

(此處由本局於收
文時黏貼條碼)

754325

發明專利說明書



(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：93127755

※申請日期：93 年 09 月 14 日

※IPC 分類：B32B15/08

一、發明名稱：

(中) 可撓性金屬箔層合物

(英)

二、申請人：(共 2 人)

1. 姓 名：(中) 日本美可多龍股份有限公司

(英) NIPPON MEKTRON, LTD.

代表人：(中) 1. 安東脩二

(英)

地 址：(中) 日本國東京都港區芝大門一丁目一二番一五號

(英)

國籍：(中英) 日本

JAPAN

2. 姓 名：(中) N O K 股份有限公司

(英) NOK CORPORATION

代表人：(中) 1. 鶴正登

(英)

地 址：(中) 日本國東京都港區芝大門一丁目一二番一五號

(英)

國籍：(中英) 日本

JAPAN

三、發明人：(共 5 人)

1. 姓 名：(中) 內田仁

(英) UCHIDA, HITOSHI

國 籍：(中) 日本

(英) JAPAN

2. 姓 名：(中) 田中秀明

(英) TANAKA, HIDEAKI

國 籍：(中) 日本

(英) JAPAN

3.姓 名：(中) 菊地洋昭
(英) KIKUCHI, HIROAKI
國 籍：(中) 日本
(英) JAPAN

4.姓 名：(中) 古賀晶子
(英) KOGA, AKIKO
國 籍：(中) 日本
(英) JAPAN

5.姓 名：(中) 德光英之
(英) TOKUMITSU, HIDEYUKI
國 籍：(中) 日本
(英) JAPAN

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2003/10/17 ; 2003-357738 ☒ 有主張優先權

3.姓 名：(中) 菊地洋昭
(英) KIKUCHI, HIROAKI
國 籍：(中) 日本
(英) JAPAN

4.姓 名：(中) 古賀晶子
(英) KOGA, AKIKO
國 籍：(中) 日本
(英) JAPAN

5.姓 名：(中) 德光英之
(英) TOKUMITSU, HIDEYUKI
國 籍：(中) 日本
(英) JAPAN

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2003/10/17 ; 2003-357738 ☒ 有主張優先權

(1)

九、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關可撓性金屬箔層合物。更詳細者係有關藉由熱收縮減少尺寸變化率及其不均度，適於做為形成精細間距電路基板材料使用之可撓性金屬箔層合物者。

【先前技術】

近年來，電子機器之高性變化、高機能化、小型化之急速進展，使得電子機器所使用之電子零件小型化、輕量化之要求更高。伴隨此，針對電子零件之基材亦更被要求提昇其耐熱性、機械性強度、電氣特性等各物性，對於其半導體元件包裝方法，實裝此等之配線板上均被要求更高密度、高機能且高性能者。

特別是裝置於手機、數位相機等小型電子機器之液晶顯示器變得更高度精細、高速驅動，因此，其驅動用IC被要求其熱細之碰撞間距，於實裝其之可撓性印刷基板上亦要求為精細間距者。為確保精細間距之驅動用IC與可撓性印刷基板相互連接之信賴性，更被要求於可撓性印刷基板之高度尺寸安定性者。

通常，可撓性印刷基板係使金屬箔與樹脂層相互層合物所成之可撓性金屬箔層合物藉由光蝕刻後形成配線，以薄膜狀或液狀覆蓋物進行配線之被覆保護，必要時使端子部以金、錫、焊錫等進行鍍敷等被作成之。可撓性印刷基板之尺寸安定性其可撓性金屬箔層合物主要起因於絕緣基

(2)

底之樹脂層收縮率為公知者。

層合於可撓性金屬箔層合物之樹脂層主要係由聚醯亞胺樹脂、聚酯樹脂、玻璃環氧基樹脂、聚苯硫化物樹脂、液晶聚合物等所形成者、工業上若未被要求耐熱性時，可使用廉價之聚酯樹脂，若被要求耐熱性時則以聚醯亞胺樹脂為最理想使用者。

使芳香族四羧酸二酐與芳香族二胺進行縮聚後取得之聚醯亞胺樹脂可做為極佳耐熱性之聚合物者為公知者。製造代表貼銅板之金屬箔樹脂層合物步驟中公知者有，將反應此等各原料物質取得之 polyamic acid 有機溶劑溶液塗佈於金屬箔後，加熱之後蒸發溶劑之同時，結束聚醯亞胺化反應之方法，或，聚醯亞胺樹脂為有機溶劑可溶性時，使聚醯亞胺樹脂有機溶劑溶液塗佈於金屬箔後蒸發溶劑之方法者。或使熱塑性聚醯亞胺樹脂薄膜與金屬箔接觸後，藉由熱熔合形成雙面金屬箔聚醯亞胺樹脂層合物之方法亦被工業化者。

惟，此等方法均務必使樹脂部曝露於玻璃轉移點 T_g 以上之溫度，經過冷卻之步驟。此時，急冷後必殘留未緩和之體積，實裝步驟中加熱步驟之熱履歷出現無法避免之收縮。特別是，最近藉由可撓性印刷基板之精細型板化，被期待為藉由熱收縮小之金屬箔樹脂層合物者，同時，溫度變化後尺寸變化亦少者被期待之。

