[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
H05K 1/03 (2006.01)
B32B 15/08 (2006.01)

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 00137340.4

[45] 授权公告日 2006 年 2 月 15 日

[11] 授权公告号 CN 1242658C

[22] 申请日 2000.12.20 [21] 申请号 00137340.4

[30] 优先权

[32] 1999.12.20 [33] JP [31] 361821/99

[71] 专利权人 索尼化学株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 工藤宪明 长岛稔

审查员 房华龙

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 魏金玺 杨丽琴

权利要求书 1 页 说明书 8 页

[54] 发明名称

柔性印刷基板

[57] 摘要

本发明提供一种柔性印刷基板，该柔性印刷基板具有对于金属箔有良好粘结强度的聚酰亚胺层，而且在金属箔浸蚀前后不发生卷曲。 本发明使用在金属箔上将聚酰胺酸清漆成膜、酰亚胺化形成聚酰亚胺层的柔性印刷基板，作为聚酰亚胺层，显示有 $10-30\times10^{-6}(1/K)$ 的线性膨胀系数，而且显示至少酰亚胺化温度的软化点。

1. 一种柔性印刷基板，其特征是该柔性印刷基板具有在金属箔上将聚酰胺酸清漆成膜、酰亚胺化形成的聚酰亚胺层，其中聚酰亚胺层的线性膨胀系数为 10-30X10^{-6}(1/K)并且其软化点至少在酰亚胺化温度以内，而且其中聚酰亚胺层是由外添加了咪唑基-二氨基吖嗪类的聚酰胺酸清漆形成的。

2. 按照权利要求 1 记载的柔性印刷基板，其中金属箔是铜箔，聚酰亚胺层的线性膨胀系数为 18-23X10^{-6}(1/K)。

3. 按照权利要求 1 或 2 记载的柔性印刷基板，其中的酰亚胺化温度为 300-400℃。

4. 按照权利要求 1 记载的柔性印刷基板，其中的咪唑基-二氨基吖嗪类选自：

2,4-二氨基-6-[2-(2-甲基-1-咪唑基)乙基]-s-三嗪；

2,4-二氨基-6-[2-(2-乙基-1-咪唑基)乙基]-s-三嗪；

2,4-二氨基-6-[1-(2-十一烷基-1-咪唑基)乙基]-s-三嗪；

2,4-二氨基-6-[2-(2-咪唑基)乙基]-s-三嗪；

2,4-二氨基-6-[2-(1-咪唑基)乙基]-s-三嗪；

2,4-二氨基-6-(2-乙基-4-咪唑基) -s-三嗪；

2,4-二氨基-6-[2-(4-甲基-1-咪唑基)乙基]-s-三嗪；

2,4-二氨基-6-(2-乙基-5-甲基-4-咪唑基) -s-三嗪；

2,4-二氨基-6-(4-乙基-2-甲基-1-咪唑基) -s-三嗪；

2,4-二氨基-6-[3-(2-甲基-1-咪唑基) 丙基]-s-三嗪；

2,4-二氨基-6-[4-(2-咪唑基) 丁基]-s-三嗪；

2,4-二氨基-6-[2-(2-甲基-1-咪唑基) 丙基]-s-三嗪；

2,4-二氨基-6-[1-甲基-2-(2-甲基-1-咪唑基) 乙基]-s-三嗪；

2,4-二氨基-6-[2-(2,5-二甲基-1-咪唑基) 乙基]-s-三嗪；

2,4-二氨基-6-[2-(2,4-二甲基-1-咪唑基) 乙基]-s-三嗪或

2,4-二氨基-6-[2-(2-乙基-4-甲基-1-咪唑基) 乙基]-s-三嗪。

5. 按照权利要求 1 记载的柔性印刷基板，其中每 100 重量份聚酰胺酸使用 0.1-10 重量份的咪唑基-二氨基吖嗪类。

柔性印刷基板

本发明涉及由聚酰胺酸(ポリアミック酸)清漆形成的绝缘层和有该涂层(カバーレイ)的柔性印刷基板。

在金属箔例如铜箔上不加入黏合剂直接附着作为绝缘层和涂层的聚酰亚胺层的柔性印刷基板，其制造方法是使对苯二胺等芳香族二胺类和均苯四酸二酐等的芳香族羧酸二酐在 N-甲基-2-吡咯烷酮等溶剂中进行加成聚合，将得到的聚酰胺酸清漆涂敷在铜箔上，干燥后得到聚酰胺酸层（聚酰亚胺前体层），再将其于 300－400℃加热，进行酰亚胺化，形成聚酰亚胺层。

