

發明專利說明書

PD1073346

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：96146999

6084 73/14 (2006.01)

※申請日期：96.12.10

※IPC 分類：B32B 15/088 (2006.01)

H05K 1/03

一、發明名稱：(中文/英文)

聚醯胺醯亞胺樹脂、由它所得到的無色透明撓性覆金屬積層體
及配線板

POLYAMIDO IMIDO RESIN, COLORLESS TRANSPARENT FLEXIBLE METAL-STUCK
LAMINATOR OBTAINED FROM IT AND WIRING BOARD

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

東洋紡績股份有限公司(東洋紡績株式会社)

TOYO BOSEKI KABUSHIKI KAISHA

代表人：(中文/英文)

坂元龍三/SAKAMOTO, RYUZOU

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國大阪府大阪市北區堂島浜2丁目2番8號

2-8, Dojimahama 2-chome, Kita-ku, Osaka-shi, Osaka, Japan

國籍：(中文/英文)

日本/Japan

三、發明人：(共 6 人)

姓名：(中文/英文)

1. 示野勝也/SHIMENO, KATSUYA

2. 伊藤武/ITO, TAKESHI

3. 青山知裕/AOYAMA, TOMOHIRO

4. 西本晃 / NISHIMOTO, AKIRA
5. 永田翔子 / NAGATA, SHOKO
6. 栗田智晴 / KURITA, TOMOHARU

國 籍：(中文/英文)

1. ~ 6. 日本 / Japan

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

日本 2006/12/12 特願 2006-334860

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

4. 西本晃 / NISHIMOTO, AKIRA
5. 永田翔子 / NAGATA, SHOKO
6. 栗田智晴 / KURITA, TOMOHARU

國 籍：(中文/英文)

1. ~ 6. 日本 / Japan

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

日本 2006/12/12 特願 2006-334860

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關於一種聚醯胺醯亞胺樹脂、撓性覆金屬積層體及使用其而成的無色透明撓性印刷配線板，該聚醯胺醯亞胺樹脂兼具優良的耐熱性、柔軟性及充分的無色透明性。

【先前技術】

通常，已知撓性印刷基板之材料之撓性金屬積層體係由全芳香族聚醯亞胺薄膜/黏著劑/銅箔所構成的3層撓性覆金屬積層體，被使用於以泛用用途為中心之用途。另一方面，亦已知有未透過黏著劑，並只由聚醯亞胺及銅箔所構成之2層撓性覆金屬積層體；已知有稱為金屬化型者，係在聚醯亞胺薄膜上直接鍍敷銅所形成；又，有稱為流延型者，係在銅箔塗布聚醯亞胺清漆；或者有稱為層壓型者，係藉由將熱塑性聚醯亞胺與銅箔熱壓黏來貼合；目前廣泛地使用於需要柔軟性或小空間性之電子機器的組件，例如液晶顯示器、電漿顯示器等顯示裝置用元件封裝基板或行動電話、數位相機、可攜式遊戲機等的基板間中繼電纜及操作開關部基板等。

又，近年來，隨著能夠彎曲的紙狀顯示器等之開發，以透明薄膜基板代替目前的玻璃基板的必要性增加，被考慮應用作為撓性印刷配線板的透明薄膜基板。

為了應用於此等用途，在撓性印刷配線板及其材料之撓性金屬積層體，除了先前的耐熱性、柔軟性以外，並必

須具有玻璃同等的無色透明性，但是目前撓性印刷配線板及其材料之撓性金屬積層體所使用之市售的全芳香族聚醯亞胺 (KANEKA(股)製 APIKAL 等)，因為在分子內及分子間形成電荷移動錯合物，所以著色為黃褐色，難以應用在透明薄膜基板等必須無色透明性的用途。

通常，為了使聚醯亞胺無色透明化，已知藉由使用脂環族二胺或脂肪族二胺作為二胺成分，來抑制在分子內及分子間形成電荷移動錯合物。例如專利文獻 1 提案將由焦蜜石酸二酐或 3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐等的芳香族酸二酐與反式-1,4-二胺基環己烷所形成的聚醯亞胺先質(聚醯胺酸)加以醯亞胺化來得到聚醯亞胺。雖然該聚醯亞胺顯示高耐熱性、高透明性，但是因為聚醯亞胺主鏈骨架的剛直性、直線性高，會有延伸度低、缺少柔軟性之問題。

又，專利文獻 2 揭案揭示一種由高彎曲性的 4,4'-亞甲雙(環己胺)等的脂環族二胺與 3,3',4,4'-二苯基酮四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯基砒四羧酸二酐等的特定的芳香族酸二酐所形成的無色透明性的共聚合聚醯亞胺。但是，所得到的聚醯亞胺的玻璃轉移溫度任一者都小於 270℃，難以稱為充分滿足耐熱性。又，使用作為撓性印刷配線板會有熱膨脹係數高的問題。而且，所提案的聚醯亞胺係溶解性缺乏，以先質之聚醯胺酸的形式成型加工後(塗布後)，必須在高溫進行熱處理，因此，使用該樹脂連續地生產撓性覆金屬積層體，會有生產力降低、或必須昂貴的設備，致使製造成本提高的問題點。

專利文獻 1：特開 2002-161136 號公報

專利文獻 2：特開平 7-10993 號公報

【發明內容】

發明所欲解決之課題

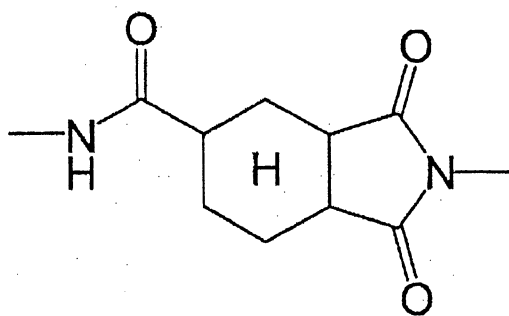
本發明係基於如此的先前課題而進行。亦即，本發明的課題係廉價地製造兼具優良的耐熱性、柔軟性、低熱膨脹性及充分的無色透明性之撓性覆金屬積層體及使用其之撓性印刷配線板。

解決課題之手段

本發明者專心研究的結果，發現藉由以下所示手段，能夠解決前述課題，而終於完成了本發明。

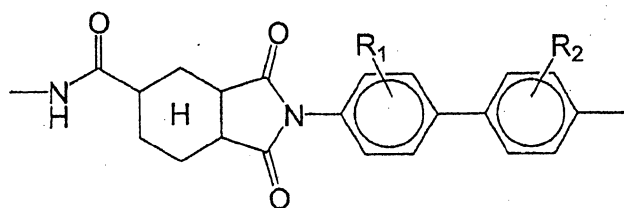
亦即，本發明係由以下的構成所構成。

(1) 一種聚醯胺醯亞胺樹脂，其特徵係具有含有下述通式(1)所示結構之脂環結構，且對數黏度為 0.8dl/g 以上 2.5dl/g 以下。



(1)

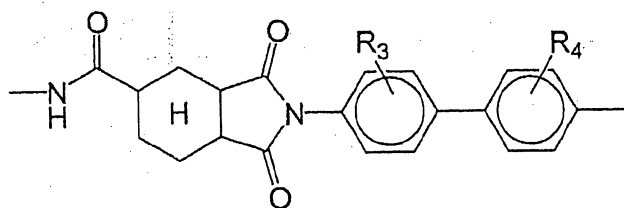
(2) 如(1)之聚醯胺醯亞胺樹脂，具有含有下述通式(2)所示結構之脂環結構，且對數黏度為 0.8dl/g 以上 2.5dl/g 以下，



(2)

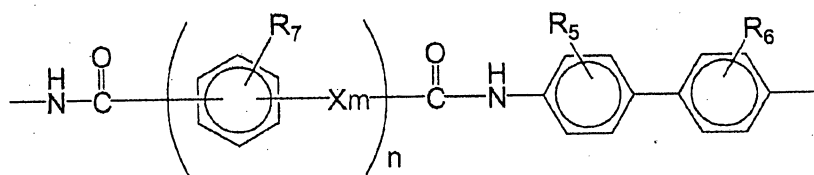
(式中，R1、R2 係各自為碳數 1~3 的烷基或烯丙基，亦可含有氮、氧、硫、鹵素)。

(3) 如(1)之聚醯胺醯亞胺樹脂，其具有含有下述通式(3)及通式(4)所示結構、且通式(3)所示單元/通式(4)所示單元的比為 99.9/0.1~50/50 的範圍之脂環結構，且該聚醯胺醯亞胺樹脂之對數黏度為 0.8dl/g 以上 2.5dl/g 以下，



(3)

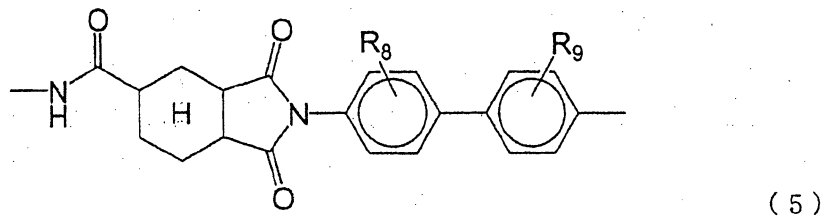
(式中，R3、R4 係各自為氫、碳數 1~3 的烷基或烯丙基，亦可含有氮、氧、硫、鹵素)