做為為減少因熱收縮之代表方法者如：專利文獻 1~7 所載之熱鍛燒方法為較多被採用者。此等方法之共通點係

(3)

其熱處理溫度與熱處理時間所成熱處理條件廣，且，不同樹脂層之種類其最適熱處理條件亦不同，因此，相關特定樹脂之處理條件被各自限定之。更且，被認為熱處理條件係依樹脂之分子結構取得試差調適之方法者，而，理論上，減少熱收縮量之明確熱處理條件並未被明示。

[專利文獻1] 特開昭54-108272號公報

[專利文獻2] 特公平07-040636號公報

[專利文獻3] 特開平09-055567號公報

[專利文獻4] 特開2000-072893號公報

[專利文獻5] 特開2000-202966號公報

[專利文獻6] 特開2001-177200號公報

[專利文獻7] 特開2001-270035號公報

做為此等先行技術之共通點者，如：以減少樹脂部因熱產生尺寸變化者為其目的之例者，而，熱收縮量以外，亦有做為設計上重要特性值者如：因熱產生收縮量之不均例者。針對熱收縮，其收縮量之平均值為一定時，藉由設定值之修正後可取得所設定之尺寸，惟，收縮量之不均若為可容許公差以上時，將無法取得所要求之尺寸精密度，因此，為確保IC與可撓性印刷基板相互之連接信賴性，該熱收縮率之均勻度為熱重要之評定項目者。惟，針對熱收縮率之均勻度事實上於先行技術上並未被重視之。

【發明內容】

本發明之目的係為提供一種藉由熱收縮後，尺寸變化

(4)

率之不均減少，可取得形成具有適於實裝高密度間距之IC的精細間距電路之可撓性印刷基板之可撓性金屬箔層合物者。

該本發明之目的係金屬箔與樹脂層相互之層合物，以昇溫速度 10°C /分鐘，惰性氣體下實施示差熱分析（DSC）時，於玻璃轉移領域下所觀測之吸熱波峰熱量藉由代表每樹脂單位重量為 0.5J/g 以上之值之可撓性金屬箔層合物達成之。此可撓性金屬箔層合物可於低於樹脂玻璃轉移點 $T_g 5\sim 50^{\circ}\text{C}$ 之溫度下藉由熱處理後取得。

本發明中發現於可撓性印刷基板之製造步驟，實裝步驟中為取得所要求之尺寸安定化，使玻璃狀態之埠安定狀態樹脂以低於玻璃轉移點 T_g 之溫度下進行熱處理後，體積飽和，亦即物理性儲存者可取得最佳效果者。

本發明中發現為確保尺寸安定性之熱處理條件係於聚醯亞胺樹脂之骨架結構依存其玻璃轉移點 T_g ，惟，於低於此玻璃轉移點 T_g 之溫度下施予熱處理之效果係於DSC測定時之玻璃轉移點 T_g 溫度領域所觀測之吸熱波峰大小做為尺寸安定性（尺寸變化率之均勻度）之指標者。

又，為發現此吸熱波峰，可以低於玻璃轉移點 $T_g 5\sim 50^{\circ}\text{C}$ 之溫度下至少進行8小時以上之熱處理後達成之。依聚醯亞胺樹脂之種類，為取得充份之效果亦有務必進行100小時以上之熱處理者。處理時間愈長其DSC之 T_g 附近波峰強度將愈強之傾向，惟，緩和充份進行後波峰強度對於處理時間呈飽和者。

(5)

通常，處理時間愈長，愈可提昇尺寸安定性，惟，極端物理性儲存時，雖減少體積之熱收縮，其反面破壞能（SS曲線之積分值）之降低卻極微。偶有務必考量用途不同其機械物性與不均度亦不同，惟，可撓性印刷基板若於此技術之適用範圍下，則因物理儲存之稍有降低機械物性者並不致造成問題點。

有關藉由工程塑料之物理儲存之結構安定化，一般為公知者，而，本發明中發現藉由此玻璃轉移點 T_g 以下之長時間熱處理後，其熱收縮率之絕對值不僅變小，熱收縮率之不均，亦即， 3σ （ σ ：標準偏差）亦變小。精細型板於所要求可撓性印刷基板之電路設計階段中，其不均度遠比熱收縮率自體更為重要，而，本發明解決了該重要問題點。

[非專利文獻1] Physics and Mechanics of Amorphous Polymers 第206頁以後（1998）。

適度之藉由物理儲存之結構安定化係藉由昇溫下進行DSC測定時出現於玻璃轉移點附近之吸熱波峰量後可定量之。該波峰愈大熱收縮率愈小，其不均度亦愈小。藉由物理儲存後，玻璃轉移點 T_g 附近之DSC波峰與尺寸安定性及其不均度降低效果相互之關係未依聚醯亞胺樹脂之結構所發現之。若使用不同2種以上玻璃轉移點 T_g 之樹脂時，則藉由低於玻璃轉移點 T_g 5~30℃之溫度下長時間熱處理後，雖可達成尺寸安定化，依其處理時間、處理溫度卻影響其效果。

(6)

