



(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 I814908 B

(45)公告日：中華民國 112 (2023) 年 09 月 11 日

(21)申請案號：108134893

(22)申請日：中華民國 108 (2019) 年 09 月 26 日

(51)Int. Cl. : **B32B7/12 (2006.01)****B32B27/34 (2006.01)****C08G73/10 (2006.01)****B32B15/088 (2006.01)****B32B15/20 (2006.01)****H05K1/03 (2006.01)**

(30)優先權：2018/09/28 日本

2018-185878

(71)申請人：日商日鐵化學材料股份有限公司(日本)NIPPON STEEL CHEMICAL & MATERIAL CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：安藤智典 ANDO, TOMONORI (JP)；西山哲平 NISHIYAMA, TEPPEI (JP)；實森詠司 SANEMORI, EIJI (JP)

(74)代理人：葉璟宗；卓俊傑

(56)參考文獻：

TW I245791B

TW 201819534A

CN 102361753A

審查人員：李嘉修

申請專利範圍項數：9 項 圖式數：2 共 59 頁

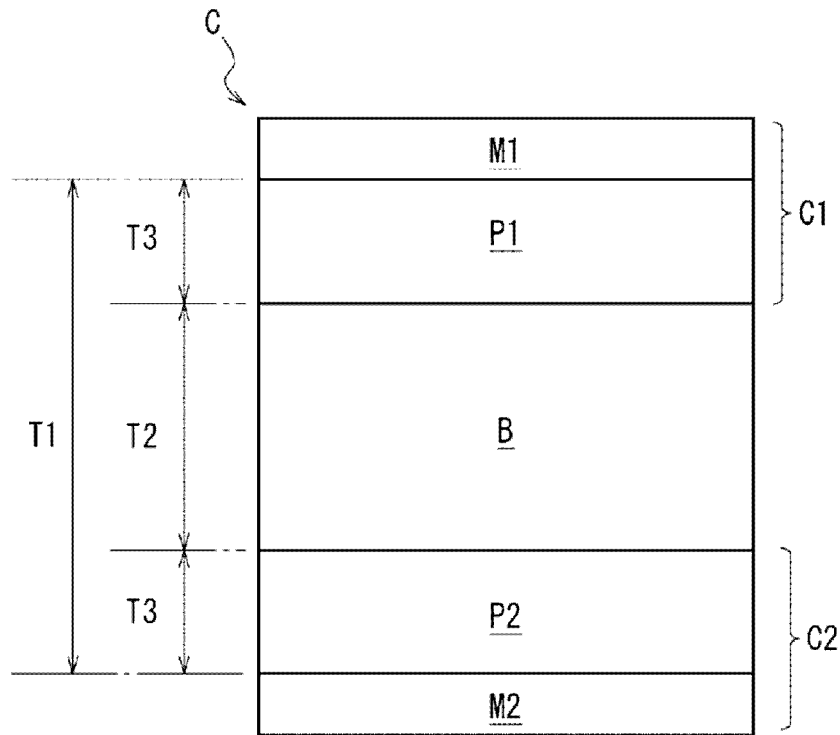
(54)名稱

覆金屬積層板和電路基板

(57)摘要

本發明提供一種即便在高頻傳輸中也能夠減少傳輸損失且尺寸穩定性優異的覆金屬積層板和電路基板。一種覆金屬積層板，包括：第一單面覆金屬積層板，具有第一金屬層與積層於第一金屬層的至少一側的面上的第一絕緣樹脂層；第二單面覆金屬積層板，具有第二金屬層與積層於第二金屬層的至少一側的面上的第二絕緣樹脂層；以及黏著層，以抵接於第一絕緣樹脂層和第二絕緣樹脂層的方式配置，積層於第一單面覆金屬積層板與第二單面覆金屬積層板之間。黏著層是由熱塑性樹脂或熱硬化性樹脂構成，滿足 (i) 50°C 下的儲存彈性係數為 1800 MPa 以下；(ii) 180°C ~ 260°C 的溫度區域的儲存彈性係數的最大值為 800 MPa 以下；(iii) 玻璃化轉變溫度 (T_g) 為 180°C 以下。

指定代表圖：



符號簡單說明：

B:黏著層

C:覆金屬積層板

C1:第一單面覆金屬積層板(單面覆金屬積層板)

C2:第二單面覆金屬積層板(單面覆金屬積層板)

M1:第一金屬層

M2:第二金屬層

P1:第一絕緣樹脂層

P2:第二絕緣樹脂層

T1:合計厚度

T2、T3:厚度

【圖1】



I814908

【發明摘要】

【中文發明名稱】覆金屬積層板和電路基板

【中文】

本發明提供一種即便在高頻傳輸中也能夠減少傳輸損失且尺寸穩定性優異的覆金屬積層板和電路基板。一種覆金屬積層板，包括：第一單面覆金屬積層板，具有第一金屬層與積層於第一金屬層的至少一側的面上的第一絕緣樹脂層；第二單面覆金屬積層板，具有第二金屬層與積層於第二金屬層的至少一側的面上的第二絕緣樹脂層；以及黏著層，以抵接於第一絕緣樹脂層和第二絕緣樹脂層的方式配置，積層於第一單面覆金屬積層板與第二單面覆金屬積層板之間。黏著層是由熱塑性樹脂或熱硬化性樹脂構成，滿足 (i) 50°C 下的儲存彈性係數為 1800 MPa 以下；(ii) 180°C ~ 260°C 的溫度區域的儲存彈性係數的最大值為 800 MPa 以下；(iii) 玻璃化轉變溫度 (T_g) 為 180°C 以下。

【指定代表圖】圖1。

【代表圖之符號簡單說明】

B：黏著層

C：覆金屬積層板

C1：第一單面覆金屬積層板（單面覆金屬積層板）

C2：第二單面覆金屬積層板（單面覆金屬積層板）

M1：第一金屬層

M2：第二金屬層

P1：第一絕緣樹脂層

P2：第二絕緣樹脂層

T1：合計厚度

T2、T3：厚度

【特徵化學式】

無。

【發明說明書】

【中文發明名稱】 覆金屬積層板和電路基板

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種作為電子零件而有用的覆金屬積層板和電路基板。

【先前技術】

【0002】 近年來，伴隨著電子設備的小型化、輕量化、省空間化的進展，對於薄且輕量、具有可撓性並且即便反覆彎曲也具有優異的耐久性的可撓性印刷配線板（可撓性印刷電路（Flexible Printed Circuits，FPC））的需要增大。關於 FPC，即便在有限的空間也可實現立體性且高密度的安裝，因此例如在硬式磁碟機（Hard Disk Drive，HDD）、數位影音光碟（Digital Video Disc，DVD）、智能手機等電子設備的可動部分的配線、或者電纜、連接器等零件中其用途逐漸擴大。

【0003】 除了所述高密度化以外，設備的高性能化得到推進，因此也需要對於傳輸信號的高頻化的應對。在傳輸高頻信號時，在傳輸路徑中的傳輸損失大的情況下，會產生電信號的損耗或信號的推遲時間變長等不良情況。因此，今後在 FPC 中，傳輸損失的減少也變得重要。為了應對高頻信號傳輸，使用將更低介電常數、低介質損耗因數的液晶聚合物作為介電層的 FPC，來代替作為 FPC

材料通常使用的聚醯亞胺。然而，液晶聚合物雖介電特性優異，但耐熱性或與金屬層的黏著性存在改善的餘地。

【0004】 另外，氟系樹脂也作為顯示低介電常數、低介質損耗因數的聚合物廣為人知。例如，作為能夠應對高頻信號傳輸且黏著性優異的 FPC 材料，提出了在氟系樹脂層的兩面分別貼合具有熱塑性聚醯亞胺層和高耐熱性聚醯亞胺層的聚醯亞胺黏著膜而成的絕緣膜（專利文獻 1）。專利文獻 1 的絕緣膜由於使用氟系樹脂，因此在介電特性方面優異，但尺寸穩定性存在課題，特別是在應用於 FPC 的情況下，擔心因蝕刻而引起的電路加工前後的尺寸變化變大。因此，難以增加氟系樹脂的厚度及提高厚度比率。

