



(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 I500501 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 09 月 21 日

(21)申請案號：098137112

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 11 月 02 日

(51)Int. Cl. : *B32B15/088 (2006.01)* *H05K1/03 (2006.01)*

(30)優先權：2008/11/28 日本 2008-305394

(71)申請人：有澤製作所股份有限公司 (日本) ARISAWA MFG. CO., LTD. (JP)
日本

(72)發明人：松山浩幸 MATSUYAMA, HIROYUKI (JP)

(74)代理人：周良謀；周良吉

(56)參考文獻：

JP 2007-118477A

JP 2007-203505A

審查人員：葉猷全

申請專利範圍項數：12 項 圖式數：1 共 28 頁

(54)名稱

二層雙面撓性金屬疊層板及其製造方法

(57)摘要

提供一種二層雙面撓性金屬疊層板，具有聚醯亞胺層與金屬層之黏著性優異的特性。

一種二面雙層撓性金屬疊層板，係聚醯亞胺層為金屬層所夾持者，上述聚醯亞胺層為由非熱可塑性聚醯亞胺樹脂所構成之單層，金屬層與聚醯亞胺層間的黏著性皆為 7N/cm 以上。

發明專利說明書

公告本

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：98137112

※申請日：98.11.2

※IPC 分類：B32B 15/088 (2006.01)

H05K 1/03 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

二層雙面撓性金屬疊層板及其製造方法

二、中文發明摘要：

提供一種二層雙面撓性金屬疊層板，具有聚醯亞胺層與金屬層之黏著性優異的特性。

一種二面雙層撓性金屬疊層板，係聚醯亞胺層為金屬層所夾持者，上述聚醯亞胺層為由非熱可塑性聚醯亞胺樹脂所構成之單層，金屬層與聚醯亞胺層間的黏著性皆為 7N/cm 以上。

三、英文發明摘要：無。

 四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：無。

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：
無。



六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於二層雙面撓性金屬疊層板及其製造方法與印刷電路板。

【先前技術】

撓性金屬疊層板被廣泛應用於電子材料領域，已知有由金屬層與聚醯亞胺層及環氧樹脂層等的黏著層所構成的三層撓性金屬疊層板，及由金屬層與聚醯亞胺層所構成的二層撓性金屬疊層板。

二層撓性金屬疊層板中，又有聚醯亞胺層的兩面有金屬層之二層雙面撓性金屬疊層板，及聚醯亞胺層的單面有金屬層之二層單面撓性金屬疊層板。

一般的二層撓性金屬疊層板的聚醯亞胺層係由含有熱可塑性聚醯亞胺樹脂(TPI)與熱硬化性聚醯亞胺樹脂之多數聚醯亞胺樹脂層所構成。

近年來在電子材料領域中，考慮到對自然環境或對人體的影響之材料的無鹵素化及無鉛焊錫的對應正在進展中。又，在用途面，電子設備的薄型・小型化及高機能化正在進展中，撓性金屬疊層板也由三層撓性金屬疊層板朝二層撓性金屬疊層板的轉變進展中。

就撓性金屬疊層板於用途面的高機能化的要求之一，例如在半導體元件安裝的高溫加工中，要求聚醯亞胺層的高耐熱化。又，一般而言，因高耐熱化和黏著性間有取捨(trade-off)關係，若欲使聚醯亞胺層高耐熱化，則樹脂會變硬，與金屬層的黏著性會降低。

二層雙面撓性金屬疊層板的情況，上述的關係會對金屬層與聚醯亞胺層間的黏著性或焊錫耐熱性等的特性帶來大的影響。具體而言，雖然可展現與塗佈於金屬層之聚醯亞胺層間的黏著性，但塗佈後的聚醯亞胺層表面和金屬層間以擠壓進行黏著時，會產生無法展現黏著性的問題。

專利文獻 1 中，揭示了在與金屬箔接觸的聚醯亞胺層使用

TPI，並廣泛用於撓性電路基板的金屬箔疊層板。

專利文獻 2 中，揭示了於與金屬箔相接的絕緣樹脂層使用了高耐熱性聚醯亞胺樹脂的金屬箔疊層板。

專利文獻 3 中，揭示了藉由可熱壓接之聚醯亞胺系的黏著，使熱壓接性多層聚醯亞胺薄膜與金屬箔疊層一體化後的撓性金屬箔疊層體。

又，專利文獻 4 中，揭示了由熱壓接性多層聚醯亞胺薄膜構成的包銅疊層板。

專利文獻 5 中，揭示由多層的非熱可塑性聚醯亞胺構成之雙面金屬箔疊層板。又，專利文獻 5 中，揭示了其必要的條件為，聚醯亞胺層為兩層以上，且塗佈面側的聚醯亞胺樹脂末端為胺基，壓接面側的聚醯亞胺樹脂末端為上述以外的官能基。

再者，專利文獻 6 中，揭示了在沒有隔著黏著劑的情況，塑膠薄膜的雙面黏著了金屬箔的雙面金屬箔疊層板。

【專利文獻 1】日本特開 2004-209680 號公報

【專利文獻 2】國際公開第 02/085616 號小冊子

【專利文獻 3】日本特開 2005-131919 號公報

【專利文獻 4】日本特開 2007-216688 號公報

【專利文獻 5】日本特開 2007-118477 號公報

【專利文獻 6】日本特公平 7-19939 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決的問題]

然而，專利文獻 1 及 2 中所揭示的金屬箔疊層板的聚醯亞胺層中，因為使用了熱可塑性聚醯亞胺，高溫加工性皆差。

又，專利文獻 3 中所揭示的撓性金屬箔疊層體的絕緣樹脂層因為是由抗耐熱性的芳香族聚醯亞胺層與可熱壓接的芳香族聚醯亞胺層(例如 TPI)所進行疊層一體化而得，高溫加工性差。

