~ 20 的范围内。如果该厚度比 (t_1/t_2) 比 2 小,则与金属箔的热膨胀系数相比,聚酰亚胺类树脂层整体的热膨胀系数变得过高,由该第一工序得到的单面导体积层体的弯曲、卷曲变大,在接下来的第二工序中的操作性显著下降。而且,如果热塑性聚酰亚胺类树脂层的厚度 t_2 过小,厚度比 (t_1/t_2) 增大到超过 100,则会产生第二工序的热压接产生的粘接力没有被充分发挥的场合。

[0062] 将这些多种聚酰亚胺类树脂涂布到导电性金属箔 (M_1) 上能够以其树脂溶液的形式进行,但优选如上述专利文献 4、5 中记载的那样,以其前体溶液的形式,在一起或依次涂布多种前体溶液或者在小于等于酰亚胺闭环温度的脱溶剂处理后,一起进行前体向聚酰亚胺的加热转换。如果在完全转换成聚酰亚胺的层上进一步涂布别的聚酰亚胺类前体溶液,进行热处理使其进行酰亚胺闭环,则存在各聚酰亚胺类树脂层之间的粘接力没有被充分发挥的情形,成为使制品的两面积层体的质量下降的原因。

[0063] 作为在导电性金属箔 (M_1) 上涂布聚酰亚胺类树脂溶液或其前体溶液(聚酰胺酸溶液)的方法,能够使用例如刮板式涂布机、压模涂布机、辊式涂布机、帘式涂布机等,采用公知的方法进行,特别是在进行厚涂的场合,适合采用压模涂布机、刮板式涂布机。而且,涂布时使用的聚酰亚胺类前体溶液的聚合物浓度也取决于聚合物的聚合度,但通常为 5 ~ 30 重量%,优选 10 ~ 20 重量%。如果聚合物浓度低于 5 重量%,则一次涂布不能得到足够的膜厚,如果高于 30 重量%,则溶液粘度过高,不容易涂布。

[0064] 接着对在导电性金属箔上以均一厚度涂布的聚酰胺酸溶液进行热处理,除去溶剂,进而使其进行酰亚胺闭环。此时,如果在高温下快速进行热处理,则在树脂表面生成表层,溶剂难以蒸发,或者起泡,所以优选在从低温缓缓上升到高温的同时进行热处理。此时最终的热处理温度通常优选为 300 ~ 400℃,在大于等于 400℃时,慢慢开始产生聚酰亚胺的热分解,如果小于等于 300℃,则聚酰亚胺被膜在导电性金属箔上没有充分取向,没有得到平面性好的单面导体积层体。这样形成的作为绝缘体的聚酰亚胺类树脂层的整体厚度通常为 10 ~ 150 μm 。

[0065] 以下,根据附图进行详细说明。图 1 是表示将本发明的单面导体积层体和导电性金属箔 (M_2) 导入到一对压辊之间,通过热压使其积层一体化的两面导体聚酰亚胺积层体的制造方法的简要流程。图 2(a) 是表示压辊和基材的理想接触状态的说明图,(b) 是表示压辊倾斜、产生接触不良、压力不均一的状态的说明图。图 3(a) ~ (d) 是表示在压辊的中央区域部产生中凸形状,使压辊间的所加压力变化时的与基材的接触状态的说明图。图 4 是表示压辊的一个例子的简要纵截面图。

[0066] 在图 1 中,使由聚酰亚胺类树脂形成的绝缘体层加热固化而粘接在上述导电性金属箔 (M_1) 的单面上的单面导体积层体 1 和导电性金属箔 (M_2) 2 都从辊卷绕状态被连续拉出,经过多个导辊 3、3'、4、4' 等,在平面性提高的状态下被预加热后,导入到一对热压辊 5、6 间,形成通过热压使导电性金属箔 (M_2) 在上述绝缘体层的顶层上积层一体化的两面导体聚酰亚胺积层体 7,利用适宜用于冷却的喷射惰性气体等的冷却装置 c 进行预冷却,经过多个导辊 8、8',在外部空气中进一步被冷却,同时形成辊卷绕产品 9。