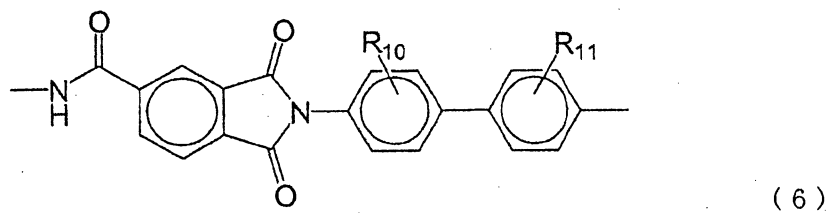
(4)

(式中，R5、R6 係各自為氫、碳數 1~3 的烷基或烯丙基，亦可含有氮、氧、硫、鹵素。R7 係碳數 1~3 的烷基或烯丙基，亦可含有氮、氧、硫、鹵素。X 係醚基、磺酸基、或碳數 1~3 的烷基或烯丙基，m 係 0~2 的整數，n 為 1~3 的整數)。

(4) 如(1)之聚醯胺醯亞胺樹脂，其具有含有下述通式(5)及通式(6)所示結構、且通式(5)所示單元/通式(6)所示單元的比為 99.9/0.1 ~ 50/50 的範圍之脂環結構，且該聚醯胺醯亞胺之對數黏度為 0.8dl/g 以上 2.5dl/g 以下，



(式中，R8、R9 係各自為氫、碳數 1~3 的烷基或烯丙基，亦可含有氮、氧、硫、鹵素)，



(式中，R10、R11 係各自為氫、碳數 1~3 的烷基或烯丙基，亦可含有氮、氧、硫、鹵素)。

(5) 一種聚醯胺醯亞胺樹脂，其特徵係如(1)至(4)項中任一項之聚醯胺醯亞胺樹脂的玻璃轉移溫度為 250℃ 以上，將該聚醯胺醯亞胺樹脂成形為乾燥膜厚度為 12.5 微米薄膜時，該薄膜在波長 500 奈米的光線透射率為 80% 以上，且線膨脹係數為 40ppm/K 以下。

(6) 一種無色透明聚醯胺醯亞胺薄膜，係使用如(1)至(5)項中任一項之聚醯胺醯亞胺樹脂所製成。

(7) 一種無色透明撓性覆金屬積層體，係在如(1)至(6)中任

一項之聚醯胺醯亞胺樹脂層的至少一面，直接層積或透過黏著劑層積金屬箔而成。

(8) 一種無色透明撓性印刷配線板，係使用如(7)之撓性覆金屬積層體製成。

(9) 如(8)之無色透明撓性印刷配線板，其中覆蓋層材料係使用如(1)至(5)中任一項之含脂環族基聚醯胺醯亞胺樹脂所製成。

(10) 如(8)之無色透明撓性印刷配線板，其中覆蓋層薄膜係使用如(6)之無色透明聚醯胺醯亞胺薄膜所製成。

(11) 如(8)至(10)中任一項之無色透明撓性印刷配線板，其中該覆蓋層材料層積加工後的非電路部在波長 500 奈米的光線透射率為 50%以上。

發明之效果

本發明的撓性覆金屬積層體及使用其之撓性印刷配線板能夠兼具優良的耐熱性、柔軟性、低熱膨脹性及充分的無色透明性。藉此，能夠使用於電子機器等廣闊的領域。特別適合使用於液晶顯示器等作為透明薄膜基板，對產業界有大的貢獻。

【實施方式】

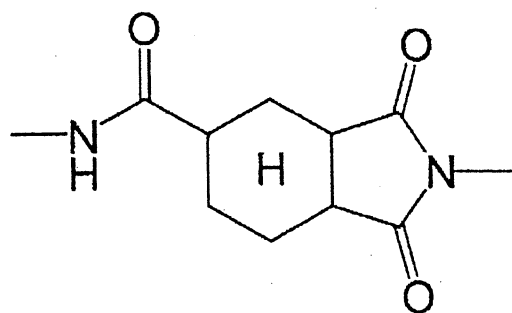
以下，詳述本發明。製造本發明的撓性覆金屬積層體及撓性印刷配線板所使用的聚醯胺醯亞胺系樹脂，其酸成分必須以環己烷三羧酸酐作為主成分。使用以其他的芳香族酸二酐成分作為主成分之酸成分等時，難以得到能夠兼具優良的耐熱性、柔軟性、低熱膨脹性的目的且具有充分

的無色透明性之撓性覆金屬積層體及撓性印刷基板。

一個較佳的實施態樣係由下述通式(1)的重複單位所構成的聚醯胺醯亞胺樹脂。該聚醯胺醯亞胺樹脂能夠藉由作為酸成分之環己烷三羧酸酐或其氯化物與二胺、二異氰酸酯等的胺成分進行縮合反應而得到。

又，在此，環己烷三羧酸酐亦可含有甲基、乙基等的脂肪族烴系取代基或氯、氟等的鹵素性取代基。

又，本發明藉由使用脂環族系的環己烷三羧酸酐作為聚醯胺醯亞胺樹脂的酸成分，能夠發揮無色透明性，能夠自由地選擇胺成分。藉此，比使用脂環族系的胺成分來發揮樹脂的透明性時，更具有分子設計的幅度變為廣濶來得到需要的樹脂物性之重大優點。例示一個例子時，選擇聯鄰甲苯胺異氰酸酯、萘二異氰酸酯時，能夠得到無色透明且耐熱性、低熱膨脹性都優良的聚醯胺醯亞胺樹脂。又，與選擇脂環族系作為胺成分、選擇芳香族系者作為酸成分來發揮樹脂的透明性比較時，本發明選擇脂環族系的環己烷三羧酸作為酸成分更具有容易提高聚醯胺醯亞胺的聚合度之優點。

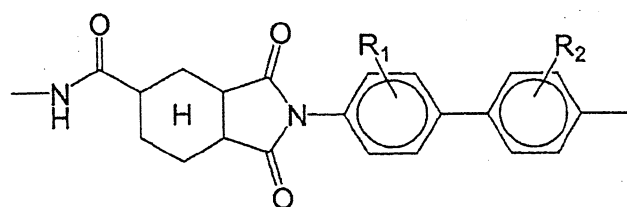


(1)

本發明所使用的胺成分例示二胺化合物時，可舉出2,2'-雙(三氟甲基)聯苯胺、對苯二胺、間苯二胺、2,4-二胺基甲苯、2,5-二胺基甲苯、2,4-二胺基二甲苯、2,4-二胺基杜烯(2,4-diaminodurene)、4,4'-二胺基苯基甲烷、4,4'-亞甲雙(2-甲基苯胺)、4,4'-亞甲雙(2-乙基苯胺)、4,4'-亞甲雙(2,6-二甲基苯胺)、4,4'-亞甲雙(2,6-二乙基苯胺)、3,4'-二胺基二苯基醚、3,3'-二胺基二苯基醚、3,3'-二胺基二苯基醚、2,4'-二胺基二苯基醚、4,4'-二胺基二苯基醚、3,3'-二胺基二苯基醚、4,4'-二胺基二苯基酮、3,3'-二胺基二苯基酮、4,4'-二胺基二苯基硫醚、3,3'-二胺基二苯基硫醚、4,4'-二胺基二苯基丙烷、3,3'-二胺基二苯基丙烷、4,4'-二胺基苯甲醯苯胺、對二甲苯二胺、間二甲苯二胺、1,4-萘二胺、1,5-萘二胺、2,6-萘二胺、2,7-萘二胺、聯苯胺、3,3'-二羥基聯苯胺、3,3'-二甲氧基聯苯胺、3,3'-二甲基-4,4'-二胺基聯苯、3,3'-二乙基-4,4'-二胺基聯苯、2,2'-二甲基-4,4'-二胺基聯苯、2,2'-二乙基-4,4'-二胺基聯苯、3,3'-二甲氧基-4,4'-二胺基聯苯、3,3'-二乙氧基-4,4'-二胺基聯苯、聯間甲苯胺、1,4-雙(4-胺基苯氧基)苯、1,3-雙(4-胺基苯氧基)苯、1,3-雙(3-胺基苯氧基)苯、4,4'-雙(4-胺基苯氧基)聯苯、雙(4-(3-胺基苯氧基)苯基)醚、雙(4-(4-胺基苯氧基)苯基)醚、2,2-雙(4-(4-胺基苯氧基)苯基)丙烷、2,2-雙(4-(4-胺基苯氧基)苯基)六氟丙烷、2,2-雙(4-胺基苯基)六氟丙烷、對第三苯二胺等的芳香族二胺；及反式-1,4-二胺基環己烷、順式-1,4-二胺基環己烷、1,4-二胺基環己烷(反式/順式混合