再者，專利文獻 4 所揭示的熱壓接性多層聚醯亞胺薄膜中，也因為使用了 TPI，高溫加工性差。

又，專利文獻 4 中的背景技術揭示了塗佈了聚醯胺酸溶液的全部聚醯亞胺基材無法展現與銅箔的黏著性。

如專利文獻 5 所揭示，僅以某一層的聚醯亞胺製得雙面金屬疊層板的情況，恐有與塗佈側、壓接側的任一側的金屬箔間無法展現黏著性之虞。

又，專利文獻 6 的圖 5 中，雖然揭示了由一層的線狀塑膠構成的雙面金屬箔疊層板之結構，然而此結構的具體製法並未揭示，又，因為作為線狀塑膠用的樹脂，其醚基、羰基等的彎曲部位多，又胺基為 m-配位，被認為是熱可塑性聚醯亞胺樹脂。再者，因為線狀塑膠的 T_g 為 $150\sim 260^{\circ}\text{C}$ ，恐有在需高溫、高壓加工之 Chip On Film(COF)等的表面安裝性不佳之虞。

再者，以專利文獻 6 中所揭示的方法擠壓，即使將塗佈後的聚醯亞胺層與銅箔面進行壓接後仍無法發現十足的黏著力。

本發明所欲解決的問題，係提供一種二層雙面撓性金屬板及其製造方法，其改善以往為問題的高溫加工性，且即使不使用 TPI，金屬層與聚醯亞胺層間也有良好的黏著性。

[解決課題之手段]

本案發明人等為解決上述問題，努力研究後發現，藉由使聚醯亞胺層為由非熱可塑性聚醯亞胺樹脂構成之單層，經二階段於特定溫度的醯亞胺化後所製成的二層雙面撓性金屬疊層板，可解決上述問題，並完成本發明。

亦即，本發明提供如以下的二層雙面撓性金屬疊層板及其製造方法，與印刷電路板。

[1]

一種二層雙面撓性金屬疊層板，係聚醯亞胺層由金屬層所夾持者，上述聚醯亞胺層係由非熱可塑性聚醯亞胺樹脂構成之單層，且金屬層及聚醯亞胺層間的黏著性皆為 7N/cm 以上。

[2]

如[1]之二層雙面撓性金屬疊層板，其中，上述聚醯亞胺層的線膨脹係數為 $25\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下。

[3]

如[1]或[2]之二面雙層撓性金屬疊層板，其中，上述聚醯亞胺層的玻璃轉移溫度為 300~400°C。

[4]

如[1]至[3]中任一項之二層雙面撓性金屬疊層板，其中，上述非熱可塑性聚醯亞胺樹脂係由至少一種選自 3,4,3',4'-聯苯四羧酸二酐、2,3,3',4'-聯苯四羧酸二酐、2,3,2',3'-聯苯四羧酸二酐、均苯四酸二酐、2,3,6,7-萘四羧酸二酐及 1,4,5,8-萘四羧酸二酐的酸二酐，與

由至少兩種選自 2,2'-二甲基-4,4'-二胺基聯苯、對苯二胺、1,3-雙(3-胺基苯氧基)苯、1,3-雙(4-胺基苯氧基)苯、3,3'-二胺基聯苯醚、3,4'-二胺基聯苯醚及 4,4'-二胺基聯苯醚的二胺成分，進行聚合而得。

[5]

如[4]的二層雙面撓性金屬疊層板，其中，

上述酸二酐成分係由

(A)至少一種選自 3,4,3',4'-聯苯四羧酸二酐、2,3,3',4'-聯苯四羧酸二酐、2,3,2',3'-聯苯四羧酸二酐的聯苯四羧酸二酐，與

(B)至少一種選自均苯四酸二酐、2,3,6,7-萘四羧酸二酐及 1,4,5,8-萘四羧酸二酐的剛性酸二酐構成。

[6]

如[4]或[5]之二層雙面撓性金屬疊層板，其中，

上述二胺成分係由

(C)至少一種選自 2,2'-二甲基-4,4'-二胺基聯苯、對苯二胺的剛性二胺成分，與

(D)至少一種選自 1,3-雙(3-胺基苯氧基)苯、1,3-雙(4-胺基苯氧基)苯、3,3'-二胺基聯苯醚、3,4'-二胺基聯苯醚的二胺成分構成。

[7]

如[5]或是[6]之二層雙面撓性金屬疊層板，其中，上述(A)為 70~100 莫耳%，上述(B)為 0~30 莫耳%。



2010	年	1	月	29	日	修訂
修正						年 月 日
補充						

[8]

如[6]或[7]中任一項二層雙面撓性金屬疊層板，其中，上述(C)為 50~95 莫耳%，上述(D)為 5~50 莫耳%。

[9]

如[6]~[8]中任一項二層雙面撓性金屬疊層板，其中，上述(C)為 60~95 莫耳%，上述(D)為 5~40 莫耳%。

[10]

一種二層雙面撓性金屬疊層板之製造方法，該二面雙層撓性金屬疊層板係將單層的聚醯亞胺層由金屬層所夾持，金屬層與聚醯亞胺層間的黏著性皆為 7N/cm 以上者，

包含以下步驟：

(1)將非熱可塑性聚醯亞胺樹脂的前驅樹脂塗佈於第一金屬層；

(2)將已塗佈於第一金屬層的上述前驅樹脂以 280°C~(上述非熱可塑性聚醯亞胺樹脂的玻璃轉移溫度+30)°C 的範圍內一次醯亞胺化後，得到二層單面撓性疊層板；

(3)將第二金屬層擠壓於上述二層單面撓性金屬疊層板；

(4)於(上述非熱可塑性聚醯亞胺樹脂的玻璃轉移溫度)°C 以上，進行二次醯亞胺化。

[11]

如[10]之二層雙面撓性金屬疊層板之製造方法，其中，上述前驅樹脂含有溶劑，於上述步驟(1)後，包含將上述前驅樹脂進行乾燥之步驟。

[12]

如[11]之二層雙面撓性金屬疊層板之製造方法，其中，上述溶劑係選自由 N,N-二甲基乙醯胺及 N-甲基-2-吡咯烷酮構成的群組中至少一種。

[13]

如[11]或[12]之二層雙面撓性金屬疊層板之製造方法，其中，上述二面單層撓性金屬的一次醯亞胺化後之聚醯亞胺層的溶劑揮

發成分量，於 200~300°C 為 1 質量%以下。

[14]

一種二層雙面撓性金屬疊層板，係藉由[10]~[13]之二層雙面撓性金屬疊層板之製造方法所得。

[15]

一種印刷電路板，係由上述[1]~[9]及[14]中任一項之二層雙面撓性金屬疊層板構成。

[發明之效果]

藉由本發明，可提供一種二層雙面撓性金屬疊層板及其製造方法，改善高溫加工性，再者即使不使用 TPI、使用由聚醯亞胺樹脂所構成之單層的聚醯亞胺層，金屬層與聚醯亞胺層間也有良好的黏著性。