[0067] 作为在平面性提高的状态下进行预加热的装置,可以使热压辊 5、6 之前的与其最

接近的导辊 3' (4') 为加热装置内置型,或者就在热压辊之前设置加热灯或放出辐射能的加热器 h_1 、 h_2 等进行预加热,或者同时使用两种预加热装置。其中,优选为了防止导电性金属箔氧化,将多个导辊 3、3'、4、4' 等和一对热压辊 5、6 配置在大于等于大气压的氮气气氛的处理室 10 内,而且在基材导入口以及积层体的排出口设置氮密封机构(迷宫式密封)11。

[0068] 其中,一对热压辊 5、6,虽然未示出但使它们的中心轴水平,将上下配置的至少一个压辊保持在轴心部的两侧,由利用油压或齿轮的加压装置使其向另一方移动到规定位置,对两者的间隙进行调整,从而将最佳的所加压力从压辊向导入的基材 1、2 相互传送。其中,在使用通常的加热方式的压辊时,在理想地进行使二者的间隙变窄时的间隙调整的场所,一个压辊和基材成为图 2(a) 的理想接触状态(另一个压辊省略)。但是,现实中,被移动的辊因为两端被保持而引起的弯曲和机械精度的限制,间隙调整操作时的两端高度位置保持在不均衡状态等,从而不能避免辊中心轴以几微米左右不均衡地倾斜。

[0069] 其结果如图 2(b) 所示,与基材的一部分接触面容易产生间隙 s (另一压辊省略)。如果存在该间隙部分,则所加压力变得不均匀,特别是厚度极薄的金属箔通过辊间时会在积层体的表面上产生许多纵向条纹、横向皱褶、会聚皱褶等,所以产生外观缺陷。几微米左右的倾斜超过加压装置和周边接触部件之间的机械精度极限,操作者不能将其保持在一定的间隙状态。为了解决这一问题,如图 3(a) ~ (d) 所示,本发明中通过在辊中央区域部产生热膨胀引起的中凸状态,以吸收辊的中心轴以微小的几微米单位倾斜引起的间隙。

[0070] 图 3(a) ~ (d) 用纵轴表示压辊间的间隙调整时的加压(压力),是仅用 1 个辊表示加压变化的场合基材与辊面的接触状态的说明图。图 3(a) 表示在加压低的状态,由于热膨胀引起的中凸状态而在基材的两端产生间隙的接触初期阶段。(b) 和 (c) 表示保持最佳接触状态的阶段,其中压辊间的加压适当,在中凸状态相互挤压并变得平坦,(d) 是压辊间的加压过剩的场合,表示在压辊的中心部,与基材之间产生空隙的状态。从而可知用于在压辊之间保持最佳接触状态的施加在基材上的所加压力存在优选的范围。

[0071] 这里,用图 4 进行说明,图 4 示出了对于在压辊的中央区域部产生由热膨胀引起的中凸状态而言适合的压辊的一个例子。在压辊 5(6) 中,内部为空腔的外周部和从其两端突出而被固定的中心轴 12 通过配置在辊外周部的两端内部的轴承等旋转支撑部件 13 一体化。这里,压辊 5(6) 通过由未图示的旋转驱动源驱动的合适的齿轮等传送装置,利用轴承等旋转支撑部件 13 在中心轴 12 的周围强制旋转。而且,在中心轴 12 上,在两端和中央的三个位置上彼此分离地固定有从利用介电加热的加热线圈、红外线加热器、电阻加热线圈和其他加热装置等中选择利用辐射热的加热控制装置 14、15、16,通过改变流向这些加热控制装置的电流的比例(整体为固定电流值),控制向压辊的内壁面照射的辐射热能。

[0072] 此时,通过将中央区域部的内壁面加热到比两侧区域部的内壁面高 $5 \sim 20^\circ\text{C}$ 、优选 $7 \sim 15^\circ\text{C}$ 的温度,中央区域部大幅度地热膨胀,能够自动修正压辊间隙调整时的微小倾斜引起的所加压力的不均匀。在该温度差小于等于 5°C 时,热膨胀太小,大于等于 20°C 时,辊表面温度的均一化变得困难,不优选。而且,在辊外表面附近,埋入有填充了传热性良好的有机加热介质的被称为夹套或加热管 17 的使表面温度均一化的传热元件。在该加热管中,热量从上述中心轴 12 的加热装置 14、15、16 瞬间传送到辊的整个外表面,所以表面温度精度高,几乎不会产生轴向温度差。优选辊外表面温度大于等于热塑性聚酰亚胺类树脂的

