



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101903169 B

(45) 授权公告日 2013. 09. 04

(21) 申请号 200880121789. 9

(22) 申请日 2008. 12. 08

(30) 优先权数据

10-2007-0133902 2007. 12. 20 KR

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 06. 18

(86) PCT申请的申请数据

PCT/KR2008/007242 2008. 12. 08

(87) PCT申请的公布数据

W02009/082101 EN 2009. 07. 02

(73) 专利权人 SK 新技术株式会社

地址 韩国首尔

(72) 发明人 刘鸿 金大年 金哲镐 赵炳旭

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司

11127

代理人 丁香兰 庞东成

(56) 对比文件

US 4847353 A, 1989. 07. 11,

US 2006204734 A1, 2006. 09. 14,

US 5262227 A, 1993. 11. 16,

US 2005100719 A1, 2005. 05. 12,

CN 1929994 A, 2007. 03. 14,

US 4937133 A, 1990. 06. 26,

审查员 孙淑美

(51) Int. Cl.

B32B 15/08 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

金属包覆层积体

(57) 摘要

本发明涉及一种用于印刷电路板的柔性金属包覆层积体及其制造方法。所述柔性金属包覆层积体包括:设置在金属覆层的一个表面上并且具有 20ppm/K 以下的热膨胀系数的第一聚酰亚胺层;和设置在第一聚酰亚胺层的一个表面上并且具有 20ppm/K 以上的热膨胀系数的第二聚酰亚胺层,其中第一和第二聚酰亚胺层热膨胀系数之间的差在 5ppm/K 以内,并且第一聚酰亚胺层树脂的玻璃化转变温度 T_g 为小于最大固化温度的 300°C $< T_g < 350^{\circ}\text{C}$ 。

1. 一种通过在导电金属覆层上涂覆两种聚酰亚胺前体溶液中的每一种、然后进行至少一次热处理工序而形成的聚酰亚胺的柔性金属包覆层积体,所述柔性金属包覆层积体包括:

设置在金属覆层的一个表面上并且具有 20ppm/K 以下的热膨胀系数的第一聚酰亚胺层,其中所述第一聚酰亚胺层的玻璃化转变温度 T_g 为小于最大固化温度的 $300^{\circ}\text{C} \leq T_g \leq 350^{\circ}\text{C}$;和

设置在所述第一聚酰亚胺层的一个表面上的并且具有 20ppm/K 以上的热膨胀系数的第二聚酰亚胺层,

其中所述第一聚酰亚胺层和第二聚酰亚胺层的热膨胀系数之间的差为 5ppm/K 以下,并且

其中所述热处理温度在所述热处理工序中高于所述第一聚酰亚胺层的玻璃化转变温度 T_g 20°C 至 40°C 一次或多次。

2. 如权利要求 1 所述的柔性金属包覆层积体,其中所述第一聚酰亚胺层与第二聚酰亚胺层的厚度比为 1:100 至 1:0.01。

3. 如权利要求 1 所述的柔性金属包覆层积体,其中所用的金属覆层选自由铜、铝、银、钯、镍、铬、钼、钨及其混合物和其合金组成的组。

金属包覆层积体

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于印刷电路板的柔性金属包覆层积体及其制造方法,更特别地,涉及这样的一种柔性金属包覆层积体:该层积体是通过进行涂覆、干燥和固化工序在导电性金属层上形成的聚酰亚胺类树脂的层积体并且具有优异的尺寸稳定性且在蚀刻工序前后不引起卷曲。

背景技术

[0002] 在相关技术中使用的刚性印刷电路板(RPCB)是环氧类树脂或酚类树脂和铜等导电金属层的层积体,其具有的问题在于不能满足当前电子设备(其正被制造为轻、细、短和小的设备)所需的特性。作为刚性印刷电路板的替代品出现的柔性印刷电路板因易于轻质和纤细和其自身固有的柔性已经被广泛应用于移动电话、笔记本电脑、液晶显示器(LCD)等。

[0003] 用于制造柔性印刷电路板的金属包覆层积体主要分类为三层型和双层型。三层型是通过使用粘合剂将例如聚酰亚胺等绝缘膜和导电金属层叠层的形式,而双层型是不使用粘合剂将金属层直接接合在绝缘膜上的形式。