【實施方式】

[實施發明的最佳形態]

以下，詳細記載實施本發明之最佳形態。又，本發明並不限於以下為實施發明之最佳形態，可在在該要旨的範圍內進行各種變更後實施。

[二層雙面撓性金屬疊層板]

本發明的二層雙面撓性金屬疊層板，係聚醯亞胺層由金屬層所夾持者，上述聚醯亞胺層為由非熱可塑性聚醯亞胺樹脂構成，且金屬層及聚醯亞胺層間的黏著性皆為 7N/cm 以上。

本發明中，聚醯亞胺層由金屬層所夾持，係指具有金屬層—聚醯亞胺層—金屬層的層構造。

本發明的二層雙面撓性金屬疊層板，藉由使金屬層與聚醯亞胺層間的黏著性為 7N/cm 以上，在聚醯亞胺層的鑄造面及擠壓面，金屬層與聚醯亞胺層間的黏著性良好。又，於加工時及最終製品狀態，無金屬電路的剝離，可提升製品的壽命。

本發明中，黏著性係指第一金屬層與聚醯亞胺層之鑄造面的黏著性，及不同於第一金屬層的第二金屬層與聚醯亞胺間之擠壓

面的黏著性。

本發明中，金屬層與聚醯亞胺層間的黏著性可利用以下實施例所記載的方法進行測定。

本發明中，「非熱可塑性聚醯亞胺樹脂」係指在玻璃轉移溫度(Tg)以上加熱仍不會軟化，彈性率會緩慢降低的樹脂。

本發明中，「熱可塑性聚醯亞胺樹脂」係指在玻璃轉移溫度(Tg)以上加熱則軟化，且在 Tg 以上彈性率會顯著降低的樹脂。

熱可塑性樹脂為在 Tg 以上加熱則軟化，為有軟化點溫度的樹脂。

本發明中，「熱硬化性樹脂」係指在玻璃轉移溫度(Tg)以上加熱則硬化，彈性率不會降低的樹脂。

利用 DMA(動態黏彈性測定)，可確認其為非熱可塑性樹脂。舉例而言，如圖 1 所示，因為熱可塑性樹脂隨著溫度上升的同時彈性率(E')極端地降低，相對於此，非熱可塑性樹脂則為彈性率緩慢地降低，因此，可確認其為熱可塑性樹脂或非熱可塑性樹脂。

又，因為熱硬化性樹脂隨溫度上升彈性率並不會降低，因此可確認其為熱硬化性樹脂或非熱可塑性樹脂。

在此，圖 1 所示 DMA 為使用 Rheometric Scientific 公司製造的動態黏彈性測定裝置 RSAII，以 10°C/min 升溫時所測定的彈性率。

本發明的二層雙面撓性金屬疊層板中，聚醯亞胺層之線膨脹係數(CTE)為 $25 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下較佳， $24 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下更佳。

因為當 CTE 為 $25 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下時，銅箔的 CTE 約為 $18 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ，聚醯亞胺層與金屬層的 CTE 顯示為近似值，由二層雙面撓性金屬疊層板之尺寸安定性的觀點而言為較佳。

本發明中，CTE 可利用以下的實施例所記載的方法進行測定。

本發明的二層雙面撓性金屬疊層板中，聚醯亞胺層的玻璃轉移溫度(Tg)以 300~400°C 較佳。

在本發明中，Tg 係指二次醯亞胺化後的聚醯亞胺層的玻璃轉移溫度。

當 T_g 為 $300\sim 400^{\circ}\text{C}$ ，可在高溫下加工，可在短時間內製品化。
本發明中， T_g 可利用以下的實施例所記載的方法測定。

[二層雙面撓性金屬疊層板的製造方法]

本發明的二層雙面撓性金屬疊層板之製造方法，係製造單層的聚醯亞胺層由金屬層所夾持，金屬層與聚醯亞胺層間的黏著性皆為 7N/cm 以上的二層雙面撓性金屬疊層板，

包含以下步驟：

(1) 將非熱可塑性聚醯亞胺樹脂的前驅樹脂塗佈於第一金屬層；

(2) 將塗佈於第一金屬層的上述前驅樹脂以 $280^{\circ}\text{C}\sim$ (上述非熱可塑性聚醯亞胺樹脂的玻璃轉移溫度 $+30^{\circ}\text{C}$)的範圍內一次醯亞胺化後，得到二層單面撓性疊層板；

(3) 將第二金屬層擠壓於上述二層單面撓性金屬疊層板擠壓；

(4) 在(上述非熱可塑性聚醯亞胺樹脂的玻璃轉移溫度) $^{\circ}\text{C}$ 以上，進行二次醯亞胺化。

[步驟 1]

本發明中，將非熱可塑性聚醯亞胺樹脂的前驅樹脂塗佈於第一金屬層的步驟，可以使用壓花輥筒式塗佈機(*gravure coater*)、缺角輪塗佈機(*comma coater*)、模具塗佈機(*die coater*)等的塗佈機來進行。

本發明中，第一金屬層舉例如銅箔、SUS 箔、鋁箔等，就導電性、電路加工性的觀點而言，以銅箔等較佳。又，使用金屬箔的情況，可施以鍍鋅、鍍鉻等進行的無機表面處理，也可施以矽烷偶合劑等進行的有機表面處理。

藉由於第一金屬層塗佈前驅樹脂，一次醯亞胺化後的二層單面撓性金屬疊層板中，形成作為聚醯亞胺與第一金屬層之界面的鑄造面。

本發明中，非熱可塑性聚醯亞胺之前驅體，係含有非熱可塑性聚醯亞胺樹脂的前驅體即聚醯胺酸的樹脂。

本發明中的聚醯胺酸，舉例如使酸二酐成分與二胺成分聚合而得的聚醯胺酸。

酸二酐成分例如至少一種選自 3,4,3',4'-聯苯四羧酸二酐、2,3,3',4'-聯苯四羧酸二酐、2,3,2',3'-聯苯四羧酸二酐、均苯四酸二酐、2,3,6,7-萘四羧酸二酐及 1,4,5,8-萘四羧酸二酐的酸二酐成分。