物)、1,3-二胺基環己烷、4,4'-亞甲雙(環己胺)(反式體、順式體、順式/反式混合物)、異佛爾酮二胺、1,4-環己烷雙(甲胺)、2,5-雙(胺基甲基)雙環[2.2.1]庚烷、2,6-雙(胺基甲基)雙環[2.2.1]庚烷、3,8-雙(胺基甲基)三環[5.2.1.0]癸烷、1,3-二胺基金剛烷、4,4'-亞甲雙(2-甲基環己基胺)、4,4'-亞甲雙(2-乙基環己基胺)、4,4'-亞甲雙(2,6-二甲基環己基胺)、4,4'-亞甲雙(2,6-二乙基環己基胺)、2,2-雙(4-胺基環己基)丙烷、2,2-雙(4-胺基環己基)六氟丙烷、1,3-丙二胺、1,4-四亞甲二胺、1,5-五亞甲二胺、1,6-六亞甲二胺、1,7-七亞甲二胺、1,8-八亞甲二胺、1,9-九亞甲二胺等脂肪族二胺等。又，此等亦可並用2種以上。

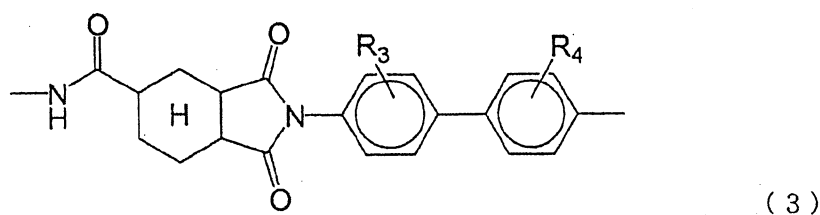
其中，從提高耐熱性、低熱膨脹性的觀點，特佳的胺成分有1,4-萘二胺、1,5-萘二胺、2,6-萘二胺、2,7-萘二胺等具有萘骨架的胺成分，更佳有3,3'-二甲基-4,4'-二胺基聯苯、3,3'-二乙基-4,4'-二胺基聯苯、2,2'-二甲基-4,4'-二胺基聯苯、2,2'-二乙基-4,4'-二胺基聯苯、3,3'-二甲氧基-4,4'-二胺基聯苯、3,3'-二乙氧基-4,4'-二胺基聯苯等所示的化合物，係具有通式(2)所示聯苯骨架之聚醯胺醯亞胺樹脂。



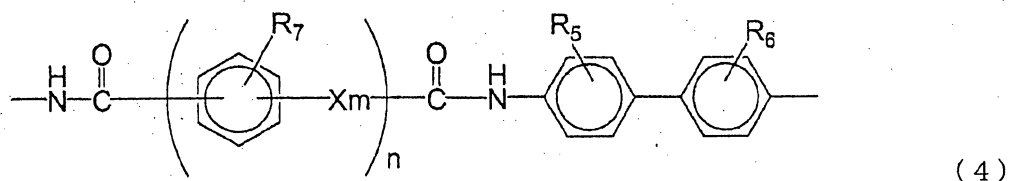
(2)

(式中，R1、R2係各自為氫、碳原子數1~3的烷基或烯丙基，亦可含有氮、氧、硫、鹵素)

更佳的實施態樣係含有下述通式(3)、及通式(4)作為構成單位，且通式(3)及通式(4)的各構成單位的莫耳比為式(3)/式(4)=99.9/0.1~50/50莫耳比，較佳是式(3)/式(4)=70/30~97/3莫耳比，更佳是滿足式(3)/式(4)=80/20~95/5莫耳比之共聚合聚醯胺醯亞胺樹脂。



(式中，R3、R4係各自為氫、碳原子數1~3的烷基或烯丙基，亦可含有氮、氧、硫、鹵素)

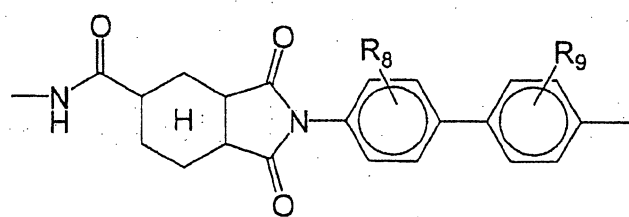


(式中，R5、R6係各自為氫、碳原子數1~3的烷基或烯丙基，亦可含有氮、氧、硫、鹵素。R7係碳數1~3的烷基或烯丙基，亦可含有氮、氧、硫、鹵素。X係醚基、砜基、或是碳數1~3的烷基或烯丙基，m係0~2的整數，n係1~3的整數)

藉由使通式(3)的單元與通式(4)的單元共聚合，能夠得到耐熱性、柔軟性及低熱膨脹性更優良的聚醯胺醯亞胺樹脂。但是，通式(4)所示單元大於50莫耳%時，透明性降低，又，因為對溶劑的溶解性亦變為不足而必須藉由先質加工，難以得到本發明的目的之廉價的撓性覆金屬積層體。

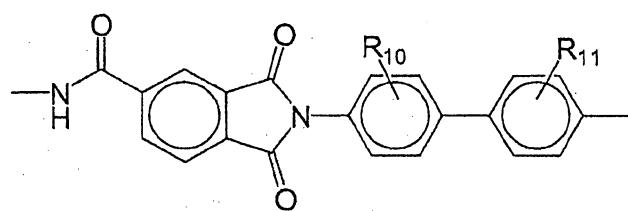
通式(4)的單元能夠藉由使酸成分之異酞酸、對酞酸、聯苯二羧酸、二苯基醚二羧酸、二苯基砜二羧酸等的二羧酸成分進行共聚合而得到。較佳是對酞酸、聯苯二羧酸。

又，含有通式(5)及通式(6)作為構成單位，通式(5)及通式(6)的各構成單位的莫耳比，以使用式(5)/式(6)=99.9/0.1~50/50 莫耳比的共聚合聚醯胺醯亞胺樹脂亦佳。以滿足式(5)/式(6)=60/40~97/3 莫耳比為較佳，以滿足式(5)/式(6)=70/30~95/5 莫耳比之共聚合聚醯胺醯亞胺樹脂為更佳。



(5)

(式中，R8、R9 係各自為氫、碳原子數 1~3 的烷基或烯丙基，亦可含有氮、氧、硫、鹵素)



(6)

(式中，R10、R11 係各自為氫、碳原子數 1~3 的烷基或烯丙基，亦可含有氮、氧、硫、鹵素)

藉由使通式(5)的單元與通式(6)的單元共聚合，能夠得到耐熱性、柔軟性、低熱膨脹性更優良的聚醯胺醯亞胺樹脂。但是，通式(6)所示單元大於 50 莫耳%時，透明性降低，

難以得到本發明的目的之著色較少覆金屬積層體。

通式(6)的單元能夠藉由使酸成分之 1,2,4-苯三甲酸酐共聚合而得到。

本發明的聚醯胺醯亞胺樹脂的製造能夠藉由通常的方法合成，例如異氰酸酯法、醯氯法、低溫溶液聚合法及室溫溶液聚合法等，從製造成本的觀點，特佳之製法係藉由脫碳酸反應來得到聚合物之異氰酸酯法。

用以製造本發明所使用的聚醯胺醯亞胺樹脂之溶劑，係例如 N-甲基-2-吡咯啉酮、N,N'-二甲基甲醯胺、N,N'-二甲基乙醯胺、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、四甲基脲、環丁酮、二甲基亞砜、 γ -丁內酯、環己酮、環戊酮等，以 N-甲基-2-吡咯啉酮為佳。此等溶劑使用作為聚合溶劑時，能夠直接使用作為製造後述的撓性覆金屬積層體之溶液。

又，亦能夠將該等的一部分，使用甲苯、二甲苯等烴系有機溶劑、二甘醇二甲醚、三甘醇二甲醚、四氫呋喃等醚系有機溶劑；及甲基乙基酮、甲基異丁基酮等酮系有機溶劑取代。

在本發明所使用的聚醯胺醯亞胺樹脂的分子量，以具有相當於在 N-甲基-2-吡咯啉酮中(聚合物濃度 0.5 g/dl)、於 30℃ 的對數黏度為 0.8 至 2.5 dl/g 之分子量者為佳，以具有相當於 0.9 至 2.3 dl/g 之分子量者為較佳，以具有相當於 1.0 至 2.0 dl/g 之分子量者為更佳。對數黏度小於 0.8 dl/g 時，會有機械特性不充分的情況，又，大於 2.5 dl/g 時，因為溶液黏度變高，成形加工為撓性覆金屬積層體變為困難，乃