【0005】 且說，作為與電子材料中使用的黏著層有關的技術，提出了含有環氧樹脂和苯氧基樹脂的樹脂組合物或含有熱塑性聚醯亞胺和馬來醯亞胺化合物等的樹脂組合物在黏著片中的應用（專利文獻 2、專利文獻 3）。專利文獻 2 和專利文獻 3 的膜狀黏著片具有玻璃化轉變溫度低、對積層材料顯示高黏著性的優點。然而，專利文獻 2 和專利文獻 3 中，並未研究對高頻信號傳輸的應用的可能性或者對覆金屬積層板的黏著層的應用。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0006】 [專利文獻 1]日本專利特開 2017-24265 號公報

[專利文獻 2]日本專利第 6191800 號公報

[專利文獻 3]日本專利第 5553108 號公報

【發明內容】**【0007】** [發明所要解決的課題]

本發明的目的在於提供一種即便在高頻傳輸中也能夠減少傳輸損失且尺寸穩定性優異的覆金屬積層板和電路基板。

【0008】 [解決課題的技術手段]

本發明者等人進行了努力研究，結果發現通過在覆金屬積層板中使用玻璃化轉變溫度低、低彈性係數的黏著層，可解決所述課題，從而完成了本發明。

【0009】 本發明的覆金屬積層板是如下覆金屬積層板，包括：

第一單面覆金屬積層板，具有第一金屬層與積層於所述第一金屬層的至少一側的面上的第一絕緣樹脂層；

第二單面覆金屬積層板，具有第二金屬層與積層於所述第二金屬層的至少一側的面上的第二絕緣樹脂層；以及

黏著層，以抵接於所述第一絕緣樹脂層和所述第二絕緣樹脂層的方式配置，積層於所述第一單面覆金屬積層板與所述第二單面覆金屬積層板之間。

本發明的覆金屬積層板中，所述黏著層是由熱塑性樹脂或熱硬化性樹脂構成，滿足下述條件 (i) ~ (iii)：

(i) 50°C 下的儲存彈性係數 (storage elastic modulus) 為 1800 MPa 以下；

(ii) 180°C ~ 260°C 的溫度區域的儲存彈性係數的最大值為

800 MPa 以下；

(iii) 玻璃化轉變溫度 (T_g) 為 180°C 以下。

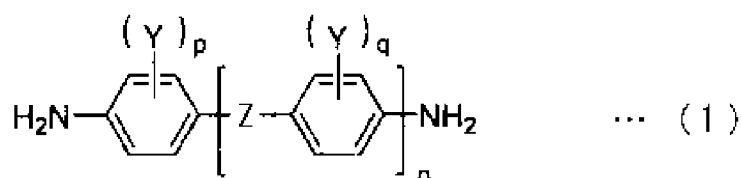
【0010】 本發明的覆金屬積層板中，所述第一絕緣樹脂層與所述黏著層和所述第二絕緣樹脂層的合計厚度 T_1 可為 $70\ \mu\text{m} \sim 500\ \mu\text{m}$ 的範圍內，且所述黏著層的厚度 T_2 相對於所述合計厚度 T_1 的比率 (T_2/T_1) 可為 $0.5 \sim 0.8$ 的範圍內。

【0011】 本發明的覆金屬積層板中，所述第一絕緣樹脂層和所述第二絕緣樹脂層可均具有熱塑性聚醯亞胺層、非熱塑性聚醯亞胺層和熱塑性聚醯亞胺層依次積層而成的多層結構，

所述黏著層可與兩個所述熱塑性聚醯亞胺層接觸設置。

【0012】 本發明的覆金屬積層板中，構成所述非熱塑性聚醯亞胺層的非熱塑性聚醯亞胺含有四羧酸殘基和二胺殘基，相對於全部二胺殘基的 100 莫耳份，由下述通式 (1) 所表示的二胺化合物衍生出的二胺殘基的含量可為 80 莫耳份以上。

【0013】 [化 1]



【0014】 式 (1) 中，連結基 Z 表示單鍵或 $-\text{COO}-$ ， Y 獨立地表示

鹵素原子或可經苯基取代的碳數 1~3 的一價烴、或碳數 1~3 的烷氧基、或碳數 1~3 的全氟烷基、或烯基，n 表示 0~2 的整數，p 和 q 獨立地表示 0~4 的整數。

【0015】 本發明的覆金屬積層板中，所述第一絕緣樹脂層、所述黏著層和所述第二絕緣樹脂層的整體的熱膨脹係數可為 10 ppm/K 以上且 30 ppm/K 以下的範圍內。

【0016】 本發明的覆金屬積層板中，所述第一金屬層和所述第二金屬層可均包含銅箔。

【0017】 本發明的電路基板是將所述任一覆金屬積層板的所述第一金屬層和/或所述第二金屬層加工成配線而成。

【0018】 [發明的效果]

本發明的覆金屬積層板通過使具有特定參數的黏著層介隔存在而貼合兩個單面覆金屬積層板的結構，能夠增加絕緣樹脂層的厚度，且能夠確保尺寸穩定性。另外，在應用於傳輸 10 GHz 以上的高頻信號的電路基板等中時，可減少傳輸損失。因此，在電路基板中可實現可靠性和良率的提高。

【圖式簡單說明】

【0019】

圖 1 是表示本發明的一實施方式的覆金屬積層板的構成的示意圖。

圖 2 是表示本發明的優選的實施方式的覆金屬積層板的構成

的示意性剖面圖。

【實施方式】

【0020】 適宜參照圖式對本發明的實施方式進行說明。

【0021】 [覆金屬積層板]

圖 1 是表示本發明的一實施方式的覆金屬積層板的構成的示意圖。本實施方式的覆金屬積層板 (C) 具有利用黏著層 (B) 貼合一對單面覆金屬積層板的結構。即，覆金屬積層板 (C) 包括第一單面覆金屬積層板 (C1)、第二單面覆金屬積層板 (C2)、積層於這些第一單面覆金屬積層板 (C1) 和第二單面覆金屬積層板 (C2) 之間的黏著層 (B)。此處，第一單面覆金屬積層板 (C1) 具有第一金屬層 (M1)、以及積層於所述第一金屬層 (M1) 的至少一側的面上的第一絕緣樹脂層 (P1)。第二單面覆金屬積層板 (C2) 具有第二金屬層 (M2)、以及積層於所述第二金屬層 (M2) 的至少一側的面上的第二絕緣樹脂層 (P2)。而且，黏著層 (B) 以抵接於第一絕緣樹脂層 (P1) 和第二絕緣樹脂層 (P2) 的方式配置。即，覆金屬積層板 (C) 具有第一金屬層 (M1) / 第一絕緣樹脂層 (P1) / 黏著層 (B) / 第二絕緣樹脂層 (P2) / 第二金屬層 (M2) 依次積層而成的結構。第一金屬層 (M1) 和第二金屬層 (M2) 分別位於最外側，在它們的內側配置有第一絕緣樹脂層 (P1) 和第二絕緣樹脂層 (P2)，進而在第一絕緣樹脂層 (P1) 和第二絕緣樹脂層 (P2) 之間介隔存在配置黏著層 (B)。

【0022】 <單面覆金屬積層板>

一對單面覆金屬積層板（C1、C2）的構成並無特別限定，作為FPC材料，能夠使用一般的材料，也可為市售的覆銅積層板等。再者，第一單面覆金屬積層板（C1）和第二單面覆金屬積層板（C2）的構成可相同，也可不同。

【0023】（金屬層）

作為第一金屬層（M1）和第二金屬層（M2）的材質，並無特別限制，例如可列舉：銅、不銹鋼、鐵、鎳、鈹、鋁、鋅、銻、銀、金、錫、鉛、鈮、鈦、鉛、鎂、錳及它們的合金等。其中，尤其優選為銅或銅合金。再者，後述的本實施方式的電路基板中的配線層的材質也與第一金屬層（M1）和第二金屬層（M2）相同。