二胺成分例如至少二種選自 2,2'-二甲基-4,4'-二胺基聯苯、對苯二胺、1,3-雙(3-胺基苯氧基)苯、1,3-雙(4-胺基苯氧基)苯、3,3'-二胺基聯苯醚、3,4'-二胺基聯苯醚及 4,4'-二胺基聯苯醚的二胺成分。

在本發明中，聚醯胺酸可以利用習知的方法，將酸二酐成分與二胺成分混合後進行聚合而得。

就聚醯胺酸的製造方法而言，例如可藉由在溶劑中，將等莫耳的酸二酐成分與二胺成分混合來製造。

於溶劑添加二胺成分後，在溶解或是分散的狀態，一邊慢慢添加酸二酐成分，一邊進行重合也可以，於溶液添加酸二酐成分後，在溶解或是分散的狀態，一邊慢慢添加二胺成分，一邊進行聚合也可以。

在本發明中，使二胺成分和酸二酐成分於溶劑中進行反應，可得到聚醯胺酸。得到的反應溶液因為含有聚醯胺酸與溶劑，適合做為前驅樹脂使用。又，溶劑的量，相對於前驅樹脂的全量，可在 80~90 質量%的範圍內，考慮塗佈性後適當設定。

本發明中，溶劑列舉例如 N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、 γ -丁內酯等非質子性極性溶劑。

溶劑係至少一種選自 N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基-2-吡咯烷酮所組成的群組的溶劑較佳。

溶液可使用一種，也可使用二種以上的混合溶劑。

製造聚醯胺酸時，也可添加由吡啶等的三級胺、醋酸酐等的酸酐作為代表的醯亞胺化促進劑、界面活性劑等的均塗劑、填料。

製造聚醯胺酸時的反應溫度，在 -10°C ~溶劑的沸點之範圍內較佳，反應時間，以 30 分鐘以上較佳。

於第一金屬層塗佈前驅樹脂的步驟中，可直接將聚醯胺酸的製造溶液使用於塗佈步驟作為前驅樹脂，也可將聚醯胺酸添加於溶劑中稀釋後所得的樹脂作為前驅樹脂。

本發明中，前驅樹脂中所含有的溶劑的量，相對於前驅樹脂的全量，以 80~90 質量%較佳。

藉由溶劑的量為 80~90 質量%，可成為塗佈性優異的清漆黏度。

在本發明中，「前驅樹脂的全量」係指前驅樹脂中固體物和溶解物的質量的合計。「固體物」係指固體本身、「溶解物」係指以溶劑將固體物溶解後，成為溶解狀態的物質。

溶劑的量(質量%)可以(溶劑的質量)/(前驅樹脂的全量的質量) $\times 100$ 求得。

本發明中，將步驟(1)的非熱可塑性聚醯亞胺樹脂的前驅樹脂塗佈於第一金屬層後，於步驟(2)的一次醯亞胺化前，包含將塗佈於第一金屬層的前驅樹脂進行乾燥的步驟較佳。

藉由包含乾燥步驟，可除去前驅樹脂的過剩的溶劑成分。

本發明中，將塗佈於第一金屬層的非熱可塑性聚醯亞胺樹脂的前驅樹脂進行乾燥的步驟，藉由於 80~150°C 進行 1~30 分鐘較佳。

塗佈・乾燥步驟的殘存溶劑量相對於前驅樹脂的全量，保持在 50 質量%以下較佳。

[步驟(2)]

本發明中，將塗佈於第一金屬層的前驅樹脂，在 280°C~(上述非熱可塑性聚醯亞胺樹脂的玻璃轉移溫度+30)°C 的範圍內進行一次醯亞胺化以獲得二層單面撓性金屬疊層板的步驟，係以在氮氣等的不活性氣體氛圍下，或是在真空下經由階段性地升溫過程進行者加熱較佳。

升溫速度係在 25°C/小時以下的速度進行者較佳。藉由 25°C/小時以下的升溫速度，可抑制醯亞胺化反應劇烈進行及樹脂中分子鏈的配向不良，能使 CTE 減小。

在本發明中，一次醯亞胺化係指製成二層單面撓性金屬疊層板時，將前驅樹脂縮合的步驟。

藉由在 280°C 以上進行一次醯亞胺化，可抑制第二金屬層的擠壓時孔隙的產生。

又，藉由在(非熱可塑性聚醯亞胺樹脂的玻璃轉移溫度+30)°C 以下進行一次醯亞胺化，擠壓面可得到十足的黏著性。

本發明中，非熱可塑性聚醯亞胺樹脂的玻璃轉移溫度係指前述 Tg。

在本發明中，一次醯亞胺化溫度為非熱可塑性聚醯亞胺樹脂的玻璃轉移溫度+30°C 以下，係指一次醯亞胺化後的非熱可塑性聚醯亞胺樹脂的彈性率 E' 變為 0.15GPa 以上的溫度。

本發明中，藉由在 E' 為 0.15GPa 以上的溫度進行一次醯亞胺化，一次醯亞胺化後的聚醯亞胺層的高溫區域的柔軟性不會降低，於一次醯亞胺化後的聚醯亞胺層擠壓第二金屬層時，可製成第二金屬層與聚醯亞胺層間具有優異黏著性的二層雙面撓性金屬疊層板。亦即，藉由在 E' 為 0.15GPa 以上的溫度進行一次醯亞胺化，可製成在二層雙面撓性金屬疊層板的聚醯亞胺層的柔軟性及黏著性，與聚醯亞胺層的硬化的相反性質方面，有優異平衡的聚醯亞胺層。

本發明中，一次醯亞胺化後的非熱可塑性聚醯亞胺樹脂的彈性率 E'，可利用以下實施例中所記載的方法測定。

本發明中，二層單面撓性金屬疊層板之一次醯亞胺化後的聚醯亞胺層之溶液揮發分量在 200~300°C，為 1 質量%以下較佳。

藉由使揮發分量在 200~300°C 為 1 質量%以下，可抑制將第二金屬層擠壓於二層單面撓性金屬疊層板的聚醯亞胺層面時發生孔隙，可製成黏著性良好的二層雙面撓性金屬疊層板。