藉由此熱處理後，出現於玻璃轉移點 T_g 附近之波峰熱量愈大則尺寸安定化效果愈大，反之，亦有低於玻璃轉移點 T_g 之溫度下再長時間之處理仍未被觀測出此波峰之情況。此樹脂中，藉由熱處理並無法期待尺寸安定化之效果。

熱處理結果，出現於玻璃轉移點 T_g 附近之吸熱波峰中該熱量 ΔH 為每樹脂單位重量 0.5 J/g 以上，較佳為 2.0 J/g 以上之值時，其尺寸安定性及其不均度之降低效果充份被確定之。特別被記載中，熱收縮量最少之樹脂材料被觀測為 0.5 J/g 之波峰時，若施予熱處理，即使於熱處理前設計目標值稍有脫離範圍，藉由此熱處理之進行後，實際上亦可做成結論。亦即，可採用與其他尺寸安定化方法並行者。

做為熱處理法以外之尺寸安定化方法者，如：以聚醯亞胺樹脂絕緣層進行複層塗層之方法等工業化者，針對此多層樹脂仍針對其收縮之最大樹脂成份於本發明所規定之條件下進行熱處理後，可減少熱收縮性。

[專利文獻 8] 特開平 08-250860 號公報

[專利文獻 9] 特開平 09-055567 號公報

於可撓性印刷基板必要進行微細之配線間距時，使用本發明明具尺寸安定性之聚醯亞胺樹脂後，可確保連接部份之信賴性者。特別是於異構性導電性樹脂（ACF 等）之連接步驟中因加熱步驟而使用引起熱收縮之聚醯亞胺樹脂後，其連接部於端部出現位移。本發明無此顧忌，可適用於精細間距之可撓性印刷基板。

(7)

本發明效果係可降低非晶質樹脂製品熱收縮性之基本方法者，不僅可廣泛應用，更可藉由熱分析因熱處理之熱收縮特性後，以玻璃轉移點 T_g 部份之波峰強度做為指標。亦即，各樹脂材料進行試差後務必決定之熱處理條件不管任何材料均可統一設定之。此外，製品設計參數中更具極大意義者係可降低最重要之尺寸安定性的不均度者。

又，觀測玻璃轉移點 T_g 附近之吸熱波峰條件若於較狹窄，低於玻璃轉移點 $T_g 50^\circ\text{C}$ 之溫度，處理時間 10 小時下，偶有未被觀測出吸熱波峰者。由此顯示，本發明可藉由熱處理而出現意圖尺寸安定化條件之特異點者。

如此，本發明係藉由樹脂材料之玻璃點 T_g 直接熱處理後利用未緩和體積之緩和現象，其中出現尺寸安定性之理由係因熱產生之熱收縮為起因於樹脂非晶質相之未緩和體積之收縮者，此於玻璃狀態下藉由局部分子之緩和後去除之後，消失易收縮部份者。

【實施方式】

[實施實施之最佳形態]

做為金屬箔者如：電解銅箔、壓延銅箔、鋁箔、不銹鋼箔等例，一般使用電解銅箔或壓延銅箔者。做為高密度可撓性印刷基板者通常使用電解銅箔者藉由銅蝕刻形成良好精細型板為較佳者。此等金屬箔為可撓性印刷基板用者，因此，一般以約 $3\sim 35\mu\text{m}$ 者使用之，惟，為形成微細間距之配線，以厚至約 $18\mu\text{m}$ 之厚度為較佳者。

(8)

將此等金屬箔於單面或雙面進行層合之樹脂層主要由聚醯亞胺樹脂、聚酯樹脂等所形成，較佳者以使用聚醯亞胺樹脂者。此等樹脂層以約 $5\sim 50\mu\text{m}$ ，較佳者約 $7\sim 25\mu\text{m}$ 之厚度所形成者。當樹脂層之厚度低於此時，則對於電路絕緣之信賴性將不足，且，彎曲等機械性變低。反之，高於此厚度之樹脂層被形成後，則易產生加熱時之發泡，損及其可撓性。

針對聚醯亞胺樹脂進行敘述後，該聚醯亞胺樹脂之結構未特別受限下可取得效果，而前提是，可撓性印刷基板所要求無鉛一焊耐熱溫度為 270°C 之溫度，異構性導電結合劑（ACF）之使用者時，聚醯亞胺樹脂之玻璃轉移點 T_g 為 290° 以上者宜。無需焊錫耐熱性時，其玻璃轉移點 T_g 只要為 240°C 以上即可。另外，熱熔合、溶劑乾燥步驟、樹脂熱分解等考量下，該玻璃轉移點 T_g 以 350°C 以下者宜。於此溫度範圍下進行長時間熱處理時，出現氧存在之問題，因此，基本上於惰性氣體中等無氧狀態下進行熱處理者。

使玻璃轉移點 T_g 做成 $290\sim 350^{\circ}\text{C}$ 之範圍時，存在構成聚醯亞胺樹脂之單體共聚組成問題點，考量耐熱性時以使用芳香族四羧酸二酐做為酸酐者。做為該芳香族四羧酸二酐者如：均苯四甲酸二酐、2, 3, 6, 7-萘四羧酸二酐、3, 3', 4, 4'-二苯基四羧酸二酐、異亞丙基雙（4-苯氧基-4-吡啶）二酐、2, 2'-雙（3, 4-二羧苯基）丙烷二無水物、雙（3, 4-二羧苯基）磺二無水物、3, 4, 9