[0004] 然而,由于现有的使用粘合剂的三层型具有粘合剂层,其缺点在于耐热性和阻燃性降低并且在蚀刻工序和热处理工序中尺寸发生极大的改变。最近,关于将绝缘薄膜和金属层直接叠层的双层型的金属包覆层积体的研究已有积极进展。

[0005] 通常,双层类型金属包覆层积体的问题在于因绝缘膜和金属层之间热膨胀差异,在蚀刻工序前后容易发生卷曲、翘曲和扭曲等。作为解决上述问题的方法,美国专利第4,847,353号等提出了使用具有特定结构的低热膨胀的聚酰亚胺的方法;然而,由于粘合强度低且在通过蚀刻导体而形成电路的过程中导体向内过度卷曲,所以该方法不能作为根本的解决方案。

发明内容

[0006] 技术问题

[0007] 本发明针对上述问题。本发明的目的在于提供在蚀刻工序前后不引起卷曲、翘曲和扭曲等的具有高尺寸稳定性的双层金属包覆层积体和制造方法。

[0008] 技术方案

[0009] 下文将对本发明进行详细描述。

[0010] 本发明涉及一种通过在导电金属覆层上涂覆两种聚酰亚胺前体溶液中的每一种、然后进行至少一次热处理工序而形成的聚酰亚胺的柔性金属包覆层积体,所述柔性金属包覆层积体包括:设置在导电金属覆层的一个表面上并且具有20ppm/K以下的热膨胀系数的第一聚酰亚胺层;和设置在第一聚酰亚胺层的一个表面上的并且具有20ppm/K以上的热膨胀系数的第二聚酰亚胺层,其中第一和第二聚酰亚胺层的热膨胀系数之间的差为5ppm/K以下。

[0011] 另外,本发明涉及这样的柔性金属包覆层积体,其中第一聚酰亚胺层的玻璃化转变温度 T_g 为 $300^{\circ}\text{C} \leq T_g \leq 350^{\circ}\text{C}$,其低于最大固化温度。

[0012] 此外,本发明的另一方面包括在用于印刷电路板的导电金属层的一个表面上设置的并且具有 15ppm/K 至 20ppm/K 的热膨胀系数的第一聚酰亚胺层;和在第一聚酰亚胺层的一个表面上设置的并且具有 20ppm/K 至 25ppm/K 的热膨胀系数的第二聚酰亚胺层,其中第一和第二聚酰亚胺层的热膨胀系数之间的差为 0.1ppm/K 至 5ppm/K,并且第一聚酰亚胺层的树脂的玻璃化转变温度 T_g 为 $300^{\circ}\text{C} \leq T_g \leq 350^{\circ}\text{C}$,其低于最大固化温度。

[0013] 令人惊讶的是,在同样条件下当本发明包括第一聚酰亚胺层和第二聚酰亚胺层时,可实现在蚀刻工序前后不引起卷曲、翘曲和扭曲(迄今被视为实际产品的大问题)的具有尺寸稳定性的双层金属包覆层积体及其制造方法。

[0014] 同时,当具有 $300^{\circ}\text{C} \leq T_g \leq 350^{\circ}\text{C}$ 的高玻璃化转变温度的聚酰亚胺被用作置于第二聚酰亚胺层和铜覆层之间的第一聚酰亚胺层时,可解决容易在干燥和固化工序过程中引起的例如起泡和分层等缺陷现象。由此完成保护。此外,由于与金属层接触的第一聚酰亚胺层具有与金属层相似的热膨胀系数或比金属层略高的热膨胀系数,并且经受了大于第一聚酰亚胺层的玻璃化转变温度的热经历(thermal history),其(与金属层接触的第一聚酰亚胺层)能维持金属层与聚酰亚胺层间界面上的高粘合强度。本发明的导电金属层是指导电金属,例如铜、铝、银、钯、镍、铬、钼和钨等以及其合金或其混合物。通常,铜被广泛使用,但本发明不必限于此。此外,为了增加金属覆层和树脂层之间的接合强度,可以允许对金属层表面进行物理或化学表面处理。

[0015] 直接叠层在导电金属层上的聚酰亚胺类树脂(下文中称为“第一聚酰亚胺层”)具有小于 20ppm/K 的热膨胀系数和低于最大固化温度的 $300^{\circ}\text{C} \leq T_g \leq 350^{\circ}\text{C}$ 的玻璃化转变温度 T_g 。由于存在于第一聚酰亚胺层和金属层之间的粗糙表面,固化过程中界面上产生残余应力。这是通过蚀刻工序去除多余金属时使导体表面向内卷曲的因素。