是不佳。

該對數黏度的控制能夠藉由調整酸成分與胺成分的莫耳比來調整。例如藉由考慮異氰酸酯與溶劑的反應而適當地調整胺成分的莫耳比來達成。

又，必要時爲了改良撓性覆金屬積層體或撓性印刷配線板的各種特性，例如機械特性、電特性、滑性及難燃性等之目的，亦可在本發明的上述耐熱性樹脂溶液，混合其他的樹脂或有機化合物及無機化合物，或是使其等進行反應。例如在不損害本發明的目的之範圍，可以並用滑劑(二氧化矽、滑石、矽等)、黏著促進劑、難燃劑(磷系或三吡啶系、氫氧化鋁等)、安定劑(抗氧化劑、紫外線吸收劑、聚合抑制劑等)、鍍敷活性化劑、有機或無機填料(滑石、氧化鈦、氟系聚合物微粒子、顏料、染料、碳化鈣等)、其他如矽化合物、氟化合物、異氰酸酯化合物、嵌段異氰酸酯化合物、丙烯酸樹脂、胺基甲酸酯樹脂、聚酯樹脂、聚醯胺樹脂、環氧樹脂、酚樹脂之樹脂或有機化合物、或此等的硬化劑、氧化矽、氧化鈦、碳酸鈣及氧化鐵等的無機化合物。

在本發明所使用的環己烷三羧酸酐係存在有順式、反式、軸向、赤道(equatorial)的異構體，能夠藉由蒸餾、再結晶等眾所周知的方法來分離精製，此等的混合比沒有特別限定。

本發明所使用的酸成分必須有環己烷三羧酸二酐，但是在不損害本發明效果的範圍亦可並用其他的酸成分。沒

有特別限定，可舉出例如 3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐、2,3,3',4'-聯苯四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯基酮四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯基磺四羧酸二酐、4,4'-羥基二酞酸酐、1,4,5,8-萘四羧酸二酐、1,4,5,6-萘四羧酸二酐、2,3,6,7-萘四羧酸二酐、3,4,9,10-蒽四羧酸二酐、丁烷-1,2,3,4-四羧酸酐、環戊烷-1,2,3,4-四羧酸酐、己二酸、壬二酸、癸二酸、環己烷-4,4'-二羧酸、丁烷-1,2,4-三羧酸酐等。此等酸成分可單獨使用 1 種，亦可混合使用 2 種以上。

又，在通式(2)、通式(3)、通式(4)、通式(5)、通式(6)，在不損害本發明效果的範圍亦可並用其他的二胺或二異氰酸酯。沒有特別限定，可舉出例如 2,2'-雙(三氟甲基)聯苯胺、對苯二胺、間苯二胺、2,4-二胺基甲苯、2,5-二胺基甲苯、2,4-二胺基二甲苯、2,4-二胺基杜烯、4,4'-二胺基苯基甲烷、4,4'-亞甲雙(2-甲基苯胺)、4,4'-亞甲雙(2-乙基苯胺)、4,4'-亞甲雙(2,6-二甲基苯胺)、4,4'-亞甲雙(2,6-二乙基苯胺)、3,4'-二胺基二苯基醚、3,3'-二胺基二苯基醚、2,4'-二胺基二苯基醚、4,4'-二胺基二苯基磺、3,3'-二胺基二苯基磺、4,4'-二胺基二苯基酮、3,3'-二胺基二苯基酮、4,4'-二胺基二苯基硫醚、3,3'-二胺基二苯基硫醚、4,4'-二胺基二苯基丙烷、3,3'-二胺基二苯基丙烷、4,4'-二胺基苯甲醯苯胺、對二甲苯二胺、間二甲苯二胺、1,4-萘二胺、1,5-萘二胺、2,6-萘二胺、2,7-萘二胺、聯苯胺、3,3'-二羥基聯苯胺、3,3'-二甲氧基聯苯胺、聯間甲苯胺、1,4-雙(4-胺基苯氧基)苯、1,3-雙(4-胺基苯氧基)苯、1,3-雙(3-胺基苯氧

基)苯、4,4'-雙(4-胺基苯氧基)聯苯、雙(4-(3-胺基苯氧基)苯基)砜、雙(4-(4-胺基苯氧基)苯基)砜、2,2-雙(4-(4-胺基苯氧基)苯基)丙烷、2,2-雙(4-(4-胺基苯氧基)苯基)六氟丙烷、2,2-雙(4-胺基苯基)六氟丙烷、對第三苯二胺等的芳香族二胺或該等芳香族二胺的二異氰酸酯化合物；及反式-1,4-二胺基己烷、順式-1,4-二胺基己烷、1,4-二胺基環己烷(反式/順式混合物)、1,3-二胺基環己烷、4,4'-亞甲雙(環己胺)(反式體、順式體、順式/反式混合物)、異佛爾酮二胺、1,4-環己烷雙(甲胺)、2,5-雙(胺基甲基)雙環[2.2.1]庚烷、2,6-雙(胺基甲基)雙環[2.2.1]庚烷、3,8-雙(胺基甲基)三環[5.2.1.0]癸烷、1,3-二胺基金剛烷、4,4'-亞甲雙(2-甲基環己基胺)、4,4'-亞甲雙(2-乙基環己基胺)、4,4'-亞甲雙(2,6-二甲基環己基胺)、4,4'-亞甲雙(2,6-二乙基環己基胺)、2,2-雙(4-胺基環己基)丙烷、2,2-雙(4-胺基環己基)六氟丙烷、1,3-丙二胺、1,4-四亞甲二胺、1,5-五亞甲二胺、1,6-六亞甲二胺、1,7-七亞甲二胺、1,8-八亞甲二胺、1,9-九亞甲二胺等脂肪族二胺等或該等脂肪族二胺的二異氰酸酯化合物。又，此等亦可並用2種以上。此等二胺可單獨使用1種，亦可混合使用2種以上。

本發明的撓性覆金屬積層體能夠藉由上述的聚合而得到，能夠藉由在金屬箔上直接塗布聚醯胺醯亞胺溶液，並乾燥使其硬化，或是使用上述的聚醯胺醯亞胺溶液，首先製造薄膜，再透過黏著劑與金屬箔層積而得到。

將聚醯胺醯亞胺溶液直接塗布在金屬箔上，並乾燥使

其硬化來得到撓性覆金屬積層體之方法，沒有特別限定，能夠使用先前眾所周知的方法。例如，藉由將在金屬箔上以需要厚度塗布聚醯胺醯亞胺溶液並於 $40^{\circ}\text{C} \sim 180^{\circ}\text{C}$ 的溫度使其乾燥，接著在空氣中、氮氣等惰性氣體環境中或真空中以 $200^{\circ}\text{C} \sim 400^{\circ}\text{C}$ 的溫度熱處理，能夠得到本發明的撓性覆金屬積層體。又，亦能夠使用黏著劑貼合所得到的 2 片撓性印刷基板的非金屬箔側之間，或是所得到的撓性印刷基板的非金屬箔側與銅箔，作為兩面型的撓性印刷基板。

又，首先使用聚醯胺醯亞胺溶液來製造薄膜，再透過黏著劑與金屬箔層積而得到覆金屬積層體之方法沒有特別限定，能夠使用眾所周知的方法。例如，藉由在環狀皮帶、轉筒、載體薄膜等支撐物上，塗布前述的聚醯胺醯亞胺溶液，並在 $40^{\circ}\text{C} \sim 180^{\circ}\text{C}$ 的溫度使塗膜乾燥，且依照情況，從該支撐物將薄膜剝離後，在 $200^{\circ}\text{C} \sim 400^{\circ}\text{C}$ 的溫度處理，來製造聚醯胺醯亞胺薄膜，並以黏著劑藉由加熱層壓等方法貼合該薄膜與金屬箔，來得到本發明的覆金屬積層體。又，在所得到的撓性印刷基板的非金屬箔側，使用黏著劑貼合金屬箔，亦能夠得到兩面型撓性印刷基板。

當然，製造撓性覆金屬積層體所使用的聚醯胺醯亞胺樹脂，亦可以是先質之聚醯胺醯胺酸，此時，能夠在上述的各乾燥、硬化製程，變更溫度等條件來製造。

在本發明所使用的金屬箔能夠使用銅箔、鋁箔、鋼箔及鎳箔，亦能夠使用將該等複合而成的複合金屬箔或使用

鋅或鉻化合物等其他金屬處理而成之金屬箔。金屬箔的厚度沒有特別限定，例如能夠適當地使用 1～50 微米的金屬箔。又，爲了抑制撓性印刷基板卷曲的目的，推薦拉伸強度爲 350N/mm^2 以上、較佳是 550N/mm^2 以上的金屬箔。

形成撓性印刷基板時所使用的黏著劑，沒有特別限定，能夠使用丙烯酸丁二烯橡膠(NBR)系黏著劑、聚醯胺系黏著劑、聚酯系黏著劑、聚酯型胺基甲酸酯系黏著劑、環氧樹脂系、丙烯酸樹脂系、聚醯亞胺樹脂系、聚醯胺醯亞胺樹脂系、聚酯型醯亞胺樹脂系等的黏著劑，從無色透明性、耐彎曲性而言，以聚酯或聚酯型胺基甲酸酯樹脂系、或調配此等樹脂與環氧樹脂而成的樹脂組成物爲佳，黏著劑層的厚度以 5～30 微米左右爲佳。又，從耐熱性、黏著性等而言，以聚醯亞胺樹脂系、聚醯胺醯亞胺系樹脂、或調配此等樹脂與環氧樹脂而成的樹脂組成物爲佳，黏著劑層的厚度以 5～30 微米左右爲佳。黏著劑的厚度只要不會阻礙撓性印刷配線基板的性能，沒有特別限定，厚度太薄時，會有無法得到充分的黏著性之情形，另一方面，厚度太厚時，會有加工性(乾燥性、塗布性)等降低的情形。