【0024】 第一金屬層（M1）和第二金屬層（M2）的厚度並無特別限定，例如在使用銅箔等金屬箔的情況下，優選為35 μm以下，可更優選為5 μm~25 μm的範圍內。就生產穩定性及處理性的觀點而言，金屬箔的厚度的下限值優選為設為5 μm。再者，在使用銅箔的情況下，可為壓延銅箔，也可為電解銅箔。另外，作為銅箔，可使用市售的銅箔。

【0025】 另外，金屬箔例如也可以防銹處理或黏著力的提高為目的實施利用例如板壁、鋁醇化物、鋁螯合物、矽烷偶聯劑等的表面處理。

【0026】（絕緣樹脂層）

作為第一絕緣樹脂層（P1）和第二絕緣樹脂層（P2），只要

是由具有電絕緣性的樹脂構成即可，並無特別限定，例如可列舉：聚醯亞胺、環氧樹脂、酚樹脂、聚乙烯、聚丙烯、聚四氟乙烯、矽酮、四氟乙烯（Ethyl Tetrafluoroethylene，ETFE）等，但優選為由聚醯亞胺構成。另外，第一絕緣樹脂層（P1）及第二絕緣樹脂層（P2）不限於單層，也可為積層有多個樹脂層的層。再者，在本發明中提及聚醯亞胺的情況下，除了聚醯亞胺以外，是指包含聚醯胺醯亞胺、聚醚醯亞胺、聚酯醯亞胺、聚矽氧烷醯亞胺、聚苯并咪唑醯亞胺等在分子結構中具有醯亞胺基的聚合物的樹脂。

【0027】 <黏著層>

黏著層（B）是由熱塑性樹脂或熱硬化性樹脂構成，滿足（i）50℃下的儲存彈性係數為 1800 MPa 以下、（ii）180℃～260℃的儲存彈性係數的最大值為 800 MPa 以下、以及（iii）玻璃化轉變溫度（T_g）為 180℃以下。作為所述樹脂，例如可列舉：聚醯亞胺樹脂、聚醯胺樹脂、環氧樹脂、苯氧基樹脂、丙烯酸樹脂、聚氨基甲酸酯樹脂、苯乙烯樹脂、聚酯樹脂、酚樹脂、聚砜樹脂、聚醚砜樹脂、聚苯硫醚樹脂、聚乙烯樹脂、聚丙烯樹脂、矽酮樹脂、聚醚酮樹脂、聚乙烯醇樹脂、聚乙烯醇縮丁醛樹脂、苯乙烯-馬來醯亞胺共聚物、馬來醯亞胺-乙烯基化合物共聚物或(甲基)丙烯酸共聚物、苯并噁嗪樹脂、雙馬來醯亞胺樹脂和氰酸酯樹脂等樹脂，這些樹脂中，可選擇滿足條件（i）～（iii）的材料或者以滿足條件（i）～（iii）的方式設計而用於黏著層（B）中。

【0028】 在黏著層（B）為熱硬化性樹脂的情況下，可含有有機過氧化物、硬化劑、硬化促進劑等，也可根據需要並用硬化劑和硬化促進劑、或者催化劑和助催化劑。在能夠確保所述條件（i）～（iii）的範圍內，只要判斷硬化劑、硬化促進劑、催化劑、助催化劑和有機過氧化物的添加量以及有無添加即可。

【0029】 <層厚>

覆金屬積層板（C）中，在將第一絕緣樹脂層（P1）和黏著層（B）及第二絕緣樹脂層（P2）的合計厚度設為 T1 時，所述合計厚度 T1 為 70 μm ～500 μm 的範圍內，優選為 100 μm ～300 μm 的範圍內。若合計厚度 T1 未滿 70 μm ，則使製成電路基板時的傳輸損失下降的效果不充分，若超過 500 μm ，則有可能生產性下降。

【0030】 另外，黏著層（B）的厚度 T2 例如優選為 50 μm ～450 μm 的範圍內，更優選為 50 μm ～250 μm 的範圍內。若黏著層（B）的厚度 T2 不滿足所述下限值，則作為高頻基板，有時傳輸損失增大。另一方面，若黏著層（B）的厚度超過所述上限值，則有時會產生尺寸穩定性下降等不良狀況。

【0031】 另外，黏著層（B）的厚度 T2 相對於合計厚度 T1 的比率（ $T2/T1$ ）為 0.5～0.8 的範圍內，優選為 0.5～0.7 的範圍內。若比率（ $T2/T1$ ）未滿 0.5，則難以將 T1 設為 70 μm 以上，若超過 0.8，則會產生尺寸穩定性下降等不良狀況。

【0032】 第一絕緣樹脂層（P1）和第二絕緣樹脂層（P2）的厚度 T3 均優選為例如 12 μm ～100 μm 的範圍內，更優選為 12 μm ～50

μm 的範圍內。若第一絕緣樹脂層 (P1) 和第二絕緣樹脂層 (P2) 的厚度 T3 不滿足所述下限值，則有時會產生覆金屬積層板 (C) 的翹曲等問題。若第一絕緣樹脂層 (P1) 和第二絕緣樹脂層 (P2) 的厚度 T3 超過所述上限值，則會產生生產性下降等不良狀況。再者，第一絕緣樹脂層 (P1) 和第二絕緣樹脂層 (P2) 可不一定為相同厚度。

【0033】 < 熱膨脹係數 >

第一絕緣樹脂層 (P1) 和第二絕緣樹脂層 (P2) 的熱膨脹係數 (Coefficient of Thermal Expansion, CTE) 可為 10 ppm/K 以上，優選為 10 ppm/K 以上且 30 ppm/K 以下的範圍內，更優選為 15 ppm/K 以上且 25 ppm/K 以下的範圍內。若 CTE 未滿 10 ppm/K 或超過 30 ppm/K，則會產生翹曲或者尺寸穩定性下降。通過適宜變更所使用的原料的組合、厚度、乾燥及硬化條件，可製成具有所期望的 CTE 的聚醯亞胺層。

【0034】 黏著層 (B) 雖為高熱膨脹性但彈性低且玻璃化轉變溫度低，因此即便 CTE 超過 30 ppm/K，也可緩和積層時產生的內部應力。

另外，第一絕緣樹脂層 (P1)、黏著層 (B) 和第二絕緣樹脂層 (P2) 的整體的熱膨脹係數 (CTE) 可為 10 ppm/K 以上，優選為 10 ppm/K 以上且 30 ppm/K 以下的範圍內，更優選為 15 ppm/K 以上且 25 ppm/K 以下的範圍內。若這些樹脂層整體的 CTE 未滿 10 ppm/K 或者超過 30 ppm/K，則會產生翹曲或者尺寸穩定性下降。

【0035】 <玻璃化轉變溫度 (T_g)>

黏著層 (B) 的玻璃化轉變溫度 (T_g) 為 180°C 以下，可優選為 160°C 以下的範圍內。通過將黏著層 (B) 的玻璃化轉變溫度設為 180°C 以下，能夠進行低溫下的熱壓接，因此可緩和積層時產生的內部應力，抑制電路加工後的尺寸變化。若黏著層 (B) 的 T_g 超過 180°C，則介隔存在於第一絕緣樹脂層 (P1) 與第二絕緣樹脂層 (P2) 之間而黏著時的溫度變高，有可能損害電路加工後的尺寸穩定性。

【0036】 <儲存彈性係數>

黏著層 (B) 在 50°C 下的儲存彈性係數為 1800 MPa 以下，180°C ~ 260°C 的溫度區域的儲存彈性係數的最大值為 800 MPa 以下。認為所述黏著層 (B) 的特性是緩和熱壓接時的內部應力、保持電路加工後的尺寸穩定性的主要原因。另外，黏著層 (B) 在所述溫度區域的上限溫度 (260°C) 下的儲存彈性係數優選為 800 MPa 以下，更優選為 500 MPa 以下的範圍內。通過設為所述儲存彈性係數，即便在經過電路加工後的回流焊步驟後，也不易產生翹曲。

【0037】 <介質損耗因數>

第一絕緣樹脂層 (P1) 和第二絕緣樹脂層 (P2) 例如在應用於電路基板的情況下，為了抑制介電損失的惡化，10 GHz 下的介質損耗因數 (Tanδ) 可優選為 0.02 以下，更優選為 0.0005 以上且 0.01 以下的範圍內，進一步優選為 0.001 以上且 0.008 以下的範圍內。若第一絕緣樹脂層 (P1) 和第二絕緣樹脂層 (P2) 的 10 GHz