(9)

， 10-紫蘇烯四羧酸二無水物、雙(3,4-羧苯基)醚二酐、萘-1,2,4,5-四羧酸二酐、萘-1,4,5,8-四羧酸二酐、癸氫萘-1,4,5,8-四羧酸二酐、4,8-二甲基-1,2,3,5,6,7-六氫萘-1,2,5,6-四羧酸二酐、2,6-二氫萘-1,4,5,8-四羧酸二酐、2,7-二氫萘-1,4,5,8-四羧酸二酐、2,3,6,7-四氫萘-1,4,5,8-四羧酸二酐、菲-1,8,9,10-四羧酸二酐、2,2-雙(2,3-二羧苯基)乙烷二酐、1,1-雙(3,4-二羧苯基)乙烷二酐、雙(2,3-二羧苯基)甲烷二酐、雙(3,4-二羧苯基)甲烷二酐、雙(3,4-二羧苯基)磺二酐、苯-1,2,3,4-四羧酸二酐、3,4,3',4'-二苯甲酮四羧酸二酐等例，可單獨或2種以上做成混合物使用均可。

又，做為與此等芳香族四羧酸二酐相互反應之芳香族二胺者如：4,4'-二胺基二苯醚、m-苯二胺、p-苯二胺、4,4'-二胺基二苯基丙烷、4,4'-二胺基二苯基甲烷、聯苯胺、4,4'-二胺基二苯基硫化物、4,4'-二胺基二苯基砒、3,3'-二胺基二苯基砒、2,6-二胺基吡啶、雙(4-胺基苯基)二乙基矽烷、雙(4-胺基苯基)二苯基矽烷、3,3'-二氫聯苯胺、雙(4-胺基苯基)乙基膦氧化物、雙(4-胺基苯基)苯基膦氧化物、雙-(4-胺基苯基)-N-苯胺、雙(4-胺基苯基)-N-甲胺、1,5-二胺基萘、3,3'-二甲基-4,4'-二胺基聯苯基、3,4'-二甲基-3',4-二胺基聯苯基、3,3'-二甲氧基

(10)

聯苯胺、2,4-雙(β-胺基-第三丁基)甲苯、雙(p-β-胺基-第三丁基苯基)醚、p-雙(2-甲基-4-胺基苄基)苯、p-雙(1,1-二甲基-5-胺基苄基)苯、m-二甲苯二胺、p-二甲苯二胺、1,3-二胺基金剛烷、3,3'-二胺基-1,1'-二金剛烷、3,3'-二胺基-1,1'-二金剛烷、雙(p-胺基環己基)甲烷、六亞甲基二胺、庚亞甲基二胺、辛亞甲基二胺、壬亞甲基二胺、癸亞甲基二胺、3-甲基庚亞甲基二胺、4,4-二甲基庚亞甲基二胺、2,11-二胺基十二烷、1,2-雙(3-胺基丙氧基)乙烷、2,2-二甲基丙烯二胺、3-甲氧基-六亞甲基二胺、2,5-二甲基六亞甲基二胺、5-甲基壬亞甲基二胺、5-甲基壬亞甲基二胺、1,4-二胺基環己烷、1,12-二胺基辛癸烷、2,5-二胺基-1,3,4-噁二唑、2,2-雙(4-胺基苯基)六氟丙烷-N-(3-胺基苯基)-4-胺基苯甲醯胺、4-胺基苯基-3-胺基苯甲酸酯、6-胺基-2-(p-胺基苯基)苯並咪唑等例，可單獨或2種以上混合物使用之，較理想者以4,4'-二胺基二苯醚之單獨使用者。

以1:1莫耳比，進行此等兩者間之縮聚反應中，未必需要聚合觸，而，為控制反應性，可使用第3級胺類者。做為第3級胺類例者如：三甲胺、三乙胺、吡啶、異喹啉、2-乙基吡啶、2-甲基吡啶、N-乙基嗎啉、N-甲基嗎啉、N,N-二乙基環己胺、N,N-二甲基環己胺、4-苯醯吡啶、2,4-二甲基吡啶、2,6-二甲基吡啶、2,4

(11)

， 6-三甲基吡啶、3,4-二甲基吡啶、3,5-二甲基吡啶、4-甲基吡啶、3-甲基吡啶、4-異丙基吡啶、N,N-二甲基苄胺、4-苄基吡啶、N,N-二甲基十二胺等例。

縮聚反應係使用有機溶劑，如：N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N,N-二乙基甲醯胺、N,N-二乙基乙醯胺、N-二甲基甲氧基乙醯胺、N-甲基己內醯胺、二甲亞碸、N-甲基-2-吡咯烷酮、四甲基脲、吡啶、二甲碸、六甲基磷醯胺、四亞甲碸、甲醯胺、N-甲基甲醯胺、丁內酯、等例，可單獨或2種以上混合物使用之。此等有機溶劑亦可與於苯、甲苯、二甲苯、環己烷、苯甲腈、二氰陸圓等溶劑性不良之溶劑合併使用之。