但是目前的柔性印刷基板由于聚酰胺酸清漆成膜时产生残留应力，而且由于金属箔(例如铜箔)和聚酰亚胺层之间的线性膨胀系数不同，存在所谓基板发生卷曲的问题。

为此试图使用含有特定结构的聚酰胺酸的清漆形成低线性膨胀系数的聚酰亚胺层，从而制造不产生卷曲的柔性印刷基板（特开昭 60-157286）。

但是，使用含有特定结构的聚酰胺酸的清漆形成低线性膨胀系数的聚酰亚胺层时，聚酰亚胺层和铜箔等金属箔之间的粘结强度十分差，而且由于浸蚀铜箔制作图形时基板在铜箔一侧卷曲，结果出现所谓使以后加工工序的效率降低的问题。

本发明解决了以上现有技术存在的问题，其目的是提供有对金属箔有良好粘结强度的聚酰亚胺层，而且在浸蚀金属箔前后不发生卷曲的柔性印刷基板。

本发明人使用在金属箔上有作为绝缘层或涂层的聚酰亚胺层的柔性印刷基板，作为其聚酰亚胺层显示有特定范围的线性膨胀系数，并且显示相应于酰亚胺化温度的软化点，能够达到上述目的，从而完成了本发明。

即本发明提供一种柔性印刷基板，其特征是一种有在金属箔上使聚酰胺酸清漆成膜、酰亚胺化形成的聚酰亚胺层的柔性印刷基板，其聚酰亚胺层显示有 10-30X10^{-6}(1/k)的线性膨胀系数，而且显示至少在酰亚胺化

温度范围内的软化点。

本发明的柔性印刷基板有在金属箔上使聚酰胺酸清漆成膜、酰亚胺化形成的聚酰亚胺层的构造。

本发明的聚酰亚胺层有 10-30X10^{-6}(1/K)的线性膨胀系数是必要的，因此聚酰亚胺层的线性膨胀系数范围和金属箔的线性膨胀系数范围可以一致，易于防止发生柔性印刷基板的卷曲。作为金属箔通常考虑使用铜箔，聚酰亚胺层的线性膨胀系数优选 18-23X10^{-6}(1/K)。

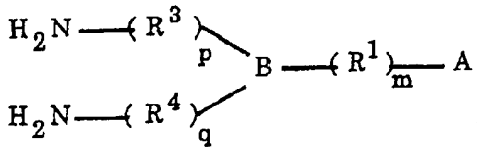
另外，作为聚酰亚胺层，显示有聚酰胺酸清漆成膜、酰亚胺化时的温度(通常为 300-400℃，优选 330-370℃)的软化点是必要的，这样可以缓和聚酰胺酸清漆成膜时的残留应力。

关于本发明聚酰亚胺层的“线性膨胀系数”和“软化点”的测定可以使用热机械分析仪（TMA，セイコ-电子工业制造）进行。例如使用 20μm 厚/4mm 宽/20mm 长的聚酰亚胺薄膜作为样品，以 5kg 重量拉伸模型，在 30-400℃温度范围内以升温速度为 5℃/分的条件下进行 TMA 特性的测定，从得到的 TMA 曲线求出线性膨胀系数。另外，将 TMA 曲线低温侧确认的直线部分向高温侧延长，找出和软化变位率增加部分连接线向低温侧延长线的交点，将该交点作为“软化点”（按照 JIS K 7196 的针入温度的测定方法）。

本发明作为得到有 10-30X10^{-6}（1/K）的线性膨胀系数和有酰亚胺化温度的软化点的聚酰亚胺层的具体方法的实例，可以举出在形成聚酰亚胺层使用的聚酰胺酸清漆（即将芳香族二胺和芳香族羧酸二酐在溶剂中进行加成聚合得到的含有聚酰胺酸的混合物）中外添加咪唑基-二胺基吖嗪类化合物的方法，而且可以举出调整选择构成聚酰胺酸的芳香族二胺和芳香族羧酸二酐成分种类，配比等的方法，并且可以将上述两者方法结合起来。

本发明使用的咪唑基-二胺基吖嗪类可以举出如式(I)表示的咪唑基-二胺基吖嗪类：

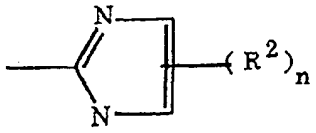
【化1】



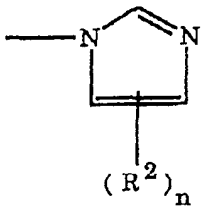
(1)