[0016] 通过对树脂施加等于或高于玻璃化转变温度的热经历,可以消除大多数残余应力。由于第一聚酰亚胺树脂具有等于或低于最大固化温度的 300°C 至 350°C 的玻璃化转变温度,所以适于去除上述残余应力。同时,本发明具有下述优点:通过施加等于或高于第一聚酰亚胺层的玻璃化转变温度的热经历,可以稳定地改善第一聚酰亚胺和金属层之间界面上的粘合强度。

[0017] 存在于第一聚酰亚胺层上的新聚酰亚胺层(下文中称为“第二聚酰亚胺层”)具有 20ppm/K 以上的热膨胀系数,其中新聚酰亚胺层和第一聚酰亚胺层之间热膨胀系数的差在 5ppm/K 之内。第二聚酰亚胺层利用与第一聚酰亚胺层的热膨胀系数差发挥了解决由残余应力引起的卷曲的作用。如上所述,由于本发明的层积体应用等于或高于玻璃化转变温度的热经历来去除大多数残余应力,因此即使有等于或低于 5ppm/K 的热膨胀系数的细小差异也可以控制由残余应力引起的卷曲。这适于最小化由加热引起的尺寸变化。

[0018] 最近,由于电子设备的性能和密度增加,热收缩造成的尺寸改变作为严重问题显现。特别是,存在将成形金属线的聚酰亚胺膜浸入高温加热的焊料锅的工序(回流工序)。当接触如此高的温度时,尺寸容易改变。这是造成电子元件上的电路图案与金属包覆层积体上的金属图案之间的位置偏差的因素。特别地是,随着无铅焊料工序的引入,进一步增加了考虑高温下尺寸变化的需求。通常,由于聚酰亚胺树脂热膨胀系数增加,由加热造成的尺

寸变化很大。本发明中使用的聚酰亚胺树脂对上述尺寸变化具有高的抵抗性,因为第一聚酰亚胺树脂和第二聚酰亚胺树脂都具有约 20ppm/K 左右的低热膨胀系数。

[0019] 构成本发明的层积体的聚酰亚胺类树脂的总厚度为 5 μm 至 100 μm ,但通常以 10 μm 至 50 μm 使用。当第一聚酰亚胺树脂层的厚度为 t_1 并且第二聚酰亚胺类树脂的厚度为 t_2 时,其厚度比 (t_2/t_1) 的限定要考虑各树脂层的热膨胀系数值。

[0020] 随着各层热膨胀系数之间的差变大,厚度比应减小。相反,随着热膨胀系数变小,厚度比应增大。通常,本发明的层积体以 0.01 至 100 的厚度比使用,优选 0.1 至 10。

[0021] 并且,本发明中描述的聚酰亚胺类树脂包括所有具有酰亚胺环结构的树脂,例如聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺和聚酯酰亚胺等。作为在合成聚酰亚胺类树脂中使用的四羧酸二酐,使用均苯四酸二酐、3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐、和 3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐等从而展现低的热膨胀性。

[0022] 此外,作为优选的二氨基化合物,可以使用 4,4'-二氨基苯基醚、对苯二胺、4,4'-硫代二苯胺等。

[0023] 然而,如果聚酰亚胺树脂具有能实现本发明的目的的特性,则其组合物不受特殊限制,并且聚酰亚胺树脂的组合物还可以包括,诸如吡啶、喹啉等化学亚胺化试剂,诸如硅烷偶联剂、钛酸盐偶联剂和环氧化合物等粘合促进剂,还可以使用其它添加剂,如有利于涂覆工序的消泡剂、流平剂。

[0024] 聚酰亚胺树脂本身或处于半固化状态的聚酰亚胺树脂可以直接涂覆在金属覆层上。

[0025] 通常,涂覆聚酰亚胺前体溶液和然后通过热和化学转化工序将其转变为聚酰亚胺树脂。作为固化方法,可以应用任何方法,但通常,通过涂覆和干燥处于半固化状态的聚酰亚胺前体树脂或聚酰亚胺树脂形成凝胶膜,然后在预定温度下于干燥器中放置预定时间或通过干燥器内连续移动进行热处理。热处理通常在 300℃ 以上的高温进行,并且应有必要在热处理过程中在等于或高于层积体的第一聚酰亚胺树脂的玻璃化转变温度的温度以充足的时间进行一次或多次。与第一聚酰亚胺树脂层的玻璃化转变温度 T_g 相比,优选在高 20℃ 至 40℃ 的温度下进行固化处理。