本發明中，溶劑揮發分量可用以下實施例中所記載的方法測定。

本發明中的非熱可塑性聚醯亞胺樹脂，係使上述聚醯胺酸縮合而得的非熱可塑性聚醯亞胺樹脂，在一次醯亞胺化步驟中，係

聚醯胺酸的前驅樹脂縮合而成非熱可塑性聚醯亞胺樹脂。

本發明中發現：在第一金屬層和聚醯亞胺層間之鑄造面的優異黏著性，可藉由酸二酐成分和二胺成分聚合而得的聚醯亞胺樹脂為非熱可塑性聚醯亞胺樹脂而達成。

又，本發明中，認為藉由在非熱可塑性聚醯亞胺樹脂的玻璃轉移溫度以上進行二次醯亞胺化，可緩和施加在非熱可塑性聚醯亞胺樹脂的應力，未反應的聚醯亞胺樹脂也會進行反應，使鑄造面的黏著性變佳。

本發明中的非熱可塑性聚醯亞胺樹脂，係由至少一種選自 3,4,3',4'-聯苯四羧酸二酐、2,3,3',4'-聯苯四羧酸二酐、2,3,2',3'-聯苯四羧酸二酐、均苯四酸二酐、2,3,6,7-萘四羧酸二酐及 1,4,5,8-萘四羧酸二酐的酸二酐成分，與

由至少兩種選自 2,2'-二甲基-4,4'-二胺基聯苯、對苯二胺、1,3-雙(3-胺基苯氧基)苯、1,3-雙(4-胺基苯氧基)苯、3,3'-二胺基聯苯醚、3,4'-二胺基聯苯醚及 4,4'-二胺基聯苯醚中的二胺成分所聚合而得的非熱可塑性聚醯亞胺樹脂較佳。

本發明中，酸二酐成分係由

(A)至少一種選自

3,4,3',4'-聯苯四羧酸二酐、2,3,3',4'-聯苯四羧酸二酐、2,3,2',3'-聯苯四羧酸二酐的聯苯四羧酸二酐與

(B)至少一種選自均苯四酸二酐、2,3,6,7-萘四羧酸二酐及 1,4,5,8-萘四羧酸二酐的剛性酸二酐

構成者，因含有剛性成分，使 CTE 變小者故較佳。

本發明中，酸二酐成分僅由(A)成分所構成的情況，非熱可塑性聚醯亞胺樹脂的前驅樹脂的聚合反應也可均一地進行，使非熱可塑性聚醯亞胺樹脂的前驅樹脂的黏度控制變容易，就提高加工性而言較佳。

(A)成分的酸二酐單體，可單獨使用，也可以兩種以上的混合物的形式使用。

(A)成分在高黏著性、容易取得的觀點方面，以 3,4,3',4'-

聯苯四羧酸二酐較佳。

(B)成分的酸二酐單體，可單獨使用，也可以兩種以上的混合物的形式使用。

(B)成分在高黏著性、取得容易性的觀點方面，以均苯四酸二酐較佳。

在本發明中，二胺成分係由

(C)至少一種選自 2,2'-二甲基-4,4'-二胺基聯苯及對苯二胺中的剛性二胺成分與

(D)至少一種選自 1,3-雙(3-胺基苯氧基)苯、1,3-雙(4-胺基苯氧基)苯、3,3'-二胺基聯苯醚、3,4'-二胺基聯苯醚及 4,4'-二胺基聯苯醚的二胺成分構成者較佳。

(C)成分的二胺單體，可單獨使用，也可以兩種以上的混合物的形式使用。

(C)成分在高耐熱性的觀點方面，以對苯二胺較佳。

(D)成分的二胺單體，可單獨使用，也可以兩種以上的混合物的形式使用。

(D)成分在取得容易性的觀點方面，以 4,4'-二胺基聯苯醚、1,3-雙(4-胺基苯氧基)苯較佳。

本發明之非熱可塑性聚醯亞胺樹脂，於兼具高黏著性、高耐熱性，與金屬層有同等的 CTE 之觀點而言，酸二酐成分係以(A)成分為 70~100 莫耳%、(B)成分在 0~30 莫耳%較佳，二胺成分以(C)成分為 50~95 莫耳%且(D)成分在 5~50 莫耳%較佳。

藉由使(B)成分的含量相對於酸二酐成分為 30 莫耳%以下，非熱可塑性聚醯亞胺樹脂具優異的柔軟性，故可製成與金屬箔間的黏著性優異的二層雙面撓性金屬疊層板。

又，藉由使(A)成分的含量相對於酸二酐成分為 70~100 莫耳%的範圍內，非熱可塑性聚醯亞胺樹脂本身的柔軟性增加，黏著性提高。

本發明中，(A)成分為 70~95 莫耳%，(B)成分為 5~30 莫耳%較佳。

(A)成分的含量可以 $[(A)成分的莫耳數]/[酸二酐成分的莫耳數] \times 100$ 求得，(B)成分的含量可以 $[(B)成分的莫耳數]/[酸二酐成分的莫耳數] \times 100$ 求得。

在此，酸二酐的莫耳數，可以(A)成分的莫耳數與(B)成分的莫耳數之和求得。

藉由使(D)成分的含量相對於二胺成分為 5 莫耳%以上，可製成聚醯亞胺層表面與金屬層間的黏著性優異的二層雙面撓性金屬疊層板，為 50 莫耳%以下，則非熱可塑性聚醯亞胺樹脂中的彎曲成分處於適當的範圍內，可製成耐熱性優異的二層雙面撓性金屬疊層板。

又，藉由使(C)成分的含量相對於二胺成分為 50~95 莫耳%的範圍內，耐熱性提高，且因為非熱可塑性聚醯亞胺樹脂本身的 CTE 接近於金屬箔的 CTE，故尺寸安定性提高。

本發明物中，(C)成分為 60~95 莫耳%，(B)成分為 5~40 莫耳%更佳，(C)成分為 60~90 莫耳%，(B)成分為 10~40 莫耳%又更佳。

(C)成分的含量可以 $[(C)成分的莫耳數]/[二胺成分的莫耳數] \times 100$ 求得，(D)成分的含量可以 $[(D)成分的莫耳數]/[二胺成分的莫耳數] \times 100$ 求得。

在此，二胺成分的莫耳數，可以(C)成分的莫耳數與(D)成分的莫耳數之和求得。

本發明中，關於(A)成分、(B)成分、(C)成分及(D)成分的莫耳數，在上述範圍內較佳，雖無特別限制，(A)成分、(B)成分、(C)成分及(D)成分的莫耳數各為相等時製成的非熱可塑性樹脂亦為較佳。

[步驟(3)]