(式中 A 是式(1a)，(1b)或(1c)表示的咪唑基；R^1 是亚烷基，m 是 0 或 1；R^2 是烷基，n 是 0，1 或 2；R^3 和 R^4 是亚烷基，p 及 q 各自是 0 或 1；B 是吖嗪残基，二吖嗪残基或三吖嗪残基)。

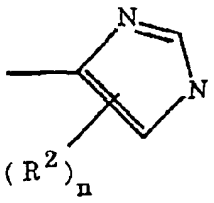
【化2】



(1a)



(1b)



(1c)

另外，对于式(I)的咪唑基-二氨基吖嗪类，m 是 0 时，R^1 的亚烷基不存在，咪唑环和吖嗪残基，二吖嗪残基或三吖嗪残基直接结合；当 m 是 1 时，R^1 的亚烷基可以举出亚甲基，亚乙基，亚丙基等。

当 n 是 0 时，R^2 的烷基不存在，咪唑环和氢原子结合；当 n 是 1 时，R^2 的烷基可以举出甲基，乙基等；当 n 是 2 时，咪唑环和 2 个 R^2 结合，作为每个 R^2 的烷基，可以举出各自是甲基，乙基等，另外 R^2 也可以和咪

唑环的氮原子直接相连。

当 p 是 0 时，R^3 的亚烷基不存在，氨基和吖嗪残基，二吖嗪残基或三吖嗪残基直接结合；p 是 1 时，作为 R^3 的亚烷基可以举出亚甲基，亚乙基等。

当 q 是 0 时，R^4 的亚烷基不存在，氨基和吖嗪残基，二吖嗪残基或三吖嗪残基直接结合；q 是 1 时，作为 R^4 的亚烷基可以举出亚甲基，亚乙基等。

B 是吖嗪残基，二吖嗪残基或三吖嗪残基，其中有三吖嗪残基的二胺类，其合成容易，在工业上容易采用。

作为优选的式(I)咪唑基-二氨基吖嗪类的具体实例，可以举出 p 和 q 两者都是 0 的以下化合物：

2,4-二氨基-6-[2-(2-甲基-1-咪唑基)乙基]-s-三吖嗪；

2,4-二氨基-6-[2-(2-乙基-1-咪唑基)乙基]-s-三吖嗪；

2,4-二氨基-6-[1-(2-十一烷基-1-咪唑基)乙基]-s-三吖嗪；

2,4-二氨基-6-[2-(2-咪唑基)乙基]-s-三吖嗪；

2,4-二氨基-6-[2-(1-咪唑基)乙基]-s-三吖嗪；

2,4-二氨基-6-(2-乙基-4-咪唑基) -s-三吖嗪；

2,4-二氨基-6-[2-(4-甲基-1-咪唑基)乙基]-s-三吖嗪；

2,4-二氨基-6-(2-乙基-5-甲基-4-咪唑基) -s-三吖嗪；

2,4-二氨基-6-(4-乙基-2-甲基-1-咪唑基) -s-三吖嗪；

2,4-二氨基-6-[3-(2-甲基-1-咪唑基) 丙基]-s-三吖嗪；

2,4-二氨基-6-[4-(2-咪唑基) 丁基]-s-三吖嗪；

2,4-二氨基-6-[2-(2-甲基-1-咪唑基) 丙基]-s-三吖嗪；

2,4-二氨基-6-[1-甲基-2-(2-甲基-1-咪唑基) 乙基]-s-三吖嗪；

2,4-二氨基-6-[2-(2,5-二甲基-1-咪唑基) 乙基]-s-三吖嗪；

2,4-二氨基-6-[2-(2,4-二甲基-1-咪唑基) 乙基]-s-三吖嗪或

2,4-二氨基-6-[2-(2-乙基-4-甲基-1-咪唑基) 乙基]-s-三吖嗪。

其中以下化合物是优选的：

2,4-二氨基-6-[2-(2-乙基-4-甲基-1-咪唑基) 乙基]-s-三吖嗪；

2,4-二氨基-6-[2-(2-甲基-1-咪唑基)乙基]-s-三吖嗪；

2,4-二氨基-6-[1-(2-十一烷基-1-咪唑基)乙基]-s-三吖嗪。

式(I)的咪唑基-二氨基吖嗪类在聚酰胺酸清漆中的加入量过多或过少对于聚酰亚胺层的粘结强度均不好。而且因为过多时机械强度和耐热性降低，对于固体成分的聚酰胺酸 100 重量份，优选 0.1-10 重量份，更优选 0.1-5 重量份。