下的介質損耗因數超過 0.02，則在應用於電路基板時，容易產生高頻信號的傳輸路徑上的電信號的損耗等不良情況。另一方面，第一絕緣樹脂層（P1）和第二絕緣樹脂層（P2）的 10 GHz 下的介質損耗因數的下限值並無特別限制，但考慮作為電路基板的絕緣樹脂層的物性控制。

【0038】黏著層（B）例如在應用於電路基板的情況下，為了抑制介電損失的惡化，10 GHz 下的介質損耗因數(Tan δ)可優選為 0.015 以下，更優選為 0.01 以下，進一步優選為 0.006 以下。若黏著層（B）的 10 GHz 下的介質損耗因數超過 0.015，則在應用於電路基板時，容易產生高頻信號的傳輸路徑上的電信號的損耗等不良情況。另一方面，黏著層（B）的 10 GHz 下的介質損耗因數的下限值並無特別限制。

【0039】 <介電常數>

第一絕緣樹脂層（P1）和第二絕緣樹脂層（P2）例如在作為電路基板的絕緣樹脂層應用的情況下，為了確保阻抗匹配性，作為絕緣樹脂層整體，優選為 10 GHz 下的介電常數為 4.0 以下。若第一絕緣樹脂層（P1）和第二絕緣樹脂層（P2）的 10 GHz 下的介電常數超過 4.0，則在應用於電路基板時，導致第一絕緣樹脂層（P1）和第二絕緣樹脂層（P2）的介電損失的惡化，容易產生高頻信號的傳輸路徑上的電信號的損耗等不良情況。

【0040】黏著層（B）例如在應用於電路基板的情況下，為了確保阻抗匹配性，10 GHz 下的介電常數優選為 4.0 以下。若黏著層（B）

的 10 GHz 下的介電常數超過 4.0，則在應用於電路基板時，導致黏著層 (B) 的介電損失的惡化，容易產生高頻信號的傳輸路徑上的電信號的損耗等不良情況。

【0041】 <作用>

在本實施方式的覆金屬積層板 (C) 中，為了實現絕緣樹脂層整體的低介質損耗因數化且可應對高頻傳輸，而增加黏著層 (B) 的自身厚度。但是，一般如黏著層 (B) 那樣彈性係數低的材料顯示高熱膨脹係數，因此增加層厚有可能導致尺寸穩定性的下降。此處，對覆金屬積層板 (C) 進行電路加工時產生的尺寸變化認為主要是通過下述的 a) ~ c) 的機制產生，b) 與 c) 的合計量成為蝕刻後的尺寸變化而表現出來。

a) 在覆金屬積層板 (C) 的製造時，在樹脂層中蓄積內部應力。

b) 在電路加工時，通過蝕刻金屬層，釋放 a) 中蓄積的內部應力，樹脂層膨脹或收縮。

c) 在電路加工時，通過蝕刻金屬層，露出的樹脂吸濕膨脹。

【0042】 所述 a) 的內部應力的主要原因是 1) 金屬層與樹脂層的熱膨脹係數的差、2) 因膜化而產生的樹脂內部應變。此處，由 1) 引起的內部應力的大小不僅影響熱膨脹係數的差，還影響從黏著時的溫度 (加熱溫度) 到冷卻固化的溫度為止的溫度差 ΔT 。即，由於內部應力與溫度差 ΔT 成比例地變大，因此即便金屬層與樹脂層的熱膨脹係數的差小，黏著越需要高溫的樹脂，內部應力越變

大。在本實施方式的覆金屬積層板（C）中，通過採用滿足所述條件（i）～（iii）的層作為黏著層（B），減小內部應力來確保尺寸穩定性。

【0043】 另外，由於黏著層（B）積層於第一絕緣樹脂層（P1）與第二絕緣樹脂層（P2）之間，因此發揮作為中間層的功能，抑制翹曲和尺寸變化。進而，例如在半導體晶片的安裝時的回流焊（reflow）等加熱步驟中，由於直接的熱量或與氧的接觸被第一絕緣樹脂層（P1）或第二絕緣樹脂層（P2）遮擋，因此難以受到氧化劣化的影響而不易發生尺寸變化。如此，還具有第一絕緣樹脂層（P1）、黏著層（B）和第二絕緣樹脂層（P2）的層構成的特徵所帶來的優點。

【0044】 [覆金屬積層板的製造]

覆金屬積層板（C）例如可利用以下的方法 1 或方法 2 製造。

[方法 1]

將成為黏著層（B）的樹脂組合物成形為片狀而形成黏著片，將所述黏著片配置並貼合在第一單面覆金屬積層板（C1）的第一絕緣樹脂層（P1）與第二單面覆金屬積層板（C2）的第二絕緣樹脂層（P2）之間，進行熱壓接的方法。

[方法 2]

將成為黏著層（B）的樹脂組合物的溶液以規定的厚度塗布在第一單面覆金屬積層板（C1）的第一絕緣樹脂層（P1）或第二單面覆金屬積層板（C2）的第二絕緣樹脂層（P2）中的任一者或

兩者上並進行乾燥後，貼合塗布膜的一側進行熱壓接的方法。

【0045】方法 1 中使用的黏著片例如可通過在任意的支持基材上塗布成為黏著層 (B) 的樹脂組合物的溶液並進行乾燥後從支持基材上剝離而製成黏著片的方法來加以製造。

另外，在所述中，作為將成為黏著層 (B) 的樹脂組合物的溶液塗布在支持基材或絕緣樹脂層 (P1、P2) 上的方法，並無特別限制，例如可利用缺角輪、模具、刮刀、模唇等塗布機進行塗布。

【0046】如上所述獲得的本實施方式的覆金屬積層板 (C) 通過對第一金屬層 (M1) 和/或第二金屬層 (M2) 進行蝕刻等來進行配線電路加工，可製造單面 FPC 或兩面 FPC 等電路基板。

【0047】 [覆金屬積層板的優選構成例]

其次，對本實施方式的覆金屬積層板 (C) 中的第一絕緣樹脂層 (P1)、第二絕緣樹脂層 (P2)、黏著層 (B)、第一金屬層 (M1) 和第二金屬層 (M2) 進行更具體的說明。

【0048】圖 2 是表示本實施方式的覆金屬積層板 100 的結構的示意性剖面圖。如圖 2 所示，覆金屬積層板 100 包括：作為第一金屬層 (M1) 和第二金屬層 (M2) 的金屬層 101、101；作為第一絕緣樹脂層 (P1) 和第二絕緣樹脂層 (P2) 的聚醯亞胺層 110、110；以及作為黏著層 (B) 的黏著性聚醯亞胺層 120。此處，通過金屬層 101 和聚醯亞胺層 110 形成作為第一單面覆金屬積層板 (C1) 或第二單面覆金屬積層板 (C2) 的單面覆金屬積層板 130。在本

形態中，第一單面覆金屬積層板（C1）和第二單面覆金屬積層板（C2）的構成相同。

【0049】聚醯亞胺層 110、110 均可為積層有多個聚醯亞胺層的結構。例如在圖 2 所示的形態中，形成包括作為基底層的由非熱塑性聚醯亞胺構成的非熱塑性聚醯亞胺層 111、111、以及分別設置在非熱塑性聚醯亞胺層 111、111 的兩側的由熱塑性聚醯亞胺構成的熱塑性聚醯亞胺層 112、112 在內的三層結構。再者，聚醯亞胺層 110、110 分別不限於三層結構。

【0050】在圖 2 所示的覆金屬積層板 100 中，兩個單面覆金屬積層板 130、130 中的外側的熱塑性聚醯亞胺層 112、112 分別與黏著性聚醯亞胺層 120 貼合，形成覆金屬積層板 100。黏著性聚醯亞胺層 120 是用於在覆金屬積層板 100 中貼合兩個單面覆金屬積層板 130、130 的黏著層，且是用於在確保尺寸穩定性的同時使覆金屬積層板 100 的絕緣樹脂層變厚的層。關於黏著性聚醯亞胺層 120，如對所述黏著層（B）所說明的那樣。