本發明中，將第二金屬層擠壓於二層單面撓性金屬疊層板的步驟，以熱平板擠壓或連續壓合進行較佳。金屬層的擠壓步驟條件係在擠壓溫度 300°C 以上，擠壓壓力在 4MPa 以上進行較佳。

本發明中，第二金屬層舉例如銅箔、SUS 箔、鋁箔等，就導電性、電路加工性的觀點而言，以鋁箔等較佳。又，使用金屬箔

的情況，可施以鍍鋅、鍍鉻等進行的無機表面處理，也可施以矽烷偶合劑等進行的有機表面處理。

藉由將第二金屬層擠壓於二層單面撓性金屬疊層板，二次醯亞胺化後的二層單面撓性金屬疊層板中，形成為聚醯亞胺層與第二金屬層之界面的擠壓面。

本發明中，第二金屬層的材質，可與第一金屬層的材質相同，也可不同。

[步驟(4)]

本發明中，在(非熱可塑性聚醯亞胺樹脂的玻璃轉移溫度) $^{\circ}\text{C}$ 以上進行二次醯亞胺化的步驟，係以在氮氣等的不活性氣體氛圍下，或是在真空下經階段性地升溫過程進行加熱者較佳。

升溫速度係在 $25^{\circ}\text{C}/\text{小時}$ 以下的速度進行較佳。當升溫速度在 $25^{\circ}\text{C}/\text{小時}$ 以下，可展現良好的黏著性。

在本發明中，二次醯亞胺化係指將第二金屬層擠壓於二層單面撓性金屬疊層板後，使聚醯亞胺層與第一及第二金屬層間的黏著性提高，而製成二層雙面金屬疊層板的步驟。

藉由在(非熱可塑性聚醯亞胺樹脂的玻璃轉移溫度) $^{\circ}\text{C}$ 以上進行二次醯亞胺化，鑄造面及擠壓面可得到十足的黏著性。

利用本發明之二層雙面撓性金屬疊層板的製造方法所得到的二層雙面撓性金屬疊層板，可製成在金屬層與聚醯亞胺層的黏著面，黏著性皆為 $7\text{N}/\text{cm}$ 以上者。

本發明的二層雙面撓性金屬疊層板的聚醯亞胺層的厚度在 $2\sim 50\mu\text{m}$ 較佳， $5\sim 30\mu\text{m}$ 更佳。金屬層的厚度在 $2\sim 35\mu\text{m}$ 較佳， $8\sim 18\mu\text{m}$ 更佳。

本發明之二層雙面撓性金屬疊層板，藉由使聚醯亞胺層由聚胺酸縮合後的非熱可塑性聚醯亞胺樹脂構成，尺寸安定性良好，在加工時及最終製品狀態，金屬電路等的剝離減少，故製品壽命提升。

又，因為非熱可塑性聚醯亞胺樹脂具有耐熱性，即使加工溫度為高溫也可對應，不必降低溫度即可進行加工。藉此，加工時

間的減短變得可能。再者，可製成電路形成、半導體元件安裝等的加工性、產量提高的二層雙面撓性金屬疊層板。

藉由將本發明之二層雙面撓性金屬疊層板的金屬層蝕刻為既定形狀，可製成印刷電路板，將蝕刻後得到的蝕刻面以金屬層電路被覆材被覆後，可得到被覆完成的電路。

金屬層電路被覆材方面，只要是可被覆金屬層電路的物質即可，並無限定，舉例如使用了聚醯亞胺薄膜的表覆膜、液狀抗蝕劑、乾膜抗蝕劑等。

【實施例】

以下，利用實施例及比較例更加具體地說明本發明，但本發明並不僅限於此等實施例。

使用於實施例及比較例的酸二酐成分、二胺成分及溶劑如下。實施例及比較例中的評價方法及測定方法如下。

(A)成分

s-BPDA：3,4,3',4' 聯苯四羧酸二酐(宇部興產製造)

(B)成分

PMDA：均苯四酸酐(大賽璐化學工業製造)

(C)成分

p-PDA：對苯二胺(關東化學製造)

m-TB：2,2'-二甲基-4,4'-二胺基聯苯(和歌山精化製造)

(D)成分

TPE-R：1,3-雙(4-胺基苯氧基)苯 (和歌山精化製造)

4,4'-DPE：4,4'-二胺基聯苯醚(和歌山精化製造)

溶劑

NMP：N-甲基-2-吡啶烷酮(關東化學製造)

(1)E' 測定

使用將一次醯亞胺化後的二層單面撓性金屬疊層板的銅箔經蝕刻後所得的膜狀試樣(僅聚醯亞胺層)，利用 Rheometric Scientific 公司製造的動態黏彈性測定裝置 RSAII，從以 10°C/min 升溫後的動態黏彈性求得一次醯亞胺化後之非熱可塑性聚醯亞胺樹脂的

E'。

(2)溶劑揮發分量

使用將一次醃亞胺化後的二層單面撓性金屬疊層板經蝕刻所得的薄膜狀試樣，利用精工儀器(Seiko Instrument)製造的差示熱熱重量同時測定裝置 TG/DTA6200，在氮氣氛圍下，從以 10°C/min 升溫後的重量減少求得 200~300°C 時溶劑揮發分量。

(3)CTE 測定

使用將實施例及比較例中得到的二層雙面撓性金屬疊層板的銅箔進行蝕刻所得之薄膜狀試樣。

CTE 係使用島津製作所製造的熱機械分析儀 TMA-60，樣本大小定為寬度 5mm、長度 15mm，從以負荷 5g，於 10°C/min 的升溫速度加熱時由 100°C 至 200°C 為止的尺寸變化求得。

(4)Tg 測定

使用將實施例及比較例中得到的二層雙面撓性金屬疊層板的銅箔進行蝕刻所得之薄膜狀試樣。

Tg 係使用 Rheometric Scientific 公司製造的動態黏彈性測定裝置 RSAII，測定以 10°C/min 升溫時的動態黏彈性，從 $\tan \delta$ 的極大值求得 Tg。