又，在本發明撓性覆金屬積層體，聚醯胺醯亞胺層的厚度能夠選自廣濶的範圍，通常係全乾後的厚度爲 5～100 微米左右，以 10～50 微米左右爲佳。厚度小於 5 微米時，薄膜強度等機械性質或處理性變差，另一方面，厚度大於 100 微米時撓性等特性或加工性(乾燥性、塗布性)等有降低的傾向。聚醯胺醯亞胺層的玻璃轉移溫度以 250°C 以上爲

佳，以 280°C 以上為較佳，以 300°C 以上為更佳。小於 250°C 時有產生焊錫耐熱性等不良的可能性。又，本發明的撓性覆金屬積層體按照必要亦可施加表面處理。例如能夠施行加水分解、低溫電漿、物理性粗面化及易黏著塗布處理等表面處理。

在將該聚醯胺醯亞胺樹脂形成乾燥膜厚度為 12.5 微米薄膜時，該薄膜在波長 500 奈米時之光線透射率必須為 80% 以上。而且，以 85% 以上為更佳，以 90% 以上為最佳。光線透射率小於 80% 以下時，使用本樹脂作為撓性印刷配線板時的透明性無法稱為充分，會有無法充分滿足作為使用於液晶顯示器之透明基板的特性的可能性。為了更提高該聚醯胺醯亞胺樹脂的透明性可舉出一個例子，係相對於總酸成分，增加環己烷三羧酸酐的比率。而且，本發明所使用的聚醯胺醯亞胺樹脂的熱膨脹率以 1ppm 以上 40ppm 以下為佳，以 5ppm 以上 35ppm 以下為較佳，以 10ppm 以上 30ppm 以下為更佳。小於 1ppm 或大於 40ppm ，因為組合聚醯胺醯亞胺樹脂與金屬層（例如銅：熱膨脹率 18ppm ）或金屬氧化物層時，因為熱膨脹率差異變大，會產生積層體的翹曲、內部應力殘留所引起的變形、破裂等，乃是不佳。

又，該熱膨脹率係例如能夠藉由相對於總胺成分，使聯鄰甲苯胺異氰酸酯、萘二異氰酸酯的比率變大等，適當地選定本發明的樹脂結構、組成來達成。

藉由使用本發明的撓性覆金屬積層體，能夠得到兼具優良的耐熱性、柔軟性、低熱膨脹性及充分的無色透明性

之撓性印刷配線板。該製造方法能夠使用先前眾所周知的製程來製造。例如，首先製造在聚醯亞胺等的薄膜層積黏著劑層而成的附帶黏著劑之保護薄膜。另一方面，在本發明的撓性金屬積層板的金屬箔面將需要的電路圖案化，接著進行蝕刻、水洗乾燥處理，來製造已電路加工的撓性覆金屬積層基體。藉由將如此進行所得到的附帶黏著劑之保護薄膜與電路加工後的撓性覆金屬積層體貼合，能夠得到本發明的撓性印刷配線基板。製造附帶黏著劑之保護薄膜時之薄膜沒有特別限定，從耐熱性、無色透明性而言，以使用含有脂環族基之聚醯亞胺系樹脂薄膜、含有脂環族基之聚醯胺醯亞胺樹脂薄膜為佳，以使用由耐熱性、無色透明性柔軟性優良之本發明的撓性金屬積層體所使用的聚醯胺醯亞胺系樹脂所構成的薄膜為更佳。

被覆電路表面的方法亦能夠應用網版印刷法將液狀的被覆劑塗布在配線板之方法。液狀的被覆劑能夠使用先前眾所周知的環氧系或聚醯亞胺系的油墨，從耐熱性等觀點以聚醯亞胺系為特佳。沒有特別限定，從耐熱性、無色透明性而言，以使用含有脂環族基之聚醯亞胺系樹脂、含有脂環族基之聚醯胺醯亞胺樹脂系為佳，以使用耐熱性、無色透明性柔軟性優良之本發明的撓性金屬積層體所使用的聚醯胺醯亞胺系樹脂為佳。

本發明的撓性印刷配線板之貼合保護薄膜或是塗布液狀的被覆劑並硬化/乾燥後的非電路部在波長500奈米的光線透射率為50%以上，以60%以上為佳，以70%以上為更

佳，以 100% 為最佳。光線透射率小於 50% 時，透明性無法稱為充分，有未能充分滿足作為液晶顯示器等所使用的透明薄膜基板時之特性之可能性。為了提高光線透射率，能夠藉由大量地使用環己烷三羧酸酐作為聚醯胺醯亞胺樹脂的酸成分來達成。

保護薄膜以使用本發明樹脂或本發明的薄膜為佳。

實施例

以下，舉出實施例來更具體地說明本發明，但是本發明未限定於此等實施例。又，實施例所記載的測定值係藉由以下方法測定得到的。又，實施例中只記載為「份」時係表示「質量份」。

對數黏度：以聚合物濃度為 0.5dl/g 的方式溶解於 N-甲基-2-吡咯啉酮，藉由烏伯勞德型黏度管於 30℃ 測定在該溶液的溶液黏度及溶劑黏度，並以下述的式計算。

$$\text{對數黏度 (dl/g)} = [\ln(V1/V2)]/V3$$

上述式中，V1 係表示藉由烏伯勞德黏度管測定的溶液黏度，V2 係表示藉由烏伯勞德黏度管測定的溶劑黏度，V1 及 V2 係由聚合物溶液及溶劑(N-甲基-2-吡咯啉酮)通過黏度管的時間求取。又，V3 係聚合物濃度(d1/g)。

Tg：藉由 TMA(熱機械分析/理學股份公司製)拉伸負荷法，使用以下的條件測定將本發明的撓性覆金屬積層體的金屬箔蝕刻除去後之樹脂薄膜層的玻璃轉移溫度。又，薄膜係進行測定在氮氣中以升溫速度 10℃/分鐘，一次升溫至反曲點並隨後冷卻至室溫而成的薄膜。

負荷：5 克

試片尺寸：4(寬度)×20(長度)毫米

升溫速度：10℃ /分鐘

環境氣體：氮氣

熱膨脹係數：TMA(熱機械分析/理學股份公司製)藉由拉伸負荷法採用以下的條件測定將本發明的撓性覆金屬積層體的金屬箔蝕刻除去後之樹脂薄膜層的熱膨脹係數。又，薄膜係進行測定在氮氣中以升溫速度 10℃ /分鐘，一次升溫至反曲點，並隨後冷卻至室溫而成的薄膜。

負荷：1 克

試片尺寸：4(寬度)×20(長度)毫米

升溫速度：10℃ /分鐘

環境氣體：氮氣

測定溫度範圍：100℃ ~ 200℃

焊錫耐熱性：藉由減除法(subtraction)蝕刻加工撓性覆金屬積層體的金屬箔(35%氯化鐵溶液)，來製造寬度 1 毫米的電路圖案而成的試樣，於 25℃、65%(濕度)調濕 24 小時並溶劑洗淨後，浸漬於 300℃ 的噴流焊錫浴 20 秒，並觀察有無剝落或膨脹等外觀異常。

(判定)○：外觀無異常

△：外觀少許異常

×：外觀異常

黏著強度：依據 IPC-FC241(IPC-TM-650, 2.4.9(A))，使用依據減除法製造電路圖案而成的試片，來測電路圖案與聚

醯亞胺系樹脂層之黏著強度。

薄膜的強度、延伸度、彈性模數：從蝕刻除去金屬箔而得到的樹脂薄膜，製造寬度 10 毫米、長度 100 毫米的試片，並使用拉伸試驗機(商品名「TENSILON 拉伸試驗機」、東洋 BALDWIN 公司製)，以拉伸速度 20 毫米/分鐘、夾具間距離 40 毫米來測定。

光線透射率：使用分光光度計(商品名「UV-3150」、島津製作所(股)製)測定。

尺寸變化率：依據 IPC-TM-650,2.2.4(b)之電路加工前後(B 法)，及依據 IPC-TM-650,2.2.4(c)之電路加工前後(C 法：150℃×30 分的條件)，各自測定 MD 方向。

實施例 1

在反應容器加入 19.8 克(0.1 莫耳)環己烷三羧酸酐、26.4 克聯鄰甲苯胺二異氰酸酯、0.11 克氟化鉀，並溶解於 150 克 N-甲基-2-吡咯啉酮後，藉由在氮氣氣流下邊攪拌，邊使其在 80℃～150℃反應 8 小時，得到透明且黏稠的聚醯胺醯亞胺溶液。所得到的聚醯胺醯亞胺的對數黏度為 1.1dl/g。