玻璃化转变温度,更优选将加热温度控制在 350 ~ 390℃。

[0073] 优选辊外表面温度由埋入辊表面的温度传感器控制。而且,上述一对热压辊在氮气气氛下,使中心轴水平、上下配置的一对压辊中的至少一个压辊移动到规定位置,使两者的间隙变窄,通过导入的基材将所加压力传送到压辊之间。如上述图 3 所述,用于在压辊间保持最佳接触状态的施加在基材上的所加压力存在优选的范围,优选在压辊间的线压 50 ~ 500Kg/cm(490N/cm ~ 4900N/cm)、优选 100 ~ 300Kg/cm(980N/cm ~ 2940N/cm)、通过时间 2 ~ 5 秒的条件下进行热压。

[0074] 而且,优选所使用的一对热压辊是在使压辊的表面粗糙度(Ra)为 0.01 ~ 5 μm、优选 0.1 ~ 3 μm 的表面粗糙化状态下使用。压辊的表面粗糙度(Ra)小于等于 0.01 μm 时,从加热辊之间出来的两面导体聚酰亚胺积层体由于与辊密合而产生皱折,在移动中产生皱褶。大于等于 5 μm 时,因为辊表面的凹凸转印到积层体表面上,所以不优选。为了使辊表面为上述范围内的粗糙面,能够通过热喷涂陶瓷被膜进行调整。由利用金刚石针的触针式表面粗糙度计求出表面粗糙度(Ra)。

[0075] 而且,优选的是,在图 1 中,在形成由加热加压辊 5 和 6 通过热压使导电性金属箔(M₂) 在单面导体积层体 1 的顶层上积层一体化的两面导体聚酰亚胺积层体 7 后,利用喷出用于冷却的惰性气体等的冷却装置 c 进行预冷却,但在通过冷却装置 c 使冷却温度过于急剧地冷却的场合,在积层体 7 上产生弯曲,妨碍移动而不优选,所以优选大于等于 200℃ 小于等于顶层树脂即热塑性聚酰亚胺类树脂的玻璃化转变温度的温度,优选 200 ~ 300℃。

[0076] 由本发明得到的两面导体型聚酰亚胺积层体在作为绝缘体的聚酰亚胺类树脂层的两面上具有作为导体的导电性金属层,是外观良好、没有产生皱褶、而且不存在质量偏差的辊卷绕制品,随着高功能化的移动电话、数码相机、导航仪、其他各种电子设备类的小型化、轻量化的发展,适合于作为所使用的电子配线材料。

[0077] 实施例

[0078] 以下,基于实施例对本发明的实施方式进行具体说明。在以下的实施例中,用下述方法测定线膨胀系数、单面覆铜产品的卷曲和粘接力。

[0079] 即,线膨胀系数是利用精工电子工业株式会社制造的热机械分析仪(TMA 100),升温到 250℃ 后,以 10℃ / 分钟的速度冷却,计算在 240℃ ~ 100℃ 之间的平均线膨胀系数而求出的。单面覆铜产品的卷曲是测定热处理、酰亚胺化后尺寸 100mm × 100mm 的覆铜产品的曲率半径。

[0080] 单面覆铜产品的粘接力是根据 JIS C 5016 :7.1 项,使用导体宽度 3mm 的图案,求出在 180° 的方向将铜箔以 50mm/ 分的速度剥离时的值。

[0081] 另外,在实施例和比较例中,使用了以下的缩写。

[0082] PMDA :均苯四甲酸酐

[0083] BTDA :3,3',4,4' - 二苯甲酮四甲酸酐

[0084] DDE :4,4- 二氨基二苯醚

[0085] MABA :2' - 甲氧基 -4,4' - 二氨基 -N- 苯甲酰苯胺

[0086] (合成例 1)

[0087] 在玻璃制反应器中一边通入氮气一边放入 2532g 的 N, N- 二甲基乙酰胺,接着在搅拌的情况下加入 0.5mol 的 DDE 和 0.5mol 的 MABA,然后使其完全溶解。将该溶液冷却到

10℃,一点一点地添加 1mol 的 PMDA 以使反应液保持在小于等于 30℃ 的温度,在添加结束之后,继续在室温下搅拌 2 小时,使聚合反应完成。得到的聚酰亚胺前体溶液具有 15 重量%的聚合物浓度,利用 B 型粘度计在 25℃ 测得的表观粘度为 1000mPa · s。

[0088] (合成例 2)