(5)黏著性

將實施例及比較例中所得到的二層雙面撓性金屬疊層板的銅箔以圖案蝕刻為寬度 3mm 後所得試樣，依據 JIS C 6471 的 8.1 項進行測定。

使用島津製作所製造的 EZ-TEST，在常溫下、測試速度 50mm/min，以 90 度方向將擠壓面及鑄造面的銅箔一一剝離，並測定其強度。

(6)膨脹

檢查實施例與比較例中所得到的二層雙面撓性金屬疊層板的外觀，沒有產生直徑 2mm 以上的膨脹者定為○，產生膨脹者定為×

(7)DMA

使用將實施例與比較例中得到的二層雙面撓性金屬疊層板的銅箔進行蝕刻後所得的薄膜狀試樣，利用 Rheometric Scientific 公司製的動態黏彈性測定裝置 RSAII，測定以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升溫時的彈性率。測定結果如圖 1 所示。實施例 1 為非熱可塑性聚醯亞胺樹脂，比較例 9 為熱硬化性聚醯亞胺樹脂，比較例 10 為熱可塑性聚醯亞胺樹脂。

[實施例 1]

於 500mL 的燒瓶中加入 255g 的 NMP。添加作為二胺成分的 p-PDA 9.5g (0.088mol) 及 TPE-R 6.3g (0.022mol) 後，於 30°C 攪拌使其溶解。

於得到的溶液中慢慢地添加作為酸二酐成分的 s-BPDA 25.7g (0.087mol) 及 PMDA 4.8g (0.022mol)。

之後，藉由在室溫下攪拌 10 小時，得到聚醯胺酸溶液。

將得到的聚醯胺酸溶液以塗佈棒塗佈於銅箔(日礦金屬製造的 BHY-22B-T-18 μm) 的粗糙化處理面，使二次醯亞胺化後的樹脂層厚度能成為 25 μm ，使其於 130°C 乾燥 10 分鐘，得到殘存溶劑量為 50 質量%以下的塗佈・乾燥樣本。

將塗佈・乾燥樣本以升溫速度 $25^{\circ}\text{C}/\text{小時}$ 進行加熱至 315°C (物體溫度)，在 315°C 維持 3 小時後(一次醯亞胺化溫度)，自然冷卻至室溫，得到一次醯亞胺化的樣本。

於 360°C 將銅箔(日礦金屬製造的 BHY-22B-T-18 μm) 的粗糙化處理面擠壓於一次醯亞胺化樣本的聚醯亞胺面，得到擠壓樣本。

將擠壓樣本以升溫速度 $25^{\circ}\text{C}/\text{小時}$ 加熱至 370°C (物體溫度)，於 370°C 維持 3 小時後(二次醯亞胺化溫度)，自然冷卻至室溫，得到二層雙面撓性金屬疊層板。

上述(1)~(6)的結果如表 1 所示。

[實施例 2-10]

成分及製造條件變更如表 1 所示，除此之外，與實施例 1 以相同的方法處理後，得到二層雙面撓性金屬疊層板。上述(1)~(6)的結果如表 1 所示。

[比較例 1]

製造條件變更如表 2 所示，除此之外，與實施例 1 以相同的方法處理後，得到二層雙面撓性金屬疊層板。

上述(1)~(6)的結果如表 2 所示。

[比較例 2-9]

成分及製造條件變更如表 2 所示，除此之外，與比較例 1 以相同的方法處理後，得到二層撓性金屬疊層板。

上述(1)~(6)的結果如表 1 所示。

又，比較例 6-8 中，二層撓性金屬疊層板本身發生膨脹(空隙)，無法測定擠壓面的黏著性。

【表 1】

		實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6	實施例 7	實施例 8	實施例 9
成分 (莫耳%)	s-BPDA	80	80	80	80	80	80	100	100	100
	PMDA	20	20	20	20	20	20			
	p-PDA	80	80	80		90	70	70		
	m-TB				80				80	80
	TPE-R	20	20	20	20	10	30		20	20
	4,4'-DPE							30		
製造條件	一次醯亞胺化溫度(°C)	315	310	320	320	320	320	330	320	285
	E'成為 0.15GPa 之溫度(°C)	326	320	325	—	—	317	330	—	324
	溶劑揮發殘量 (質量%/200~300°C)	0.6	0.7	0.6	0.5	0.5	0.6	0.5	0.7	0.8
	擠壓溫度(°C)	360	360	360	360	370	360	340	340	340
	擠壓壓力(MPa)	5	5	5	5	5	4	5	5	5
	二次醯亞胺化溫度(°C)	370	370	370	370	380	330	370	370	370
特性	CTE(10 ⁻⁶ /°C)	19	19	19	17	17	24	22	21	21
	Tg(°C)	320	320	320	330	340	300	335	325	325
	黏著性(N/cm)	8	8	8	9	8	10	9	8	9
		9	8	9	9	7	11	10	9	10
	膨脹	○	○	○	○	○	○	○	○	○

【表 2】

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8	比較例 9	比較例 10
成分 (莫耳%)	s-BPDA	80	80	80	80	80	80	80	100	100	100
	PMDA	20	20	20	20	20	20	20			
	p-PDA	80	80	80	80	80	80			100	
	m-TB							80	80		
	TPE-R	20	20	20	20	20	20	20	20		100
	4,4'-DPE										
製造條件	一次醯亞胺化溫度(°C)	370	300	300	300	300	260	250	260	320	250
	E 成為 0.15GPa 之溫度(°C)	360	—	—	—	—	305	303	—	—	252
	溶劑揮發殘量 (質量%/200~300°C)	0.1	0.8	0.8	0.8	0.8	1.2	1.3	1.3	0.6	1.4
	擠壓溫度(°C)	360	300	360	360	300	360	360	340	360	280
	擠壓壓力(MPa)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	二次醯亞胺化溫度(°C)	370	370	300		300	370	370	370	370	330
特性	CTE(10 ⁻⁶ /°C)	19	19	19	19	19	19	18	20	13	55
	Tg(°C)	320	320	320	320	320	320	330	325	350	250
	黏著性	10	10	4	3	4	10	11	10	7	11
	(N/cm)	2	4	7	7	2	—	—	—	2	12
	膨脹	○	○	○	○	○	×	×	×	○	×

[產業上利用性]