將如以上進行所得到的聚醯胺醯亞胺溶液，使用刮刀塗布機以脫溶劑後的厚度成為 12.5 微米的方式塗布在厚度 18 微米的電解銅箔(商品名「FWL」、古河 SAKITFOIL(股)製)。接著，在 100℃的溫度乾燥 5 分鐘，來得到初期乾燥後的撓性覆金屬積層體。接著，將初期乾燥後的積層體，以塗布面為外側的方式纏繞在外徑為 6 英吋的鋁罐，並在

惰性烘箱於氮氣流下(流量：20 升/分鐘)於 200℃ 1 小時、250℃ 1 小時、進而在 300℃ 30 分鐘進行階段性熱處理，來製造積層板，並評價表 1、表 2 所示內容的各種特性。又，將聚醯胺醯亞胺溶液以乾燥厚度成為 12.5 微米的方式塗布在厚度 100 微米的脫模性聚酯薄膜上，並在 100℃ 乾燥 5 分鐘後，從脫模性聚酯薄膜剝離。將剝離後的薄膜固定在鐵框上，並在惰性烘箱於氮氣氣流下(流量：20 升/分鐘)於 200℃ 1 小時、250℃ 1 小時、進而在 300℃ 30 分鐘進行階段性熱處理，來製造聚醯胺醯亞胺薄膜，評價表 1、表 2 所示內容的各種特性。結果如表 1、表 2 所示。

實施例 2

在反應容器加入 17.8 克(0.09 莫耳)環己烷三羧酸酐、1.7 克(0.01 莫耳)對酞酸、26.4 克(0.1 莫耳)聯鄰甲苯胺二異氰酸酯、0.15 克三伸乙二胺，並溶解於 150 克 N-甲基-2-吡咯啉酮後，藉由在氮氣氣流下邊攪拌，邊使其在 80℃ ~ 150℃ 反應 8 小時，得到透明且黏稠的聚醯胺醯亞胺溶液。所得到的聚醯胺醯亞胺的對數黏度為 1.0 dl/g。

將如以上進行所得到的聚醯胺醯亞胺溶液，使用刮刀塗布機以脫溶劑後的厚度成為 12.5 微米的方式塗布在厚度 18 微米的電解銅箔(商品名「FWL」、古河 SAKITFOIL(股)製)。接著，在 100℃ 的溫度乾燥 5 分鐘，來得到初期乾燥後的撓性覆金屬積層體。接著，將初期乾燥後的積層體，以塗布面為外側的方式纏繞在外徑為 6 英吋的鋁罐，並在惰性烘箱於氮氣流下(流量：20 升/分鐘)進行階段性熱處

理，在 200℃ 1 小時、250℃ 1 小時、進而 300℃ 30 分鐘，來製造積層板，並評價表 1 所示內容的各種特性。又，將聚醯胺醯亞胺溶液以乾燥厚度成為 12.5 微米的方式塗布在厚度 100 微米的脫模性聚酯薄膜上，並在 100℃ 乾燥 5 分鐘後，從脫模性聚酯薄膜剝離。將剝離後的薄膜固定在鐵框上，並在惰性烘箱於氮氣氣流下(流量：20 升/分鐘)進行階段性熱處理，在 200℃ 1 小時、250℃ 1 小時、進而 300℃ 30 分鐘，來製造聚醯胺醯亞胺薄膜，評價表 1、表 2 所示內容的各種特性。結果如表 1、表 2 所示。

實施例 3～5

與實施例 1、2 同樣地進行，來製造表 1、表 2 所記載的聚醯胺醯亞胺溶液，製造撓性覆金屬積層板及薄膜，並評價各種特性。結果如表 1、表 2 所示。

比較例 1

除了變更為 7.9 克(0.04 莫耳)環己烷三羧酸酐、10.0 克(0.06 莫耳)對酞酸以外，與實施例 2 同樣地進行製造聚醯胺醯亞胺溶液，但是聚合時樹脂析出且不溶化。

實施例 6

在反應容器加入 17.8 克(0.09 莫耳)環己烷三羧酸酐、1.9 克(0.01 莫耳)1,2,4-苯三甲酸酐、26.4 克(0.1 莫耳)聯鄰甲苯胺二異氰酸酯、0.15 克三伸乙二胺，並溶解於 150 克 N-甲基-2-吡咯啉酮後，藉由在氮氣氣流下邊攪拌，邊使其在 80℃～150℃ 反應 8 小時，得到透明且黏稠的聚醯胺醯亞胺溶液。所得到的聚醯胺醯亞胺的對數黏度為 1.1 dl/g。

將如以上進行所得到的聚醯胺醯亞胺溶液，使用刮刀塗布機以脫溶劑後的厚度成爲 12.5 微米的方式塗布在厚度 18 微米的電解銅箔(商品名「FWL」、古河 SAKITFOIL(股)製)。接著，在 100℃ 的溫度乾燥 5 分鐘，來得到初期乾燥後的撓性覆金屬積層體。接著，將初期乾燥後的積層體，以塗布面爲外側的方式纏繞在外徑爲 6 英吋的鋁罐，並在惰性烘箱於氮氣流下(流量：20 升/分鐘)進行階段性熱處理，在 200℃ 1 小時、250℃ 1 小時、進而 300℃ 30 分鐘，來製造積層板，並評價表 1 所示內容的各種特性。又，將聚醯胺醯亞胺溶液以乾燥厚度成爲 12.5 微米的方式塗布在厚度 100 微米的脫模性聚酯薄膜上，並在 100℃ 乾燥 5 分鐘後，從脫模性聚酯薄膜剝離。將剝離後的薄膜固定在鐵框上，並在惰性烘箱於氮氣氣流下(流量：20 升/分鐘)進行階段性熱處理，在 200℃ 1 小時、250℃ 1 小時、進而 300℃ 30 分鐘，來製造聚醯胺醯亞胺薄膜，評價表 1、表 2 所示內容的各種特性。結果如表 1、表 2 所示。

實施例 7

在反應容器加入 17.8 克(0.09 莫耳)環己烷三羧酸酐、2.4 克(0.01 莫耳)4,4'-聯苯二羧酸、26.4 克(0.1 莫耳)聯鄰甲苯胺二異氰酸酯、0.15 克三伸乙二胺，並溶解於 150 克 N-甲基-2-吡咯啉酮後，藉由在氮氣氣流下邊攪拌，邊使其在 80℃ ~ 150℃ 反應 8 小時，得到透明且黏稠的聚醯胺醯亞胺溶液。所得到的聚醯胺醯亞胺的對數黏度爲 1.1 dl/g。

將如以上進行所得到的聚醯胺醯亞胺溶液，使用刮刀

塗布機以脫溶劑後的厚度成爲 12.5 微米的方式塗布在厚度 18 微米的電解銅箔(商品名「FWL」、古河 SAKITFOIL(股)製)。接著，在 100℃ 的溫度乾燥 5 分鐘，來得到初期乾燥後的撓性覆金屬積層體。接著，將初期乾燥後的積層體，以塗布面爲外側的方式纏繞在外徑爲 6 英吋的鋁罐，並在惰性烘箱於氮氣流下(流量：20 升/分鐘)進行階段性熱處理，在 200℃ 1 小時、250℃ 1 小時、進而 300℃ 30 分鐘，來製造積層板，並評價表 1 所示內容的各種特性。又，將聚醯胺醯亞胺溶液以乾燥厚度成爲 12.5 微米的方式塗布在厚度 100 微米的脫模性聚酯薄膜上，並在 100℃ 乾燥 5 分鐘後，從脫模性聚酯薄膜剝離。將剝離後的薄膜固定在鐵框上，並在惰性烘箱於氮氣氣流下(流量：20 升/分鐘)進行階段性熱處理，在 200℃ 1 小時、250℃ 1 小時、進而 300℃ 30 分鐘，來製造聚醯胺醯亞胺薄膜，評價表 1、表 2 所示內容的各種特性。結果如表 1、表 2 所示。

比較例 2

在實施例 6，除了使用 19.0 克(0.10 莫耳)1,2,4-苯三甲酸酐、21.1 克(0.08 莫耳)聯鄰甲苯胺二異氰酸酯、3.5 克(0.02 莫耳)甲苯二異氰酸酯以外，同樣地進行來製造聚醯胺醯亞胺樹脂。所得到的聚醯胺醯亞胺的對數黏度爲 1.5 dl/g。接著，與實施例 6 同樣地進行，來進行製造撓性覆金屬積層板及製造薄膜，並評價表 1、表 2 所示內容的各種特性，光線透射率顯著地降低。結果如表 1、表 2 所示。

比較例 3

在實施例 6，除了使用 25.1 克 (0.095 莫耳) 聯鄰甲苯胺二異氰酸酯以外，同樣地進行來製造聚醯胺醯亞胺樹脂。所得到的聚醯胺醯亞胺的對數黏度為 0.4 d1/g。接著，與實施例 6 同樣地進行，來進行製造撓性覆金屬積層板及製造薄膜，並評價表 1、表 2 所示內容的各種特性。結果如表 1、表 2 所示。