【0051】其次，對構成聚醯亞胺層 110、110 的非熱塑性聚醯亞胺層 111 與熱塑性聚醯亞胺層 112 進行說明。再者，所謂「非熱塑性聚醯亞胺」通常是即便加熱也不顯示軟化、黏著性的聚醯亞胺，但在本發明中是指使用動態黏彈性測定裝置（動態機械分析儀（Dynamic Mechanical Analysis，DMA））而測定的 30°C 下的儲存彈性係數為 1.0×10^9 Pa 以上、350°C 下的儲存彈性係數為 1.0×10^8 Pa 以上的聚醯亞胺。另外，所謂「熱塑性聚醯亞胺」通常是可明確

確認玻璃化轉變溫度 (T_g) 的聚醯亞胺，但在本發明中是指使用 DMA 而測定的 30°C 下的儲存彈性係數為 1.0×10^9 Pa 以上、 350°C 下的儲存彈性係數未滿 1.0×10^8 Pa 的聚醯亞胺。

【0052】 非熱塑性聚醯亞胺層：

構成非熱塑性聚醯亞胺層 111 的非熱塑性聚醯亞胺為包含四羧酸殘基及二胺殘基者。再者，本發明中，所謂四羧酸殘基表示由四羧酸二酐所衍生的四價基，所謂二胺殘基表示由二胺化合物所衍生的二價基。聚醯亞胺優選為包含由芳香族四羧酸二酐所衍生的芳香族四羧酸殘基及由芳香族二胺所衍生的芳香族二胺殘基。

【0053】 (四羧酸殘基)

構成非熱塑性聚醯亞胺層 111 的非熱塑性聚醯亞胺優選為含有由 3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐 (3,3',4,4'-biphenyl tetracarboxylic dianhydride, BPDA) 及 1,4-亞苯基雙(偏苯三甲酸單酯)二酐 (1,4-phenylene bis(trimellitic acid monoester)dianhydride, TAHQ) 中的至少一種所衍生的四羧酸殘基以及由均苯四甲酸二酐 (pyromellitic dianhydride, PMDA) 及 2,3,6,7-萘四羧酸二酐 (2,3,6,7-naphthalene tetracarboxylic dianhydride, NTCDA) 中的至少一種所衍生的四羧酸殘基作為四羧酸殘基。

【0054】 由 BPDA 所衍生的四羧酸殘基 (以下，也稱為「BPDA 殘基」) 及由 TAHQ 所衍生的四羧酸殘基 (以下，也稱為「TAHQ 殘基」) 容易形成聚合物的有序結構，可通過抑制分子的運動而使

介質損耗因數或吸濕性下降。BPDA 殘基可賦予作為聚醯亞胺前體的聚醯胺酸的凝膠膜的自支持性，但另一方面出現使醯亞胺化後的 CTE 增大且使玻璃化轉變溫度降低並使耐熱性下降的傾向。

【0055】就所述觀點而言，以構成非熱塑性聚醯亞胺層 111 的非熱塑性聚醯亞胺相對於所有四羧酸殘基的 100 莫耳份而在合計優選為 30 莫耳份以上且 60 莫耳份以下的範圍內、更優選為 40 莫耳份以上且 50 莫耳份以下的範圍內含有 BPDA 殘基及 TAHQ 殘基的方式進行控制。若 BPDA 殘基及 TAHQ 殘基的合計未滿 30 莫耳份，則聚合物的有序結構的形成變得不充分，耐吸濕性下降，或者介質損耗因數的減少變得不充分，若超過 60 莫耳份，則除了 CTE 的增加或面內延遲（RO）的變化量的增大以外，有耐熱性下降的擔心。

【0056】另外，由均苯四甲酸二酐所衍生的四羧酸殘基（以下，也稱為「PMDA 殘基」）及由 2,3,6,7-萘四羧酸二酐所衍生的四羧酸殘基（以下，也稱為「NTCDA 殘基」）具有剛直性，因此是提高面內取向性、較低地抑制 CTE 且承擔面內延遲（RO）的控制、或者玻璃化轉變溫度的控制的作用的殘基。另一方面，PMDA 殘基由於分子量小，因此若其量變得過多，則聚合物的醯亞胺基濃度變高，極性基增加而吸濕性變大，由於分子鏈內部的水分的影響而介質損耗因數增加。另外，NTCDA 殘基出現因剛直性高的萘骨架而膜容易變脆且使彈性係數增大的傾向。

因此，構成非熱塑性聚醯亞胺層的非熱塑性聚醯亞胺相對於

所有四羧酸殘基的 100 莫耳份而在合計優選為 40 莫耳份以上且 70 莫耳份以下的範圍內、更優選為 50 莫耳份以上且 60 莫耳份以下的範圍內、進一步優選為 50 莫耳份～55 莫耳份的範圍內含有 PMDA 殘基及 NTCDA 殘基。若 PMDA 殘基及 NTCDA 殘基的合計未滿 40 莫耳份，則有 CTE 增加或者耐熱性下降的擔心，若超過 70 莫耳份，則有聚合物的醯亞胺基濃度變高，極性基增加且低吸濕性受損，介質損耗因數增加的擔心，或者有膜變脆且膜的自支持性下降的擔心。

【0057】 另外，BPDA 殘基及 TAHQ 殘基中的至少一種以及 PMDA 殘基及 NTCDA 殘基中的至少一種的合計可為相對於所有四羧酸殘基的 100 莫耳份而為 80 莫耳份以上，優選為 90 莫耳份以上。

【0058】 另外，可將 BPDA 殘基及 TAHQ 殘基中的至少一種、與 PMDA 殘基及 NTCDA 殘基中的至少一種的莫耳比 $\{ (\text{BPDA 殘基} + \text{TAHQ 殘基}) / (\text{PMDA 殘基} + \text{NTCDA 殘基}) \}$ 設為 0.4 以上且 1.5 以下的範圍內、優選為 0.6 以上且 1.3 以下的範圍內、更優選為 0.8 以上且 1.2 以下的範圍內，控制 CTE 與聚合物的有序結構的形成。

【0059】 PMDA 及 NTCDA 具有剛直骨架，因此與其他一般的酸酐成分相比，可控制聚醯亞胺中的分子的面內取向性，具有熱膨脹係數（CTE）的抑制與玻璃化轉變溫度（T_g）的提高效果。另外，與 PMDA 相比，BPDA 及 TAHQ 的分子量大，因此由於裝入比率的增加醯亞胺基濃度下降，由此對於介質損耗因數的下降或吸濕率的下降具有效果。另一方面，若 BPDA 及 TAHQ 的裝入比率增

加，則聚醯亞胺中的分子的面內取向性下降，而導致 CTE 的增加。進而，分子內的有序結構的形成得到推進，霧度值增加。就所述觀點而言，PMDA 及 NTCDA 的合計裝入量相對於原料的所有酸酐成分的 100 莫耳份，可為 40 莫耳份～70 莫耳份的範圍內、優選為 50 莫耳份～60 莫耳份的範圍內、更優選為 50 莫耳份～55 莫耳份的範圍內。若相對於原料的所有酸酐成分的 100 莫耳份，PMDA 及 NTCDA 的合計裝入量未滿 40 莫耳份，則分子的面內取向性下降，且低 CTE 化變得困難，另外 Tg 的下降所引起的加熱時的膜的耐熱性或尺寸穩定性下降。另一方面，若 PMDA 及 NTCDA 的合計裝入量超過 70 莫耳份，則出現因醯亞胺基濃度的增加而吸濕率變差，或者使彈性係數增大的傾向。

【0060】 另外，BPDA 及 TAHQ 對分子運動的抑制或醯亞胺基濃度的下降所引起的低介質損耗因數化、吸濕率下降具有效果，但會使作為醯亞胺化後的聚醯亞胺膜的 CTE 增大。就所述觀點而言，BPDA 及 TAHQ 的合計裝入量相對於原料的所有酸酐成分的 100 莫耳份，可為 30 莫耳份～60 莫耳份的範圍內、優選為 40 莫耳份～50 莫耳份的範圍內、更優選為 40 莫耳份～45 莫耳份的範圍內。