[0089] 除了使用 1mol 的 DDE 作为二胺成分,使用 1mol 的 BTDA 作为酸酐成分之外,与合成例 1 同样地调制聚酰亚胺前体溶液。得到的聚酰亚胺前体溶液具有 15 重量%的聚合物浓度,利用 B 型粘度计在 25℃ 测得的表观粘度为 300mPa · s。

[0090] (单面导体积层体的制作)

[0091] 在 35 μ m 辊状的电解铜箔 (Nikko Gould 社制) 的粗糙化表面上,利用压模涂布机以 12 μ m 的厚度均匀涂布在合成例 2 中调制的聚酰亚胺前体溶液 2,然后用 120℃ 的热风干燥炉进行连续处理,除去溶剂。接着在该聚酰亚胺前体层之上,利用反转式辊式涂布机以 200 μ m 的厚度均匀涂布在合成例 1 中调制的聚酰亚胺前体溶液 1,用 120℃ 的热风干燥炉进行连续处理,除去溶剂,然后再以 15 μ m 的厚度均匀涂布在合成例 2 中调制的聚酰亚胺前体溶液 2,接下来在热风干燥炉中用 30 分钟从 120℃ 升温到 360℃,进行热处理使其酰亚胺化,得到聚酰亚胺树脂层的厚度为 25 μ m、没有弯曲和卷曲的平面性良好的单面导体积层体 (单面覆铜产品) a。测定该单面导体积层体 a 的铜箔层和聚酰亚胺树脂层之间的 180° 剥离强度 (JIS C-5016),结果为 0.8Kg/cm,蚀刻后薄膜的线膨胀系数为 $23.5 \times 10^{-6} (1/^\circ\text{C})$ 。

[0092] 实施例 1

[0093] 分别经由氮气气氛下的导辊,将合成例调制的单面导体积层体的覆铜产品的宽度 500mm 的辊卷绕片材的树脂面与相同宽度尺寸的 35 μ m 的辊卷绕片材即轧制铜箔的粗糙化表面导入一对热压辊之间,在可以调节到辊表面温度 360 ~ 390℃、压辊间的线压 150 ~ 170Kg/cm 的范围内、通过时间 2 ~ 5 秒的范围内的条件下,对两基材进行热压。此时,热压辊的外径为 300mm,宽为 800mm,在表面附近埋入封入了萘的夹套式加热管作为均匀加热装置,在内部的中心轴上,在两端和中央三处内置介电加热线圈 (中央为宽度 400mm 的主线圈,其两侧为宽度 200mm 的副线圈)。

[0094] 而且,调节流至主线圈和副线圈的电流值的分配,从而调节辐射加热温度。旋转速度固定为 4m/min。其中,进行设定使辊表面的设定温度为 360℃,压辊间的线压为 150Kg/cm,通过时间为 3 秒,并保持不变,而且从压辊内部使中央区域部的加热温度相对于两侧区域部进行各种变化,以使中央区域部的内壁面和两侧区域部的内壁面的温差为 0℃、10℃、14℃、20℃ 这 4 级,通过目视调查得到的双面覆铜产品的表面状态,在表 1 中示出结果。

[0095] 表 1

[0096]

温度差 (°C)	两面覆铜产品的表面状态
0	差 (产生纵向条纹的皱褶)
10	外观良好 (没有产生皱褶)
14	外观良好 (没有产生皱褶)

温度差 (°C)	两面覆铜产品的表面状态
20	产生少量皱褶

[0097] 实施例 2

[0098] 在上述实施例 1 中,在辊表面的设定温度 360°C、压辊间的线压 150kg/cm、通过时间 3 秒、而且中央区域部的内壁面和两侧区域部的内壁面的温差不存在 (0°C)、以及 10°C 和 20°C 的场合,分别热喷射陶瓷被膜,使压辊表面粗糙度 (Ra) 在小于等于 0.01、0.05、0.20、10.0 μm 这 4 级变化,研究得到的两面覆铜产品的表面状态,在表 2 中示出结果。

[0099] 表 2

[0100]

温度差 (°C)	Ra (μm)	两面覆铜产品的表面状态
0	小于等于 0.01	差 (产生复杂的皱褶 (皱折) 和凹陷)
	0.05	差 (产生皱褶)
	0.20	差 (产生皱褶)
	10.0	差 (产生凹凸)
10	小于等于 0.01	差 (产生皱褶 (皱折) 和凹陷)
	0.05	外观良好 (没有皱褶和凹陷)
	0.20	外观良好 (没有皱褶和凹陷) (良好)
	10.0	差 (产生凹凸)
20	小于等于 0.01	差 (产生皱褶 (皱折) 和凹陷)
	0.05	外观良好 (但产生少量皱褶)
	0.20	外观良好 (没有皱褶和凹陷)
	10.0	差 (产生凹凸)