縮聚反應之一次生成物係聚醯亞胺樹脂前驅物之 polyamic acid 者，將此 amic acid 溶液（此者亦可為其反應生成物溶液者）利用塗工裝置於金屬箔上進行塗佈之。做為塗工裝置者，可使用影縮版塗層、逆輥塗層、棒逆輥塗層、棒塗層、塗膠刀塗層、簾流塗層、塑模塗層、多層塑模塗層，等者，亦可將以提昇特性等為目的之複數種 polyamic acid 溶液呈多層進行塗佈之。或亦可由 polyamic acid 製作聚醯亞胺樹脂薄膜後，將此利用黏合劑貼於金屬箔之方法者。

於精細間距用途中，未使用黏合劑，使聚醯亞胺樹脂直接黏合於金屬箔之方法被採用之。對於該銅箔等金屬箔之黏合性良好聚醯亞胺樹脂例者如：由（A）異亞丙基雙

(12)

(4 - 苯氧基 - 4 - 呋酸) 二酐及 (B) 3 , 3' , 4 , 4' - 二苯甲酮四羧二酐所成之 2 種芳香族四羧酸二酐與 (C) 6 - 氨基 - 2 - (p - 氨基苯基) 苯並咪唑相互共聚物之聚醯亞胺樹脂等例。

[專利文獻 10] WO 01/29136 A1

又，未使用黏合劑，使用經由 polyamic acid 後所合成之聚醯亞胺樹脂後，亦可直接黏合於金屬箔者，做為該聚醯亞胺樹脂例者如以下所示例者。

- 由 (A) 均苯四甲酸二酐及 (B) 3 , 3' , 4 , 4' - 二苯甲酮四羧酸二酐所成之 2 種四羧酸二酐與 (C) 6 - 氨基 - 2 - (p - 胺苯基) 苯並咪唑之相互共聚物

- 由 (A) 異丙丙基雙 (4 - 苯氧基 - 4 - 呋酸) 二酐及 (B) 3 , 3' , 4 , 4' - 聯苯四羧酸二酐所成之 2 種四羧酸二酐與 (C) 6 - 氨基 - 2 - (p - 氨基苯基) 苯並咪唑相互之共聚物

- 由 (A) 異亞丙基雙 (4 - 苯氧基 - 4 - 呋酸) 二酐及 (B) 3 , 3' , 4 , 4' - 聯苯四羧酸二酐所成之 2 種四羧酸二酐與 (C) 6 - 氨基 - 2 - (p - 氨基苯基) 苯並咪唑及 (D) 雙 (4 - 氨基苯基) 醚 (D₁) 及苯二胺 (D₂) 之至少 1 種至 2 種或 3 種二胺之相互共聚物。

於此金屬箔具良好黏合性之聚醯亞胺樹脂層上更可塗佈低吸濕性或低熱膨脹性之聚醯亞胺樹脂或其前驅物之 polyamic acid 者。做為經由 polyamic acid 所合成之聚醯亞胺樹脂者如上述例者。

(13)

又，將熱塑性聚醯亞胺樹脂與金屬箔進行接觸後，藉由熱熔合後形成雙面金屬箔聚醯亞胺樹脂層合物之方法亦被工業化，此法亦適用之。除此以外之方法，只要可取得金屬箔與聚醯亞胺樹脂相互之層合物方法者即可適用於本發明。

此時，以線膨脹係數之調節、機械特性之調整，提高黏合性等做為目的下，亦可使用不同聚醯亞胺樹脂之摻混物或摻混不同樹脂者。又，以改良各種特性為其目的，亦可使用混合無機質、有機質或金屬質之粉、纖維等者，更可添加抗氧化劑為防止金屬箔導體之氧化，或為提昇黏合性為目的下，亦可添加矽烷偶合劑。

為提昇導熱效率，藉由導入補助電熱器於支撐滾輥之支柱後，可縮短整體製品到達設定溫度之時間。熱處理時間若太長時，則將降低切斷延伸，而，藉由熱處理後示差熱分析（DSC）測定，以 10°C /分鐘之昇溫速度進行昇溫至於玻璃轉移點 T_g 溫度範圍下產生吸熱波峰為止。於接近玻璃轉移點 T_g 之溫度下進行處理後，偶有未能取得安定結構之情況。熱處理之結果，藉由DSC測定，昇溫下，於玻璃轉移點 T_g 溫度範圍所產生之吸熱波峰熱量被測定為每樹脂單位重量為 0.5J/g 以上時，可確定具尺寸安定化之效果者。

熱處理條件所需之熱處理溫度及熱處理時間依其樹脂種類而異，惟，針對熱處理時間通常約為8小時以上，較佳者約為24~120小時之範圍最能取得最大效果者。若超出

(14)

此範圍之熱處理時間則將提高成本於工業上極不實際者，且樹脂之熱分解亦不可忽視。惟，幾乎未出現樹脂之熱分解情況下，處理時間則愈長愈佳。

樹脂由多數成份所構成時，如相當於樹脂層為摻混物者，為多層結構體時，所構成樹脂之主成份即使僅被物理儲存，即可取得效果之情況亦有。又，樹脂之玻璃轉移點 T_g 幾乎相同時，則尺寸安定化效果亦高。更合併高構成樹脂之玻璃轉移點 T_g 進行熱處理後，隨後以低於玻璃轉移點 T_g 之溫度進行熱處理之多段熱處理亦有其效果者。