【0061】 作為構成非熱塑性聚醯亞胺層 111 的非熱塑性聚醯亞胺中所含的所述 BPDA 殘基、TAHQ 殘基、PMDA 殘基、NTCDA 殘基以外的四羧酸殘基，例如可列舉由 3,3',4,4'-二苯基砒四羧酸二酐、4,4'-氧基二鄰苯二甲酸酐、2,3',3,4'-聯苯四羧酸二酐、2,2',3,3'-

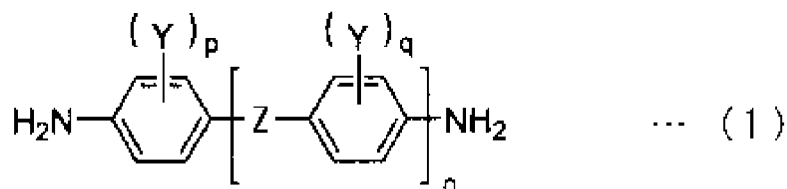
二苯甲酮四羧酸二酐、2,3,3',4'-二苯甲酮四羧酸二酐或 3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐、2,3',3,4'-二苯基醚四羧酸二酐、雙(2,3-二羧基苯基)醚二酐、3,3'',4,4''-對三聯苯四羧酸二酐、2,3,3'',4''-對三聯苯四羧酸二酐或 2,2'',3,3''-對三聯苯四羧酸二酐、2,2-雙(2,3-二羧基苯基)-丙烷二酐或 2,2-雙(3,4-二羧基苯基)-丙烷二酐、雙(2,3-二羧基苯基)甲烷二酐或雙(3,4-二羧基苯基)甲烷二酐、雙(2,3-二羧基苯基)砜二酐或雙(3,4-二羧基苯基)砜二酐、1,1-雙(2,3-二羧基苯基)乙烷二酐或 1,1-雙(3,4-二羧基苯基)乙烷二酐、1,2,7,8-菲-四羧酸二酐、1,2,6,7-菲-四羧酸二酐或 1,2,9,10-菲-四羧酸二酐、2,3,6,7-蒽四羧酸二酐、2,2-雙(3,4-二羧基苯基)四氟丙烷二酐、2,3,5,6-環己烷二酐、1,2,5,6-萘四羧酸二酐、1,4,5,8-萘四羧酸二酐、4,8-二甲基-1,2,3,5,6,7-六氫萘-1,2,5,6-四羧酸二酐、2,6-二氯萘-1,4,5,8-四羧酸二酐或 2,7-二氯萘-1,4,5,8-四羧酸二酐、2,3,6,7-(或 1,4,5,8-)四氯萘-1,4,5,8-(或 2,3,6,7-)四羧酸二酐、2,3,8,9-芘-四羧酸二酐、3,4,9,10-芘-四羧酸二酐、4,5,10,11-芘-四羧酸二酐或 5,6,11,12-芘-四羧酸二酐、環戊烷-1,2,3,4-四羧酸二酐、吡嗪-2,3,5,6-四羧酸二酐、吡咯烷-2,3,4,5-四羧酸二酐、噻吩-2,3,4,5-四羧酸二酐、4,4'-雙(2,3-二羧基苯氧基)二苯基甲烷二酐、乙二醇雙偏苯三酸酐等芳香族四羧酸二酐所衍生的四羧酸殘基。

【0062】 (二胺殘基)

作為構成非熱塑性聚醯亞胺層 111 的非熱塑性聚醯亞胺中所含的二胺殘基，優選為由通式 (1) 所表示的二胺化合物所衍生的

二胺殘基。

【0063】 [化 2]



【0064】 式 (1) 中，連結基 Z 表示單鍵或 -COO-，Y 獨立地表示鹵素原子或可經苯基取代的碳數 1~3 的一價烴、或碳數 1~3 的烷氧基、或碳數 1~3 的全氟烷基、或烯基，n 表示 0~2 的整數，p 和 q 獨立地表示 0~4 的整數。此處，所謂「獨立地」表示所述式 (1) 中多個取代基 Y、進而整數 p、q 可相同也可不同。再者，所述式 (1) 中，末端的兩個氨基中的氫原子可經取代，例如也可為 -NR₂R₃ (此處，R₂、R₃ 獨立地表示烷基等任意的取代基)。

【0065】 通式 (1) 所表示的二胺化合物 (以下，有時表述為「二胺 (1)」) 是具有 1 個~3 個苯環的芳香族二胺。二胺 (1) 具有剛直結構，因此具有對聚合物整體賦予有序結構的作用。因此，可獲得透氣性低、低吸濕性的聚醯亞胺，可減少分子鏈內部的水分，因此可降低介質損耗因數。此處，作為連結基 Z，優選為單鍵。

【0066】 作為二胺 (1)，例如可列舉：1,4-二氨基苯 (對苯二胺

(p-phenylenediamine , p-PDA))、2,2'-二甲基-4,4'-二氨基聯苯 (m-TB)、2,2'-正丙基-4,4'-二氨基聯苯 (2,2'-n-propyl-4,4'-diamino biphenyl , m-NPB)、4-氨基苯基-4'-氨基苯甲酸酯 (4-amino phenyl-4'-amino benzoate , APAB) 等。

【0067】 構成非熱塑性聚醯亞胺層 111 的非熱塑性聚醯亞胺可相對於所有二胺殘基的 100 莫耳份而含有優選為 80 莫耳份以上、更優選為 85 莫耳份以上由二胺 (1) 所衍生的二胺殘基。以所述範圍內的量來使用二胺 (1)，由此利用源自單體的剛直結構而容易對聚合物整體形成有序結構，容易獲得透氣性低、低吸濕性且低介質損耗因數的非熱塑性聚醯亞胺。

【0068】 另外，在相對於非熱塑性聚醯亞胺中的所有二胺殘基的 100 莫耳份，由二胺 (1) 所衍生的二胺殘基為 80 莫耳份以上且 85 莫耳份以下的範圍內的情況下，就為更剛直、面內取向性優異的結構的觀點而言，作為二胺 (1)，優選為使用 1,4-二氨基苯。

【0069】 作為構成非熱塑性聚醯亞胺層 111 的非熱塑性聚醯亞胺中所含的其他二胺殘基，例如可列舉由 2,2-雙-[4-(3-氨基苯氧基)苯基]丙烷、雙[4-(3-氨基苯氧基)苯基]砒、雙[4-(3-氨基苯氧基)]聯苯、雙[1-(3-氨基苯氧基)]聯苯、雙[4-(3-氨基苯氧基)苯基]甲烷、雙[4-(3-氨基苯氧基)苯基]醚、雙[4-(3-氨基苯氧基)]二苯甲酮、9,9-雙[4-(3-氨基苯氧基)苯基]芴、2,2-雙-[4-(4-氨基苯氧基)苯基]六氟丙烷、2,2-雙-[4-(3-氨基苯氧基)苯基]六氟丙烷、3,3'-二甲基-4,4'-二氨基聯苯、4,4'-亞甲基二-鄰甲苯胺、4,4'-亞甲基二-2,6-二甲苯

胺、4,4'-亞甲基-2,6-二乙基苯胺、3,3'-二氨基二苯基乙烷、3,3'-二氨基聯苯、3,3'-二甲氧基聯苯胺、3,3''-二氨基-對三聯苯、4,4'-[1,4-亞苯基雙(1-甲基亞乙基)]雙苯胺、4,4'-[1,3-亞苯基雙(1-甲基亞乙基)]雙苯胺、雙(對氨基環己基)甲烷、雙(對- β -氨基-叔丁基苯基)醚、雙(對- β -甲基- δ -氨基戊基)苯、對-雙(2-甲基-4-氨基戊基)苯、對-雙(1,1-二甲基-5-氨基戊基)苯、1,5-二氨基萘、2,6-二氨基萘、2,4-雙(β -氨基-叔丁基)甲苯、2,4-二氨基甲苯、間二甲苯-2,5-二胺、對二甲苯-2,5-二胺、間亞二甲苯基二胺、對亞二甲苯基二胺、2,6-二氨基吡啶、2,5-二氨基吡啶、2,5-二氨基-1,3,4-噁二唑、呱嗪、2'-甲氧基-4,4'-二氨基苯甲醯苯胺、4,4'-二氨基苯甲醯苯胺、1,3-雙[2-(4-氨基苯基)-2-丙基]苯、6-氨基-2-(4-氨基苯氧基)苯并噁唑等芳香族二胺化合物所衍生的二胺殘基、由二聚酸的兩個末端羧酸基經取代為一級氨基甲基或氨基的二聚酸型二胺等脂肪族二胺化合物所衍生的二胺殘基。