[表 1] 對數黏度及薄膜的物性

	組成	對數黏度	Tg (°C)	CTE (ppm/K)	強度 (MPa)	延伸度 (%)	彈性模數 (GPa)	光線透射率 (%)	備註
實施例 1	CHT/TODI 100/100 莫耳	1.1	300	33	140	30	3.9	89	
實施例 2	CHT/TPA/TODI 90/10/100 莫耳	1.0	305	30	140	24	4.0	87	
實施例 3	CHT/TPA/TODI 90/10/99 莫耳	0.8	303	31	120	20	4.0	87	
實施例 4	CHT/TPA/TODI 90/10/101 莫耳	2.3	306	30	165	40	4.1	88	
實施例 5	CHT/TPA/TODI 90/10/100 莫耳	1.0	306	29	142	23	4.1	86	添加滑劑
比較例 1	CHT/TPA/TODI 40/60/100 莫耳	不溶	-	-	-	-	-	-	
實施例 6	CHT/TMA/TODI 90/10/100 莫耳	1.1	305	31	135	26	4.0	86	
實施例 7	CHT/BB/TODI 90/10/100 莫耳	1.1	310	29	145	20	4.2	85	
實施例 10	CHT/TMA/TODI 40/60/100 莫耳	1.2	310	29	155	23	4.3	45	
實施例 11	CHT/TMA/TODI 60/40/100 莫耳	0.9	300	33	160	19	4.0	55	
比較例 2	TMA/TODI/TDI 100/80/20 莫耳	1.5	300	30	170	40	6.0	35	
比較例 3	CHT/TMA/TODI 90/10/95 莫耳	0.4	240	35	45	3	4.0	86	
比較例 4	CHT/TPA/TODI 90/10/95 莫耳	0.5	300	32	50	5	3.9	86	
比較例 5	CHT/TPA/TODI 90/10/102 莫耳	凝膠化	-	-	-	-	-	-	-

[表 2] 撓性覆金屬積層體(在一面層積銅箔)的特性

	組成	焊錫耐熱性	黏著強度 (N/cm)	尺寸變化率 B 法	尺寸變化率 C 法	備註
實施例 1	CHT/TODI 100/100 莫耳	○	10.6	-0.08	-0.05	
實施例 2	CHT/TPA/TODI 90/10/100 莫耳	○	9.8	-0.06	-0.04	
實施例 3	CHT/TPA/TODI 90/10/99 莫耳	○	8.8	-0.05	-0.03	
實施例 4	CHT/TPA/TODI 90/10/101 莫耳	○	10.0	-0.07	-0.05	
實施例 5	CHT/TPA/TODI 90/10/100 莫耳	○	9.7	-0.06	-0.04	添加 滑劑
比較例 1	CHT/TPA/TODI 40/60/100 莫耳	-	-	-	-	
實施例 6	CHT/TMA/TODI 90/10/100 莫耳	○	10.1	-0.05	-0.05	
實施例 7	CHT/BB/TODI 90/10/100 莫耳	○	9.6	-0.04	-0.04	
實施例 10	CHT/TMA/TODI 40/60/100 莫耳	○	10.3	-0.04	-0.04	
實施例 11	CHT/TMA/TODI 60/40/100 莫耳	○	9.5	-0.06	-0.08	
比較例 2	TMA/TODI/TDI 100/80/20 莫耳	○	10.0	-0.03	-0.03	
比較例 3	CHT/TMA/TODI 90/10/95 莫耳	×	-基材破壞	-基材破壞	-基材破壞	
比較例 4	CHT/TPA/TODI 90/10/95 莫耳	×	-基材破壞	-基材破壞	-基材破壞	
比較例 5	CHT/TPA/TODI 90/10/102 莫耳	-	-	-	-	

比較例 4、5

與實施例 2 同樣地進行，來進行製造表 1、表 2 所記載的聚醯胺醯亞胺溶液、撓性覆金屬積層板及薄膜，並評價各種特性。結果如表 1、表 2 所示。

實施例 8

在實施例 2 所製造的撓性覆金屬積層體，使用逗點式刮刀(commma)塗布器以乾燥後的厚度為 15 微米的方式塗布

東洋紡績(股)製黏著劑、KW(聚酯式胺基甲酸酯/環氧系；東洋紡績(股)製 KW)，並在 80℃ 乾燥 3 分鐘、在 150℃ 乾燥 3 分鐘，來得到附加黏著劑之覆銅積層體。接著，使電解銅箔(古河 SAKITFOIL(股)製 FWL)的無光面(處理面)與上述附加黏著劑之覆銅積層體的黏著劑面互相疊合，並以溫度為 160℃、壓力為 20Kgf/cm²、通過速度為 3 公尺/分鐘的條件進行輥層壓。接著以 100℃ 16 小時的條件進行後熟化，來得到無卷曲、外觀上良好的雙面型撓性覆金屬積層體。接著，評價表 3 所內容的各種特性。結果如表 3 所示。

實施例 9

在實施例 2 所製造的撓性覆金屬積層體，使用逗點式刮刀塗布器以乾燥後的厚度為 15 微米的方式塗布東洋紡績(股)製黏著劑(東 POLYESTER；GK390(東洋紡績(股)製)/環氧樹脂；BLENS(日本化藥(股)製)/硬化劑；二苯基酮四羧酸二酐(DAICEL 化學(股)製)、=100 份/45 份/8 份、濃度 40 重量%、溶劑甲基乙基酮/甲苯)，並在 80℃ 乾燥 3 分鐘、在 150℃ 乾燥 3 分鐘，來得到附加黏著劑之覆銅積層體。接著，使電解銅箔(古河 SAKITFOIL(股)製 FWL)的無光面(處理面)與上述附加黏著劑之覆銅積層體的黏著劑面互相疊合，並以溫度為 160℃、壓力為 20Kgf/cm²、通過速度為 1 公尺/分鐘的條件進行輥層壓。接著以 150℃ 8 小時的條件進行後熟化，來得到無卷曲、外觀上良好的雙面型撓性覆金屬積層體。接著，評價表 3 所內容的各種特性。結果如表 3 所示。

表 3 撓性覆金屬積層體(雙面上積層銅箔)之特性

	黏著劑組成	基材透射率 (500 奈米,%)	焊錫耐熱性	黏著強度 (N/cm)	尺寸變化率 B 法	尺寸變化率 C 法
實施例 8	東洋紡(股)製 KW	73	○	9.8	-0.07	-0.04
實施例 9	東洋紡(股)製 GK	75	○	9.7	-0.06	-0.04

實施例 10

除了使用 7.9 克(0.04 莫耳)環己烷三羧酸酐、11.5 克(0.06 莫耳)1,2,4-苯三甲酸以外，與實施例 6 同樣地製造聚醯胺醯亞胺溶液。所得到的聚醯胺醯亞胺的對數黏度為 1.2dl/g。接著與實施例 6 同樣地進行，來製造撓性覆金屬積層板，評價表 1、表 2 所內容的各種特性。結果如表 1、2 所示。

實施例 11

與實施例 10 同樣地製造聚醯胺醯亞胺溶液、撓性覆金屬積層板及薄膜，評價各種特性。結果如表 1、2 所示。

實施例 12

在實施例 9 所製造的撓性覆金屬積層板的銅箔表面層積感光光阻，並藉由罩幕薄膜曝光、燒結、顯像，來轉印必要的圖案(IPC-FC241、JIS Z3197、或 JIS C 5016 所記載的評價用圖案)。接著，使用 40℃ 的 35%氯化銅溶液來蝕刻除去銅箔，並使用鹼來除去使用於形成電路之光阻，且對基材的兩側進行電路加工。

接著，在基材的兩側全面藉由網版印刷法，以膜厚度

爲 10 微米的方式使用不鏽鋼製的網眼 #200 的印刷版，塗布以東洋紡績(股)製塗布劑 HR15ET 作爲基質之油墨(在 100 脂環族聚醯胺醯亞胺樹脂調配 2 份丙烯酸樹脂(共榮社(股)製 AC-326F)、10 份二氧化矽)，並在 80℃ 乾燥 5 分鐘、在 150℃ 乾燥 1 小時、在 180℃ 乾燥 20 分鐘。

所得到的撓性印刷配線板的非電路部的透射率爲 80% 且具有良好的無色透明性。

比較例 6

除了將覆蓋塗布的印墨變更爲東洋紡績(股)製 COVERCOATINK AS710(芳香族醯胺醯亞胺樹脂系)以外，與實施例 12 同樣地進行，來製造撓性印刷配線板。所得到的撓性印刷配線板的非電路部的透明材料係著色爲黃褐色。

實施例 13

在實施例 1 所製造的聚醯胺醯亞胺薄膜，使用逗點式刮刀式塗布器以乾燥後的厚度爲 15 微米的方式塗布聚酯式胺基甲酸酯系黏著劑(東洋紡績(股)製 KW)，並在 80℃ 乾燥 3 分鐘、在 150℃ 乾燥 3 分鐘，而得到附帶黏著劑之薄膜。

接著，在實施例 9 的雙面撓性覆金屬積層體的基材兩側，在藉由與實施例 12 同樣方法進行電路加工而成的基板的電路面(兩側)，使上述附帶黏著劑之薄膜的黏著劑面互相重疊，並加壓層壓(160℃ × 4 分鐘、壓力 20 Kg f/cm² (196.138 N/cm²))、後熟化(100℃ × 16 小時)，得到在兩側進行