結束熱處理後，測定層合物之尺寸做為基準值。測定方法係使 $200 \times 250 \text{ mm}$ 大小之層合物薄片於 20°C ， $65\% \text{ RH}$ 之恆溫恆濕槽中保持24小時後，以 50 mm 間隔於層合物薄片進行穿孔成20個直徑 1 mm 之孔，測定孔距離中心點距離之方法者。往塗佈方向測定尺寸者做成MD方向，與塗佈方向呈垂直方向進行測定做成TD方向進行定義之。

隨後，利用蝕刻等表面處理裝置進行銅蝕刻，於 20°C ， $65\% \text{ RH}$ 之恆溫恆濕槽中保持24小時，同法進行尺寸測定。再於 200°C 下進行加熱30分鐘後，於 20°C ， $65\% \text{ RH}$ 之恆溫恆濕槽中保持24小時後，同法進行尺寸測定。設計製品時，加熱後尺寸不均度之問題極為重要者，端子間距為 $40 \mu\text{m}$ 以下時，做為標準偏差 σ 時其 3σ 值為 0.05% 以下者為理想者。

本發明亦可併用其他尺寸安定化方法者。亦即，依其他方法取得之尺寸安定性（熱收縮率及其不均度）其細節

(15)

稍不足時等，可藉由物理儲存之結構安定化後，輕易取得目的之尺寸安定性。

特別是，購入市販品之貼銅板後，以藉由低於DSC所測定之玻璃轉移點 T_g 約 10°C 之溫度下進行熱處理後，DSC昇溫測定時於玻璃轉移點 T_g 附近產生吸熱波峰時，進行熱處理之後，其尺寸安定性之不均度被控制之。

熱處理後結果，出現於玻璃轉移點 T_g 附近之吸熱波峰熱量其每樹脂單位重量為 0.5J/g 以上，較佳者為 2.0J/g 以上之值顯示時，可確定具有尺寸安定性及降低其不均度之效果者。惟，熱處理後，尺寸安定化之製品若曝露於玻璃轉移點以上之溫度時，則尺寸安定化效果將消失。

此吸熱波峰之熱量（吸熱量） ΔH 之測定係於惰性氣體中，昇溫速度 $10^\circ\text{C}/\text{分鐘}$ 之條件下，進行示差熱分析（DSC），為算出此時玻璃轉移點 T_g 溫度範圍下所測得之吸熱波峰之波峰面積的基準線係使高溫測之基準線於玻璃轉移點 T_g 溫度範圍下進行延長後，與玻璃轉移點 T_g 中之DSC曲線相互交叉點由源於所圍繞之體積緩和現象之波峰進行算取之。又，DSC測定用樣品直接以附與金屬箔者進行測定後，樹脂層部份之重量係利用由蝕刻前後之重量差進行換算之方法者。

[實施例]

以下，針對實施例進行本發明之說明。

(16)

[實施例 1]

針對貼銅板（新日鐵化學製品 espanex KE），於 10°C /分鐘之昇溫速度下，氮氣氣流中進行測定 DSC 之玻璃轉移點 T_g 後，為 345°C 者。此圓筒狀貼銅板於氮氣氣氛下 330°C 下進行熱處理 72 小時後，於該熱處理後之玻璃轉移點所觀測之吸熱熱函為 0.55J/g 者。又，銅與樹脂之重量比係由蝕刻前後之重量比進行決定後，進行換算每樹脂單位重量之值。

熱處理後，將取得貼銅板切成薄片狀，進行測定玻璃轉移溫度之吸熱量 ΔH 、累積尺寸變化率（總收縮率）後，算出平均值及分散值 3σ 。另外，樣品係以未去除銅箔之狀態下供與測定後，又測定後進行蝕刻後去除銅後之乾燥重量做為樹脂之重量。

ΔH ：使用 parkin elumer 公司製 DSC7，昇溫速度 10°C /分鐘下進行 DSC 測定，為算出此時玻璃轉移點 T_g 溫度領域下所觀測之吸熱波峰之波峰面積之基準線係使高溫側之基準線於玻璃轉移點 T_g 溫度範圍下進行延長後使用之。與玻璃轉移點 T_g 之 DSC 曲線相互交叉點由源於所圍繞之體積緩和現象之波峰被算取之。

總加熱收縮率：IPC - TM - 650 2.2.4 Revision C (Method C) 惟，使曝露溫度做成變更呈 200°C 時之變化率。

[比較例 1]

(17)

實施例 1 中，進行測定熱處理前之貼銅板於 200℃ 下之總加熱收縮率。

[實施例 2]

針對貼銅之聚醯亞胺薄膜（鐘淵化學製品 Apical NPI），於 10℃ / 分鐘之昇溫速度，氮氣氣流中測定 DSC 之玻璃轉移點 T_g 後為 348℃ 者。將此圓筒狀貼銅板於氮氣氣氛下以 330℃ 進行熱處理 72 小時後，熱處理後之玻璃轉移點所觀測之吸熱熱函為 0.61 J/g 者。又，銅與樹脂之重量比係由蝕刻前後之重量比決定後，換算成每樹脂單位重量之值，測定此氮氣氣氛下之熱處理後 200℃ 下之總加熱收縮率。