【0070】 非熱塑性聚醯亞胺中，通過選定所述四羧酸殘基及二胺殘基的種類、或者應用兩種以上的四羧酸殘基或二胺殘基時各自的莫耳比，可控制熱膨脹係數、儲存彈性係數、拉伸彈性係數等。另外，非熱塑性聚醯亞胺中，在具有多個聚醯亞胺的結構單元的情況下，可以嵌段的形式存在，也可無規存在，但就抑制面內延遲（RO）的偏差的觀點而言，優選為無規存在。

【0071】 再者，通過將非熱塑性聚醯亞胺中所含的四羧酸殘基及二胺殘基均設為芳香族基，可提高聚醯亞胺膜在高溫環境下的尺

寸精度，且減少面內延遲（RO）的變化量，因此優選。

【0072】 非熱塑性聚醯亞胺的醯亞胺基濃度優選為 33%以下，更優選為 32%以下。此處，「醯亞胺基濃度」表示聚醯亞胺中的醯亞胺基部（ $-(CO)_2-N-$ ）的分子量除以聚醯亞胺的結構整體的分子量而得的值。若醯亞胺基濃度超過 33%，則樹脂自身的分子量減小，且因極性基的增加而低吸濕性也變差。通過選擇所述酸酐與二胺化合物的組合而控制非熱塑性聚醯亞胺中的分子的取向性，由此抑制伴隨醯亞胺基濃度下降的 CTE 的增加，確保低吸濕性。

【0073】 非熱塑性聚醯亞胺的重量平均分子量例如優選為 10,000～400,000 的範圍內，更優選為 50,000～350,000 的範圍內。若重量平均分子量未滿 10,000，則出現膜的強度下降而容易變脆的傾向。另一方面，若重量平均分子量超過 400,000，則出現黏度過度增加且塗敷作業時容易發生膜厚度不均、條紋等不良情況的傾向。

【0074】 就確保作為基底層的功能且製造時及熱塑性聚醯亞胺塗敷時的搬運性的觀點而言，非熱塑性聚醯亞胺層 111 的厚度優選為 6 μm 以上且 100 μm 以下的範圍內，更優選為 9 μm 以上且 50 μm 以下的範圍內。在非熱塑性聚醯亞胺層 111 的厚度未滿所述下限值的情況下，電絕緣性或操作性變得不充分，若超過上限值，則生產性下降。

【0075】 就耐熱性的觀點而言，非熱塑性聚醯亞胺層 111 的玻璃化轉變溫度（ T_g ）優選為 280°C 以上。

【0076】 另外，就抑制翹曲的觀點而言，非熱塑性聚醯亞胺層 111

的熱膨脹係數可為 1 ppm/K 以上且 30 ppm/K 以下的範圍內，優選為 1 ppm/K 以上且 25 ppm/K 以下的範圍內，更優選為 15 ppm/K 以上且 25 ppm/K 以下的範圍內。

【0077】 另外，在構成非熱塑性聚醯亞胺層 111 的非熱塑性聚醯亞胺中例如可適宜調配塑化劑、環氧樹脂等其他硬化樹脂成分、硬化劑、硬化促進劑、偶聯劑、填充劑、溶劑、阻燃劑等作為任意成分。但是，塑化劑中有含有大量的極性基的物質，所述物質有助長銅從銅配線擴散的擔心，因此優選為盡可能不使用塑化劑。

【0078】 熱塑性聚醯亞胺層：

構成熱塑性聚醯亞胺層 112 的熱塑性聚醯亞胺為包含四羧酸殘基及二胺殘基者，優選為包含由芳香族四羧酸二酐所衍生的芳香族四羧酸殘基及芳香族二胺所衍生的芳香族二胺殘基。

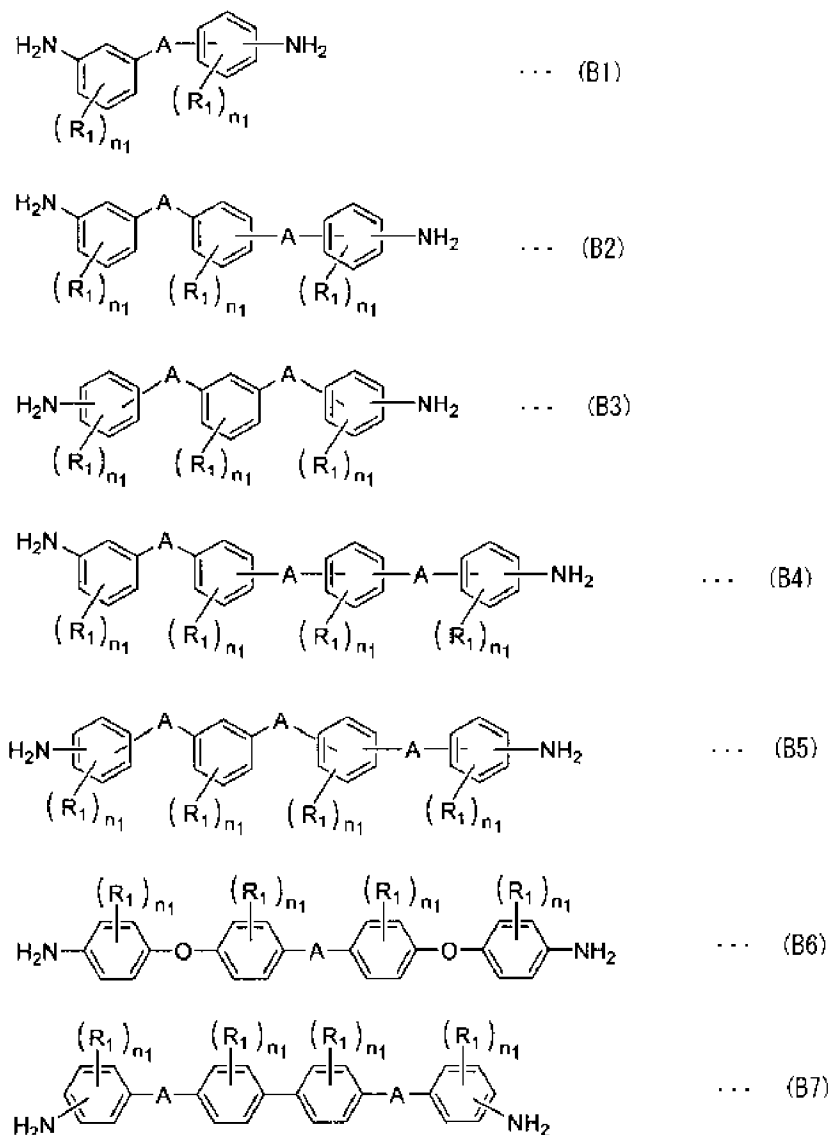
【0079】 （四羧酸殘基）

作為構成熱塑性聚醯亞胺層 112 的熱塑性聚醯亞胺中使用的四羧酸殘基，可使用與所述作為構成非熱塑性聚醯亞胺層的非熱塑性聚醯亞胺中的四羧酸殘基而例示者相同者。

【0080】 （二胺殘基）

作為構成熱塑性聚醯亞胺層 112 的熱塑性聚醯亞胺中所含的二胺殘基，優選為由通式（B1）～通式（B7）所表示的二胺化合物所衍生的二胺殘基。

【0081】 [化 3]