[0026] 作为可应用于本发明的涂覆方法,可以是刮涂法、辊涂法、模涂法、幕涂法等,但能实现本发明目的的所有方法均可使用。

[0027] 有益效果

[0028] 本发明能够提供一种在蚀刻工序前后不发生卷曲、翘曲和扭曲等的具有高尺寸稳定性的双层金属包覆层积体。

具体实施方式

[0029] 将结合下列实验例详细描述本发明实践的且目前优选的实施方式。然而,本发明并不限于这些实验例。

[0030] 然而,应该认识到本领域技术人员考虑到本文开可以在本发明的精神和范围内做出修改和改进。

[0031] 本发明描述的物理性质依照下述测定方法获得。

[0032] [热膨胀系数 (CTE) 和玻璃化转变温度 T_g 的测定]

[0033] 所述热膨胀系数通过下述方式获得：使用热机械分析仪（TMA）对在以 5℃ / 分钟的速度升温至 400℃的过程中在 100℃至 250℃测量的热膨胀系数取平均值。

[0034] 另外，所述玻璃化转变温度 T_g 是通过上述方法测得的热膨胀曲线的拐点。

[0035] [卷曲]

[0036] 为了测量蚀刻工序前后层积体的卷曲，样品被切成 30cm×30cm 正方形，然后测量从各边缘的底面开始的高度并取平均值。当平均值不超过 1cm 时，层积体视为平坦的。

[0037] 合成例 1

[0038] 在氮气气氛下将 2.022g 的 4,4'-二氨基苯基醚和 3.275g 的对苯二胺完全溶解于 115.8g 的 N,N-二甲基乙酰胺溶液，然后加入 12.000g 的 3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐，由此制备 13 重量%的聚酰胺酸溶液。将所制备的溶液浇铸为膜形式，然后通过 60 分钟升温至 350℃并在之后保持该温度 30 分钟进行固化。通过热机械分析测得的玻璃化转变温度和热膨胀系数分别为 316℃和 17ppm/K。

[0039] 合成例 2

[0040] 在氮气气氛下将 1.179g 的 4,4'-二氨基苯基醚和 1.911g 的对苯二胺完全溶解于 68.4g 的 N,N-二甲基乙酰胺溶液，然后加入 7.000g 的 3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐，由此制备 13 重量%的聚酰胺酸溶液。将所制备的溶液浇铸为膜形式，然后通过 60 分钟升温至 350℃并在之后保持该温度 30 分钟进行固化。通过热机械分析测得的玻璃化转变温度和热膨胀系数分别为 336℃和 20ppm/K。

[0041] 合成例 3

[0042] 在氮气气氛下将 1.667g 的 4,4'-二氨基苯基醚和 3.979g 的 N-(4-氨基-2-甲氧基苯基)苯甲酰胺完全溶解于 84.6g 的 N,N-二甲基乙酰胺溶液，然后加入 7.000g 的 3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐，由此制备 13 重量%的聚酰胺酸溶液。将所制备的溶液浇铸为膜形式，然后通过 60 分钟升温至 350℃并在之后保持该温度 30 分钟进行固化。通过热机械分析测得的玻璃化转变温度和热膨胀系数分别为 369℃和 22ppm/K。

[0043] 合成例 4

[0044] 在氮气气氛下将 4.430g 的 4,4'-二氨基苯基醚和 1.595g 的对苯二胺完全溶解于 121.8g 的 N,N-二甲基乙酰胺溶液，然后加入 6.032g 的均苯四酸二酐和 3.000g 的 3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐，由此制备 13 重量%的聚酰胺酸溶液。

[0045] 将所制备的溶液浇铸为膜形式，然后通过 60 分钟升温至 350℃并在之后保持该温度 30 分钟进行固化。通过热机械分析测得的玻璃化转变温度和热膨胀系数分别为 353℃和 23ppm/K。