[比較例 2]

實施例 2 中，測定熱處理前之貼銅板 200℃ 下之總加熱收縮率。以上各實施例及比較例取得之結果如以下表 1 所示。

(18)

[表 1]

熱處理條件	ΔH 測定		總收縮率(%)	
	(J/g)	方向	平均	3 σ
實施例 1 330℃ (T _g -15℃)、72h	0.55	TD	-0.02	-0.02
		MD	-0.03	-0.02
比較例 1 (未處理)	0.0	TD	-0.05	-0.03
		MD	-0.06	-0.04
實施例 2 330℃ (T _g -18℃)、72h	0.61	TD	-0.00	-0.03
		MD	-0.00	-0.03
比較例 2 (未處理)	0.0	TD	-0.04	-0.06
		MD	-0.04	-0.06

[實施例 3]

共聚異亞丙基雙(4-苯氧基-4-吡啶酸)二酐(莫耳比 0.4)，3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐(莫耳比 0.6)及 6-胺基-2-(p-胺基苯基)苯並咪唑(莫耳比 1.00)後取得之聚醯亞胺樹脂之 N-甲基-2-吡咯烷酮清漆溶液(聚合物固形濃度 14 重量%)利用輥塗佈機於 1/2 盎司(18 μ m)之銅箔上進行塗佈呈 1/2 ml (12.7 μ m)之厚度。

於 0.5%以下氧濃度之環境下以最高溫度 390℃ 進行此銅箔/聚醯亞胺樹脂(T_g 305℃)層合材之乾燥。乾燥後之溶劑含量為 0.4 重量%。漸冷後，將卷取之輥投入氮烤箱後，進行各種處理時間、溫度之變更後，進行熱處理。

(19)

熱處理後，將取得貼銅板切成薄片狀，與實施例1同法進行測定玻璃轉移溫度下之吸熱量 ΔH 。

實施例3取得結果示於圖1之曲線圖者。由此曲線圖清楚顯示烷基轉移溫度下之吸熱量 ΔH 其處理溫度愈接近 T_g 愈於短時間下增加，顯示為於實際時間下進行熱處理以 $T_g - 15^\circ\text{C}$ 者宜。

【圖式簡單說明】

[圖 1] 代表實施例 3 中 ΔH 與熱處理溫度及時間相互之關係曲線圖者。

[圖 2] 代表 IC 實裝於 FPC 之狀態下之概念截面圖者。

【主要元件符號說明】

- | | |
|---|-----------|
| 1 | 樹脂層（基礎薄膜） |
| 2 | FPC |
| 3 | 端子 |
| 4 | 撞擊 |
| 5 | IC |

五、中文發明摘要

發明之名稱：可撓性金屬箔層合物

本發明係提供一種形成具有藉由熱收縮減少尺寸變化率之不均、適於實裝高密度間距 IC 的精細間距電路之可撓性印刷基板所得之可撓性金屬箔層合物。

金屬箔與樹脂層之層合物以昇溫速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ 於惰性氣體中實施示差熱分析 (DSC) 時，於玻璃轉移領域下所觀測之吸熱波峰之熱量代表樹脂每單位重量為 0.5J/g 以上之值的可撓性金屬箔層合物者。此可撓性金屬箔層合物可於低於樹脂玻璃轉移點 T_g $5\sim 50^{\circ}\text{C}$ 之溫度下藉由熱處理後取得。