本發明可提供聚醯亞胺層與金屬層間的黏著性良好的二層雙面撓性金屬疊層板，故可作為印刷電路板等，在電子材料領域具有產業利用性。

【圖式簡單說明】

圖 1 表示實施例 1、比較例 9 及比較例 10 的 DMA 的結果。在圖 1 中，縱軸表示彈性率，橫軸表示溫度。

【主要元件符號說明】

無。

104. 6. 16

七、申請專利範圍：

1. 一種二層雙面撓性金屬疊層板，係聚醯亞胺層由金屬層所夾持者，該聚醯亞胺層為由非熱可塑性聚醯亞胺樹脂構成的單層，該非熱可塑性聚醯亞胺樹脂係使

(A) 至少一種選自 3,4,3',4'-聯苯四羧酸二酐、2,3,3',4'-聯苯四羧酸二酐、2,3,2',3'-聯苯四羧酸二酐的聯苯四羧酸二酐，

(B) 至少一種選自均苯四酸二酐、2,3,6,7-萘四羧酸二酐及 1,4,5,8-萘四羧酸二酐的酸二酐，

(C) 至少一種選自 2,2'-二甲基-4,4'-二胺基聯苯及對苯二胺的二胺成分，與

(D) 由至少一種選自 1,3-雙(3-胺基苯氧基)苯、1,3-雙(4-胺基苯氧基)苯、3,3'-二胺基聯苯醚、3,4'-二胺基聯苯醚、及 4,4'-二胺基聯苯醚的二胺成分構成；

該(A)為 70~100 莫耳%，該(B)為 0~30 莫耳%，該(C)為 50~95 莫耳%，該(D)為 5~50 莫耳%；

且金屬層與聚醯亞胺層的黏著性皆為 7N/cm 以上。

2. 如申請專利範圍第 1 項之二層雙面撓性金屬疊層板，其中，該聚醯亞胺層的線膨脹係數為 $25 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之二層雙面撓性金屬疊層板，其中，該聚醯亞胺層的玻璃轉移溫度為 300~400 $^{\circ}\text{C}$ 。

4. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之二層雙面金屬疊層板，其中，該(C)為 60~95 莫耳%，該(D)為 5~40 莫耳%。

5. 一種二層雙面撓性金屬疊層板之製造方法，係製造如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之二層雙面撓性金屬疊層板之方法；

包含以下步驟：

(1) 將非熱可塑性聚醯亞胺樹脂的前驅樹脂塗佈於第一金屬層；

(2) 將已塗佈於第一金屬層的該前驅樹脂於 280 $^{\circ}\text{C}$ ~(該非熱可塑性聚醯亞胺樹脂的玻璃轉移溫度+30 $^{\circ}\text{C}$)的範圍內進行一次醯亞胺化，得到二層單面撓性金屬疊層板；

(3)將第二金屬層擠壓於該二層單面撓性金屬疊層板；

(4)於(該非熱可塑性聚醯亞胺樹脂的玻璃轉移溫度) $^{\circ}\text{C}$ 以上進行二次醯亞胺化。

6.如申請專利範圍第 5 項之二層雙面撓性金屬疊層板之製造方法，其中，該前驅樹脂含有溶劑，且於該步驟(1)後，包含將該前驅樹脂乾燥之步驟。

7.如申請專利範圍第 6 項之二層雙面撓性金屬疊層板之製造方法，其中，該溶劑係選自由 N,N-二甲基乙醯胺及 N-甲基-2-吡咯烷酮構成的群組中至少一種。

8.如申請專利範圍第 6 項之二層雙面撓性金屬疊層板之製造方法，其中，該二層單面撓性金屬疊層板的一次醯亞胺化後的聚醯亞胺層的溶液揮發成分量，於 $200\sim 300^{\circ}\text{C}$ 為 1 質量%以下。

9.如申請專利範圍第 7 項之二層雙面撓性金屬疊層板之製造方法，其中，該二層單面撓性金屬疊層板的一次醯亞胺化後的聚醯亞胺層的溶液揮發成分量，於 $200\sim 300^{\circ}\text{C}$ ，為 1 質量%以下。

10.一種二層雙面撓性金屬疊層板，係藉由申請專利範圍第 5~9 項中任一項之二層雙面撓性金屬疊層板之製造方法所製得。

11.一種印刷電路板，係由申請專利範圍第 1~4 項之二層雙面撓性金屬疊層板構成。

12.一種印刷電路板，係由申請專利範圍 10 項之二層雙面撓性金屬疊層板構成。

八、圖式：

公告本

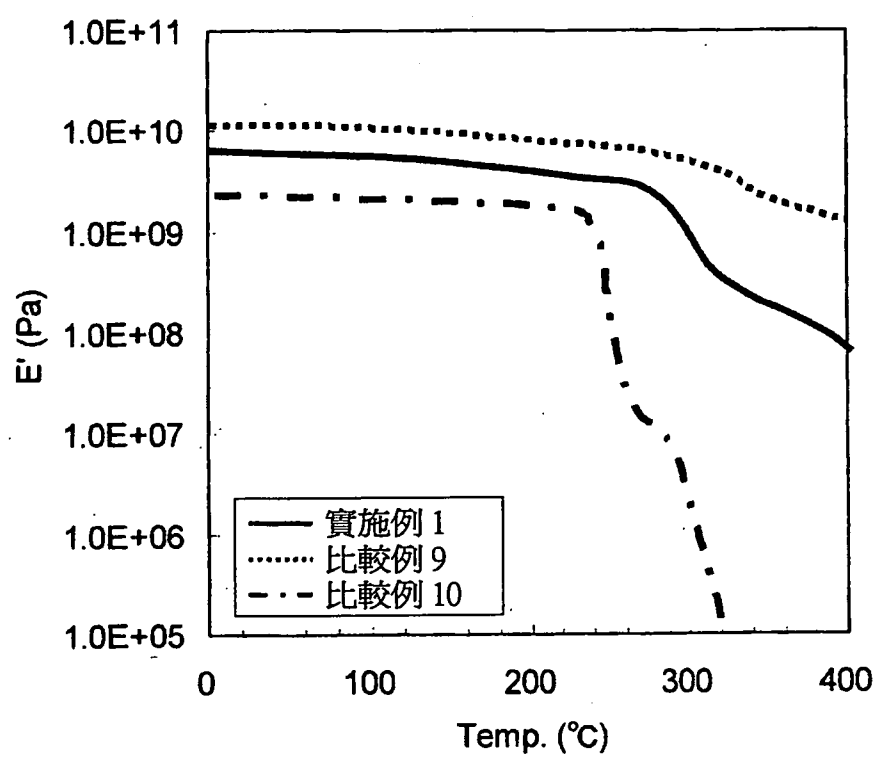


圖 1