[0046] 合成例 5

[0047] 在氮气气氛下将 1.080g 的 4,4'-二氨基苯基醚和 1.952g 的对苯二胺完全溶解于 67.1g 的 N,N-二甲基乙酰胺溶液，然后加入 7.000g 的 3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐，由此制备 13 重量%的聚酰胺酸溶液。将所制备的溶液浇铸为膜形式，然后通过 60 分钟升温至 350℃并在之后保持该温度 30 分钟进行固化。通过热机械分析测得的玻璃化转变温度和热膨胀系数分别为 325℃和 15ppm/K。

[0048] 实施例 1

[0049] 将由合成例 1 制备的聚酰胺酸溶液涂覆于具有 3.5 μm 的粗糙度 (R_z) 和 12 μm 的

平均厚度的铜覆层（热膨胀系数为约 17ppm/K 至 18ppm/K）上，由此形成第一聚酰亚胺前体层。然后，将由合成例 2 制备的聚酰胺酸溶液涂覆于第一聚酰亚胺前体层的上侧，由此形成第二聚酰亚胺前体层。然后将第一聚酰亚胺前体层和第二聚酰亚胺前体层同时固化，固化后第一和第二聚酰亚胺层各自厚度分别达到 14 μm 和 4 μm 。将上述层积体的温度在 60 分钟内从正常温度升至 350℃，然后在 350℃维持 30 分钟，由此形成总厚度为 30 μm 的聚酰亚胺层积体。可以获得在蚀刻工序前后不引起卷曲的平坦的铜覆层层积体。

[0050] 实施例 2

[0051] 将由合成例 1 制备的聚酰胺酸溶液涂覆于具有 3.5 μm 的粗糙度 (R_z) 和 12 μm 的平均厚度的铜覆层（热膨胀系数为约 17ppm/K 至 18ppm/K）上，由此形成第一聚酰亚胺前体层。然后，将由合成例 3 制备的聚酰胺酸溶液涂覆于第一聚酰亚胺前体层的上侧，由此形成第二聚酰亚胺前体层。然后将第一聚酰亚胺前体层和第二聚酰亚胺前体层同时固化，固化后第一和第二聚酰亚胺层各自厚度分别达到 20 μm 和 2 μm 。将上述层积体的温度在 60 分钟内从正常温度升至 350℃，然后在 350℃维持 30 分钟，由此形成总厚度为 30 μm 的聚酰亚胺层积体。可以获得在蚀刻工序前后不引起卷曲的平坦的铜覆层层积体。

[0052] 实施例 3

[0053] 将由合成例 1 制备的聚酰胺酸溶液涂覆于具有 3.5 μm 的粗糙度 (R_z) 和 12 μm 的平均厚度的铜覆层（热膨胀系数为约 17ppm/K 至 18ppm/K）上，由此形成第一聚酰亚胺前体层。然后，将由合成例 4 制备的聚酰胺酸溶液涂覆于第一聚酰亚胺前体层的上侧，由此形成第二聚酰亚胺前体层。然后将第一聚酰亚胺前体层和第二聚酰亚胺前体层同时固化，固化后第一和第二聚酰亚胺层各自厚度分别达到 17 μm 和 3 μm 。将上述层积体的温度在 60 分钟内从正常温度升至 350℃，然后在 350℃维持 30 分钟，由此形成总厚度为 27 μm 的聚酰亚胺层积体。可以获得在蚀刻工序前后不引起卷曲的平坦的铜覆层层积体。

[0054] 比较例 1

[0055] 将由合成例 5 制备的聚酰胺酸溶液涂覆于具有 3.5 μm 的粗糙度 (R_z) 和 12 μm 的平均厚度的铜覆层（热膨胀系数约为 17ppm/K 至 18ppm/K）上，由此形成聚酰亚胺前体层。然后将聚酰亚胺前体层固化，固化后聚酰亚胺层厚度达到 20 μm 。将上述层积体的温度用 60 分钟从正常温度升至 350℃，然后在 350℃维持 30 分钟，由此形成总厚度为 32 μm 的聚酰亚胺层积体。所制备的样品在蚀刻工序前后出现铜覆层向内卷曲，无法获得平坦的层积体。

[0056] 本领域技术人员将意识到，以上描述中公开的概念和具体实施方式可被容易地用作修改或设计其它实施方式的基础，以实现与本发明相同的目的。本领域技术人员还会意识到，这种等同实施方式不偏离所附权利要求书中阐明的本发明精神和范围。