[0101] 实施例 3

[0102] 在上述实施例 1 中,在使辊表面的设定温度为 360°C,中央区域部和其两侧区域部的温差为 10°C,而且压辊表面粗糙度 (Ra) 设定为 0.2 μm 的条件下,研究将压辊间的线压在 10 ~ 500Kg/cm 的范围内改变时两基材和压辊的接触状态、得到的两面覆铜产品的表面状态。其结果是,确认在线压为 50 ~ 300Kg/cm 的条件下和压辊的接触状态最佳,而且作为在得到的积层一体化产品的表面上没有产生皱褶,而且没有质量偏差的辊卷绕产品,可以稳定生产。另一方面,在线压小于等于 10kg/cm 时,确认因为压辊为中凸状态,所以两基材和压辊的接触状态是略有间隙,而且确认在得到的积层一体化产品的表面上产生很多皱褶。在线压大于等于 500Kg/cm 时,确认因为压力过剩,所以在和两压辊的中央部产生空洞,而且在得到的积层一体化产品的表面上产生很多纵向褶折。

[0103] 通过热压使本发明的导电性金属箔积层一体化的两面导体聚酰亚胺积层体的制造方法是在辊卷绕状态下连续制造不存在纵向皱褶等外观缺陷、质量稳定的两面导体聚酰亚胺类积层体的方法,产业上的可利用性高。