作为本发明聚酰胺酸中的芳香族二胺成分，可以使用目前公知的成分，例如可以举出优选从 4,4'-二氨基二苯基醚，对苯二胺，4,4'-二氨基苯甲酰基苯胺，4,4'-双(p-氨基苯氧基)二苯基砜和 2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷中选择的芳香族二胺。

另外在上述芳香族二胺中，当聚酰亚胺的热膨胀性低时，优选和对苯二胺一起使用；当聚酰亚胺的热膨胀性高时，优选和 4,4'-二氨基二苯基醚一起使用。

作为聚酰胺酸中的芳香族羧酸二酐成分，可以使用目前公知的成分，例如可以举出优选从均苯四酸二酐(PMDA)，3,4,3',4'-联苯四酸二酐(BPDA)，3,4,3',4'-二苯甲酮四酸二酐(BTDA)或 3,4,3',4'-二苯基砜四酸二酐(DSDA) 中选择的芳香族四酸二酐。

构成聚酰胺酸的芳香族二胺和芳香族羧酸二酐使用的比率，虽然可以使芳香族二胺过量或芳香族羧酸二酐过量，但是优选等摩尔比。

作为本发明聚酰胺酸清漆中的溶剂，可以使用目前公知的在聚酰胺酸清漆中使用的溶剂，但是可以优选举出 N-甲基-2-吡咯烷酮。

溶剂的用量没有特定的限制，可以根据聚酰胺清漆的黏度等适当确定。

在本发明的聚酰胺酸清漆中，根据需要可以加入目前公知的添加剂 。

对于聚酰亚胺层的厚度没有特别的限制，通常为 10-50μm。

作为柔性印刷基板的金属箔，可以使用各种金属箔，可以举出优选的铝箔，铜箔，金箔等。这些金属箔可以进行粗造处理，电镀处理，铝醇化物处理，铝螯合处理，硅烷偶合剂处理等适当的处理。

对于金属箔的厚度没有特别的限制，通常为 5-35μm。

本发明的柔性印刷基板可以按照以下说明制造。

首先将芳香族二胺类和芳香族羧酸二酐在溶剂中进行加成聚合，加成聚合条件可以按照目前使用的聚酰胺酸加成聚合条件适当确定。具体

地说，首先将芳香族二胺在溶剂（例如 N-甲基-2-吡咯烷酮）中加热溶解，在氮气等惰性气氛下于 0－90℃，优选 5－50℃慢慢加入羧酸二酐，进行加成聚合数小时，由此得到在溶剂中溶解状态的聚酰胺酸，在所得溶液中加入式（I）的咪唑基-二氨基吖嗪类化合物，混合溶解后即得到本发明的聚酰胺酸清漆。

然后将加入了咪唑基-二氨基吖嗪的聚酰胺酸清漆用涂料器等涂敷于金属箔上，干燥后形成作为聚酰亚胺前体层的聚酰胺酸层。干燥时为了使以下工序的酰亚胺化时不发泡，聚酰胺酸层中的残留挥发量（即“未干燥的溶剂和酰亚胺化生成的水”的含量）优选为 70%以下。

将所得到的聚酰胺酸层于惰性气氛（例如氮气气氛）及 300－400℃加热进行酰亚胺化，形成聚酰亚胺层，由此得到柔性印刷基板。另外可以认为是由于外添加的咪唑基-二氨基吖嗪类和聚酰胺酸反应，其一部分进入到了聚酰亚胺分子内。

如此得到的柔性印刷基板，金属箔（铜箔）和聚酰亚胺层之间的粘结强度良好，而且在金属箔浸蚀前后不发生卷曲。另外由于有防锈效果的咪唑残基存在于聚酰亚胺层中，铜箔等金属箔表面（聚酰亚胺形成面）不产生腐蚀及变色，而且可以期望将柔性印刷基板制成配线板时不发生由于铜离子的电荷迁移。

本发明用以下实施例具体说明。

实施例 1 及比较例 1-2。

在装有水夹套的 5 升反应釜中，加入对苯二胺（PDA，大新化成制造）83.3 g （0.77 摩尔）和 4,4’-二氨基二苯基醚（DPE，和歌山精化制造）46.0g（0.23 摩尔），于氮气气氛下将其溶解于约 3 kg 溶剂 N-甲基-2-吡咯烷酮（NMP，三菱化学制造）中，保持于 50℃。然后，慢慢加入 3,4,3’,4’-联苯四酸二酐（BPDA，三菱化学制造）297.1 g（1.01 摩尔），反应 3 小时。