六、英文發明摘要

發明之名稱：

圖 1

754325

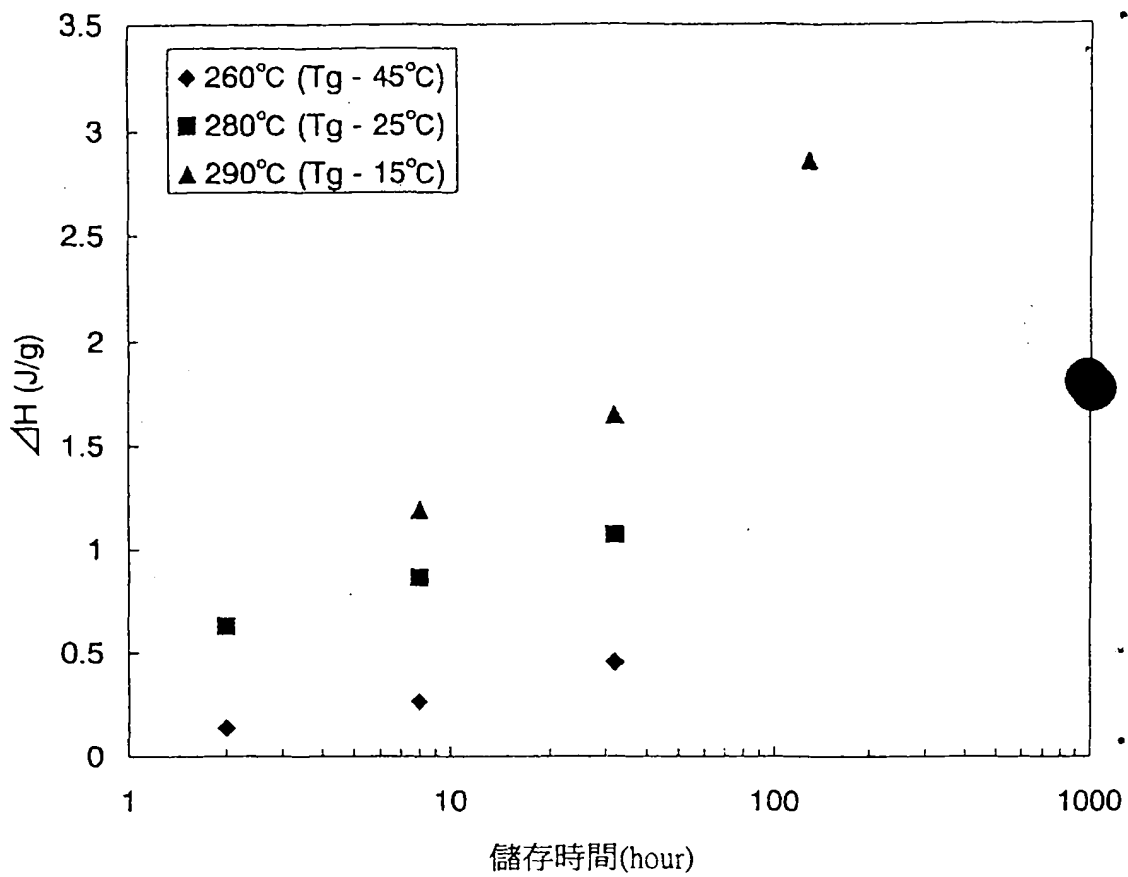
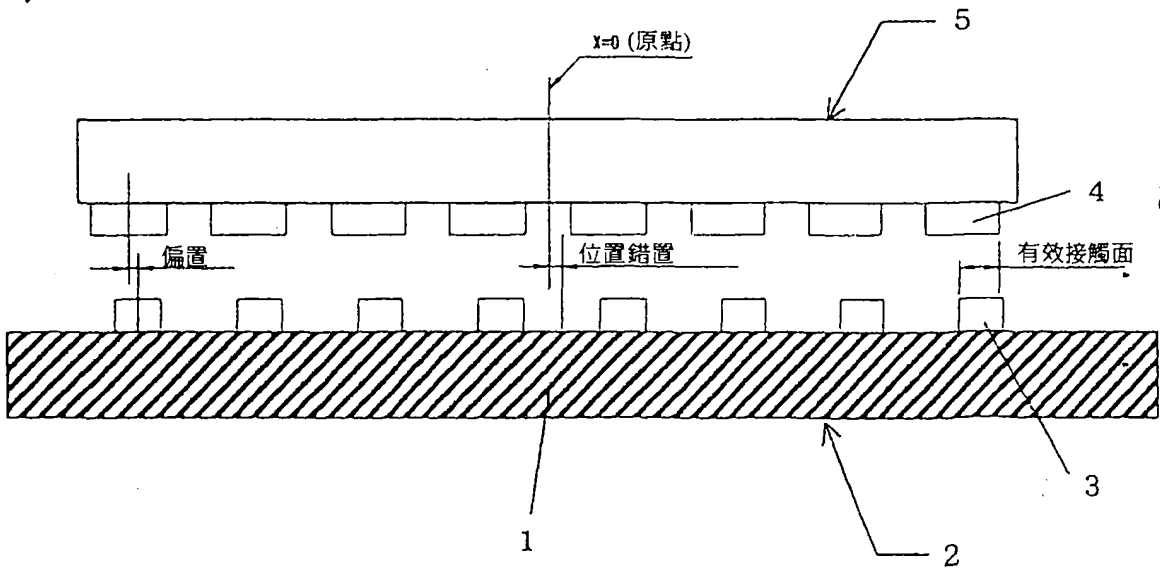


圖 2



七、指定代表圖：

(一)、本案指定代表圖為：無

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：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：

100年2月25日修(更)正替換頁

第 093127755 號專利申請案中文申請專利範圍修正本

民國 100 年 2 月 25 日修正

十、申請專利範圍

1. 一種可撓性金屬箔層合物，係為銅箔與聚醯亞胺樹脂層之層合物者，其特徵為以較由芳香族四羧酸二酐與芳香族二胺所取得之聚醯亞胺樹脂之玻璃轉移點 T_g 290~350℃ 為低 5~50℃ 之溫度熱處理 8 小時以上，以昇溫速度 10℃ /分鐘，惰性氣體中進行示差熱分析時，於玻璃轉移範圍下所觀測之吸熱波峰熱量以每樹脂單位重量為顯示出 0.5J/g 以上之值者。

2. 如申請專利範圍第 1 項之可撓性金屬箔層合物，其中，銅箔與聚醯亞胺樹脂層係在惰性氣體氣氛下被進行熱處理。

3. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之可撓性金屬箔層合物，其中，可撓性金屬箔層合物之聚醯亞胺樹脂層為以厚度 5~50 μ m 所形成。