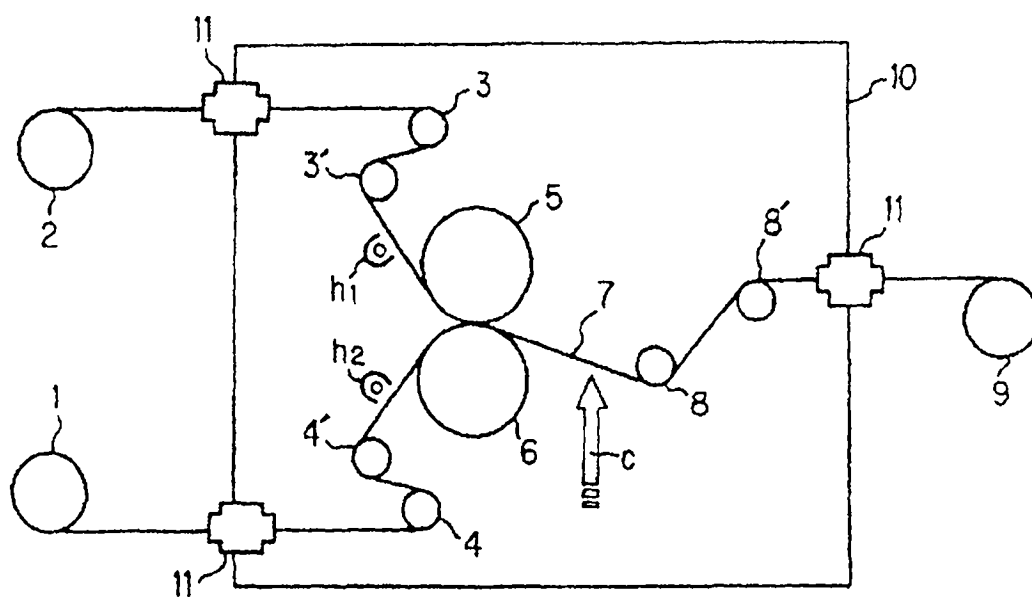


图 1

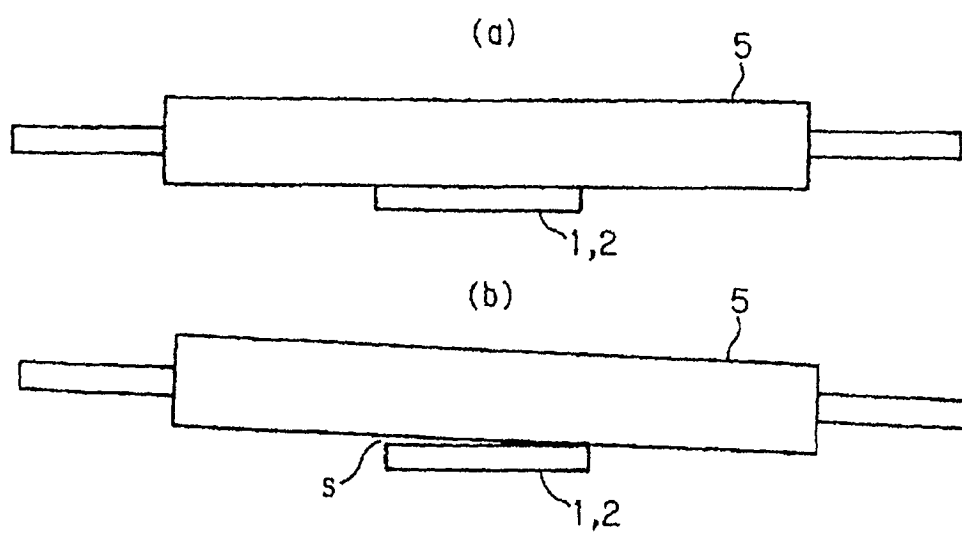


图 2

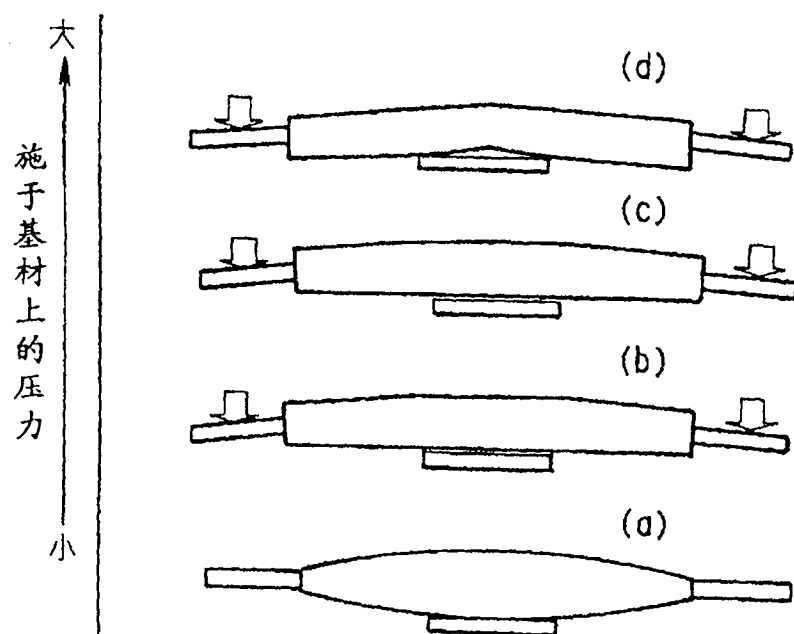


图 3

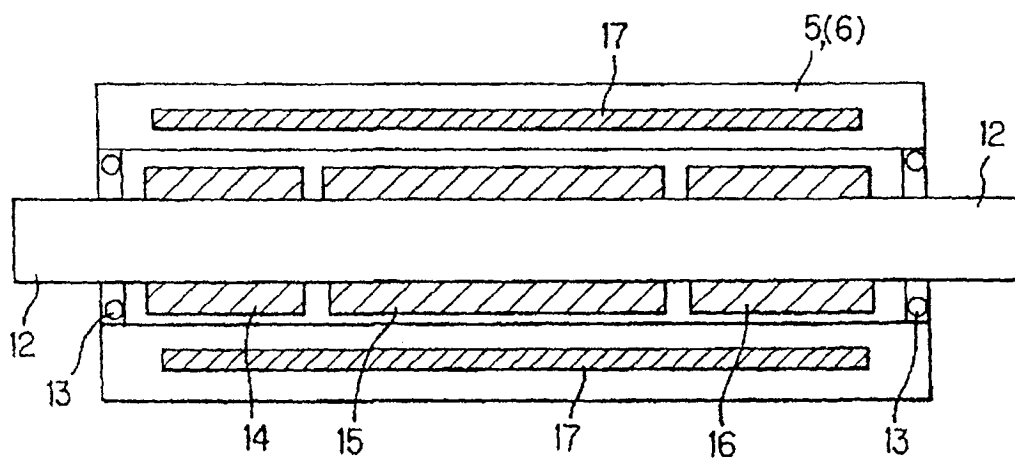


图 4