在得到的聚酰胺酸溶液中加入式(I)表示的作为咪唑基-二氨基吖嗪类的 2,4-二氨基-6-[2-（2-乙基-4-甲基-1-咪唑基）乙基]-s-三吖嗪 21.3g（对于聚酰胺酸 100 重量份加入 5 重量份），溶解后得到聚酰胺酸清漆。

按照表 1 的配比，除了不使用咪唑基-二氨基吖嗪类以外，进行和实施例 1 的同样操作，得到比较例 1-2 的聚酰胺酸清漆。

表 1 中记载的化合物表示如下：

(芳香族羧酸二酐)

BPDA：3,4,3',4'-联苯四酸二酐；

PMDA：均苯四酸二酐

(芳香族二胺)

PDA：对苯二胺；

DPE：4,4'-二氨基二苯基醚。

表 1

	羧酸二酐	二胺类 (a)	二胺类 (b)	摩尔比 (a)/(b)	式（1）化合物 重量份
实施例					
1	BPDA	PDA	DPE	75/25	2.5
比较例					
1	PMDA	PDA	DPE	75/25	-
2	PMDA	PDA	DABA	50/50	-

另外将上述聚酰胺酸清漆涂敷在铜箔（古河サ-キツトフオイル(株)制造）的粗造表面，干燥至不发生起泡的阶段，于氮气氛下在 350℃酰亚胺化 15 分钟，得到有 25μm 厚聚酰亚胺层的柔性印刷基板。对于得到的柔性印刷基板的聚酰亚胺层，根据 JIS C 6471（宽 1.59mm，90 度方向剥离），于 23℃测定作为粘结强度的剥离强度（kg/cm），得到的结果列于表 2。

对于本发明聚酰亚胺层的“线性膨胀系数”和“软化点”的测定是使用热机械分析仪（TMA，セイコ-电子工业制造）和使用 20μm 厚/4mm 宽/20mm 长的聚酰亚胺薄膜作为样品进行的，以 5kg 重量拉伸模型，在 30-400℃温度范围内以升温速度为 5℃/分的条件下进行 TMA 特性的测定，从得到的 TMA 曲线求出。得到的线性膨胀系数和软化点列于表 2。

另外同样制造的柔性印刷基板在氯化亚铜浸蚀液中将铜箔全面浸蚀成为聚酰亚胺薄膜，调查浸蚀前的柔性印刷基板和浸蚀后得到的聚酰亚胺薄膜的卷曲状态。具体地说，将柔性印刷基板和聚酰亚胺薄膜于 23℃

/60%Rh 条件下放置于平盘上，求出从 4 个角的平面距离的平均值，得到的结果列于表 2。

表 2

	粘结强度 (kg/cm)	线性膨胀系数 ($X10^{-6}$(1/K))	软化点 (℃)	卷曲(mm) 基板	薄膜
实施例					
1	1.43	21	310-320	4.0	0.75
比较例					
1	0.74	35	350-360	筒状卷曲	卷曲成筒状
2	0.82	24	<400	筒状卷曲	卷曲成筒状

从表 2 的结果看出，其中含有作为外添加剂的特定的咪唑基-二氨基吖嗪类的聚酰胺酸清漆形成的聚酰亚胺层的柔性印刷基板（实施例 1），聚酰亚胺层的线性膨胀系数为在 10-30$X10^{-6}$(1/K)范围内的 21$X10^{-6}$，而且因为软化点开始显示低于酰亚胺化温度(400℃)的 310-320℃，聚酰亚胺层和铜箔之间的粘结强度良好，并且浸蚀前后发生卷曲非常小。

另一方面，不含有作为外添加剂的特定的咪唑基-二氨基吖嗪类的聚酰胺酸清漆形成的聚酰亚胺层的柔性印刷基板(比较例 1-2)，聚酰亚胺层的线性膨胀系数在 10-30$X10^{-6}$(1/K)范围之外，而且因为没有显示亚胺化温度(400℃)的软化点，聚酰亚胺层和铜箔之间的粘结强度不好，并且浸蚀前后发生非常大的卷曲。

本发明的柔性印刷基板，其聚酰亚胺层对金属箔有良好的粘结强度，而且抑制了浸蚀前后发生卷曲的实际问题。