覆蓋層而成的撓性印刷配線板。

所得到的撓性印刷配線板的非電路部的透射率為 85% 且具有良好的無色透明性。

比較例 7

除了使用 12.5 微米之市售芳香族聚醯亞胺 (KANAKA (股)製 APIKAL NPI)代替製造實施例 13 所製造的附帶黏著劑之薄膜所使用的聚醯胺醯亞胺薄膜以外，與實施例 13 同樣地得到在兩側進行覆蓋層加工而成的撓性印刷配線板。所得到的配線板的非電路部的光線透射率為 20%，無法得到滿足的無色透明性。

產業上之利用可能性

如上述，藉由本發明能夠廉價地製造兼具優良的耐熱性、柔軟性、低熱膨脹性及充分的撓性覆金屬積層體及使用其之無色透明性撓性印刷配線板。藉此，能夠使用於電子機器等廣闊的領域。特別適合使用於液晶顯示器等作為透明薄膜基板

【圖式簡單說明】

無。

【元件符號說明】

無。

五、中文發明摘要：

本發明的課題係提供一種撓性覆金屬積層體及使用其所得到的撓性印刷配線板，該撓性覆金屬積層體兼具優良的耐熱性、柔軟性、低熱膨脹性及充分的無色透明性。

本發明的解決手段係提供一種無色透明撓性覆金屬積層體，其係在以環己烷三羧酸酐作為主成分之聚醯胺醯亞胺樹脂層的至少一面，直接層積或透過黏著劑層積金屬箔而成之撓性覆金屬積層體，其中該聚醯胺酸的對數黏度為 0.8 dl/g 以上 2.5 dl/g 以下。

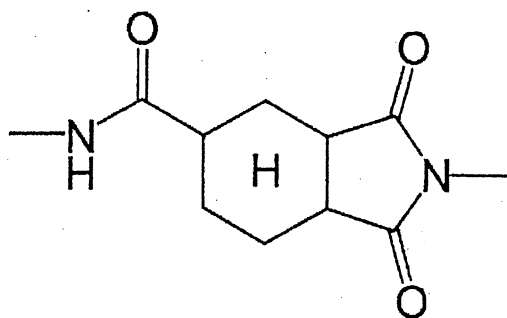
六、英文發明摘要：

The object of the present invention is providing a flexible metal-stuck laminator having excellent thermal resistance, flexibility, low thermal expansibility together with sufficiently colorless transparency, and providing a flexible wiring board using it.

The solution of the present invention is providing a flexible metal-stuck laminator formed by laminating a metal foil directly or through a binder layer onto at least one surface of a polyamido imido resin layer of which the main component is cyclohexane carboxylic acid. The colorless transparent flexible metal-stuck laminator is characterized in the logarithmic viscosity of the said polyamido acid is 0.8 dl/g or more, 2.5 dl/g or less.

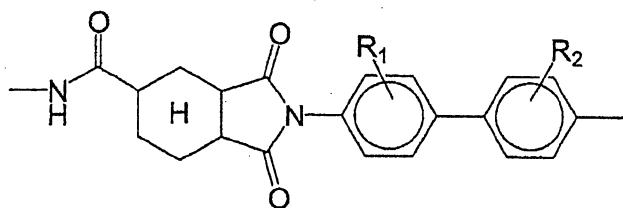
十、申請專利範圍：

1. 一種聚醯胺醯亞胺樹脂，其特徵係具有含有下述通式(1)所示結構之脂環結構，且對數黏度為 0.8 dl/g 以上 2.5 dl/g 以下，



(1)

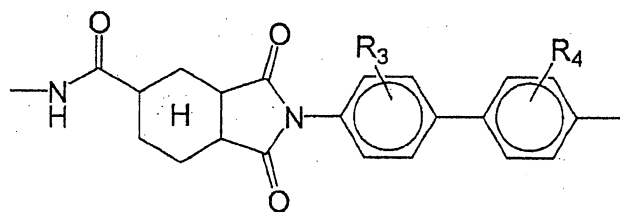
2. 如申請專利範圍第 1 項之聚醯胺醯亞胺樹脂，具有含有下述通式(2)所示結構之脂環結構，且對數黏度為 0.8 dl/g 以上 2.5 dl/g 以下，



(2)

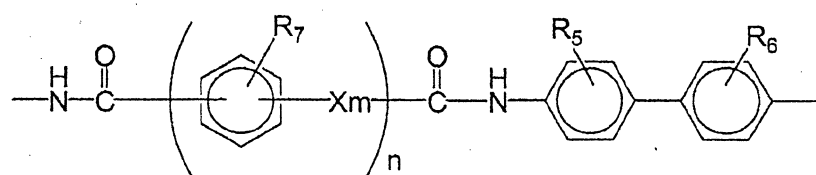
(式中，R1、R2 係各自為氫、碳數 1~3 的烷基或烯丙基，亦可含有氮、氧、硫、鹵素)。

3. 如申請專利範圍第 1 項之聚醯胺醯亞胺樹脂，其具有含有下述通式(3)及通式(4)所示結構、且通式(3)所示單元/通式(4)所示單元的比為 99.9/0.1~50/50 的範圍之脂環結構，且該聚醯胺醯亞胺樹脂之對數黏度為 0.8 dl/g 以上 2.5 dl/g 以下，



(3)

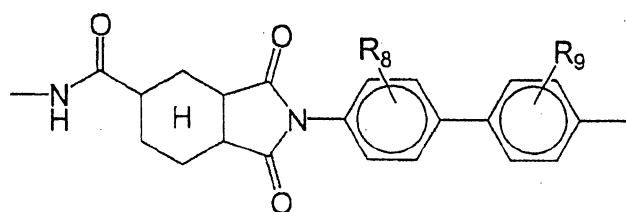
(式中， R_3 、 R_4 係各自為氫、碳數 1~3 的烷基或烯丙基，亦可含有氮、氧、硫、鹵素)，



(4)

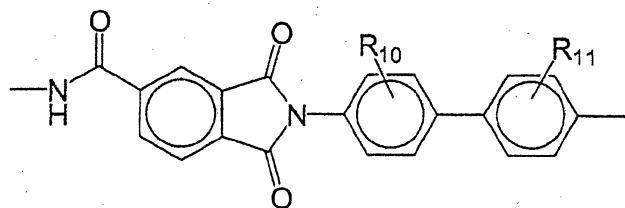
(式中， R_5 、 R_6 係各自為氫、碳數 1~3 的烷基或烯丙基，亦可含有氮、氧、硫、鹵素， R_7 係碳數 1~3 的烷基或烯丙基，亦可含有氮、氧、硫、鹵素， X 係醚基、磺酸基、或碳數 1~3 的烷基或烯丙基， m 係 0~2 的整數， n 為 1~3 的整數)。

4. 如申請專利範圍第 1 項之聚醯胺醯亞胺樹脂，其具有含有下述通式(5)及通式(6)所示結構、且通式(5)所示單元/通式(6)所示單元的比為 99.9/0.1~50/50 的範圍之脂環結構，且該聚醯胺醯亞胺樹脂之對數黏度為 0.8dl/g 以上 2.5dl/g 以下，



(5)

(式中，R8、R9 係各自為氫、碳數 1~3 的烷基或烯丙基，亦可含有氮、氧、硫、鹵素)，



(6)

(式中，R10、R11 係各自為氫、碳數 1~3 的烷基或烯丙基，亦可含有氮、氧、硫、鹵素)。

5. 一種聚醯胺醯亞胺樹脂，其特徵係如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之聚醯胺醯亞胺樹脂的玻璃轉移溫度為 250℃ 以上，將該聚醯胺醯亞胺樹脂成形為乾燥膜厚度為 12.5 微米薄膜時，該薄膜在波長 500 奈米的光線透射率為 80% 以上，且線膨脹係數為 40ppm/K 以下。
6. 一種無色透明聚醯胺醯亞胺薄膜，係使用如申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項之聚醯胺醯亞胺樹脂所製成。
7. 一種無色透明撓性覆金屬積層體，係在如申請專利範圍第 1 至 6 項中任一項之聚醯胺醯亞胺樹脂層的至少一面，直接層積或透過黏著劑層積金屬箔而成。
8. 一種無色透明撓性印刷配線板，係使用如申請專利範圍第 7 項之撓性覆金屬積層體製成。
9. 如申請專利範圍第 8 項之無色透明撓性印刷配線板，其中覆蓋層材料係使用如申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項之含脂環族基聚醯胺醯亞胺樹脂所製成。
10. 如申請專利範圍第 8 項之無色透明撓性印刷配線板，其

中覆蓋層薄膜係使用如申請專利範圍第 6 項之無色透明聚醯胺醯亞胺薄膜所製成。

11. 如申請專利範圍第 8 至 10 中任一項之無色透明撓性印刷配線板，其中覆蓋層材料層積加工後的非電路部在波長 500 奈米的光線透射率為 50% 以上。

七、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。

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無。