【0082】 式 (B1) ~ 式 (B7) 中， R_1 獨立地表示碳數 1~6 的一價烴基或烷氧基，連結基 A 獨立地表示選自 -O-、-S-、-CO-、-SO-、-SO₂-、-COO-、-CH₂-、-C(CH₃)₂-、-NH- 或 -CONH- 中的二價基， n_1 獨立地表示 0~4 的整數。其中，自式 (B3) 中去除與式 (B2) 重複者，自式 (B5) 中去除與式 (B4) 重複者。此處，所謂「獨立地」表示所述式 (B1) ~ 式 (B7) 內的一個式或兩個以上式中多個連結基 A、多個 R_1 或多個 n_1 可相同也可不同。再者，所述式

(B1) ~ 式 (B7) 中，末端的兩個氨基中的氫原子可經取代，例如也可為 $-NR_2R_3$ (此處， R_2 、 R_3 獨立地表示烷基等任意的取代基)。

【0083】 式 (B1) 所表示的二胺 (以下，有時表述為「二胺 (B1)」) 是具有兩個苯環的芳香族二胺。認為所述二胺 (B1) 通過直接鍵結於至少一個苯環上的氨基與二價連結基 A 處於間位，聚醯亞胺分子鏈所具有的自由度增加且具有高彎曲性，有助於聚醯亞胺分子鏈的柔軟性的提高。因此，通過使用二胺 (B1)，聚醯亞胺的熱塑性提高。此處，作為連結基 A，優選為 $-O-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-S-$ 。

【0084】 作為二胺 (B1)，例如可列舉：3,3'-二氨基二苯基甲烷、3,3'-二氨基二苯基丙烷、3,3'-二氨基二苯基硫醚、3,3'-二氨基二苯基砜、3,3'-二氨基二苯基醚、3,4'-二氨基二苯基醚、3,4'-二氨基二苯基甲烷、3,4'-二氨基二苯基丙烷、3,4'-二氨基二苯基硫醚、3,3'-二氨基二苯甲酮、(3,3'-雙氨基)二苯基胺等。

【0085】 式 (B2) 所表示的二胺 (以下，有時表述為「二胺 (B2)」) 是具有三個苯環的芳香族二胺。認為所述二胺 (B2) 通過直接鍵結於至少一個苯環上的氨基與二價連結基 A 處於間位，聚醯亞胺分子鏈所具有的自由度增加且具有高彎曲性，有助於聚醯亞胺分子鏈的柔軟性的提高。因此，通過使用二胺 (B2)，聚醯亞胺的熱塑性提高。此處，作為連結基 A，優選為 $-O-$ 。

【0086】 作為二胺 (B2)，例如可列舉：1,4-雙(3-氨基苯氧基)苯、3-[4-(4-氨基苯氧基)苯氧基]苯胺、3-[3-(4-氨基苯氧基)苯氧基]苯

胺等。

【0087】 式 (B3) 所表示的二胺 (以下, 有時表述為「二胺 (B3)」) 是具有三個苯環的芳香族二胺。認為所述二胺 (B3) 通過直接鍵結於一個苯環上的兩個二價連結基 A 彼此處於間位, 聚醯亞胺分子鏈所具有的自由度增加且具有高彎曲性, 有助於聚醯亞胺分子鏈的柔軟性的提高。因此, 通過使用二胺 (B3), 聚醯亞胺的熱塑性提高。此處, 作為連結基 A, 優選為-O-。

【0088】 作為二胺 (B3), 例如可列舉: 1,3-雙(4-氨基苯氧基)苯 (1,3-Bis(4-aminophenoxy)benzene, TPE-R)、1,3-雙(3-氨基苯氧基)苯 (1,3-Bis(3-aminophenoxy)benzene, APB)、4,4'-[2-甲基-(1,3-亞苯基)雙氧基]雙苯胺、4,4'-[4-甲基-(1,3-亞苯基)雙氧基]雙苯胺、4,4'-[5-甲基-(1,3-亞苯基)雙氧基]雙苯胺等。

【0089】 式 (B4) 所表示的二胺 (以下, 有時表述為「二胺 (B4)」) 是具有四個苯環的芳香族二胺。認為所述二胺 (B4) 通過直接鍵結於至少一個苯環上的氨基與二價連結基 A 處於間位, 而具有高彎曲性, 有助於聚醯亞胺分子鏈的柔軟性的提高。因此, 通過使用二胺 (B4), 聚醯亞胺的熱塑性提高。此處, 作為連結基 A, 優選為-O-、-CH₂-、-C(CH₃)₂-、-SO₂-、-CO-、-CONH-。

【0090】 作為二胺 (B4), 可列舉: 雙[4-(3-氨基苯氧基)苯基]甲烷、雙[4-(3-氨基苯氧基)苯基]丙烷、雙[4-(3-氨基苯氧基)苯基]醚、雙[4-(3-氨基苯氧基)苯基]砜、雙[4-(3-氨基苯氧基)]二苯甲酮、雙[4,4'-(3-氨基苯氧基)]苯甲醯苯胺等。

【0091】式(B5)所表示的二胺(以下,有時表述為「二胺(B5)」)是具有四個苯環的芳香族二胺。認為所述二胺(B5)通過直接鍵結於至少一個苯環上的兩個二價連結基A彼此處於間位,聚醯亞胺分子鏈所具有的自由度增加且具有高彎曲性,有助於聚醯亞胺分子鏈的柔軟性的提高。因此,通過使用二胺(B5),聚醯亞胺的熱塑性提高。此處,作為連結基A,優選為-O-。

【0092】作為二胺(B5),可列舉 4-[3-[4-(4-氨基苯氧基)苯氧基]苯氧基]苯胺、4,4'-[氧基雙(3,1-亞苯氧基)]雙苯胺等。

【0093】式(B6)所表示的二胺(以下,有時表述為「二胺(B6)」)是具有四個苯環的芳香族二胺。認為所述二胺(B6)通過具有至少兩個醚鍵而具有高彎曲性,有助於聚醯亞胺分子鏈的柔軟性的提高。因此,通過使用二胺(B6),聚醯亞胺的熱塑性提高。此處,作為連結基A,優選為-C(CH₃)₂-、-O-、-SO₂-、-CO-。

【0094】作為二胺(B6),例如可列舉: 2,2-雙[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷(2,2-Bis[4-(4-aminophenoxy)phenyl]propane, BAPP)、雙[4-(4-氨基苯氧基)苯基]醚(Bis[4-(4-aminophenoxy)phenyl]ether, BAPE)、雙[4-(4-氨基苯氧基)苯基]磺(Bis[4-(4-aminophenoxy)phenyl]sulfone, BAPS)、雙[4-(4-氨基苯氧基)苯基]酮(Bis[4-(4-aminophenoxy)phenyl]ketone, BAPK)等。

【0095】式(B7)所表示的二胺(以下,有時表述為「二胺(B7)」)是具有四個苯環的芳香族二胺。所述二胺(B7)在二苯基骨架的

兩側分別具有彎曲性高的二價連結基 A，因此認為有助於聚醯亞胺分子鏈的柔軟性的提高。因此，通過使用二胺（B7），聚醯亞胺的熱塑性提高。此處，作為連結基 A，優選為-O-。

【0096】 作為二胺（B7），例如可列舉雙[4-(3-氨基苯氧基)]聯苯、雙[4-(4-氨基苯氧基)]聯苯等。

【0097】 構成熱塑性聚醯亞胺層 112 的熱塑性聚醯亞胺可相對於所有二胺殘基的 100 莫耳份，在 60 莫耳份以上、優選為 60 莫耳份以上且 99 莫耳份以下的範圍內、更優選為 70 莫耳份以上且 95 莫耳份以下的範圍內含有由選自二胺（B1）～二胺（B7）中的至少一種二胺化合物所衍生的二胺殘基。二胺（B1）～二胺（B7）含有具有彎曲性的分子結構，因此通過以所述範圍內的量來使用選自這些化合物中的至少一種二胺化合物，可提高聚醯亞胺分子鏈的柔軟性，且賦予熱塑性。若原料中的二胺（B1）～二胺（B7）的合計量相對於所有二胺成分的 100 莫耳份而未滿 60 莫耳份，則聚醯亞胺樹脂的柔軟性不足而無法獲得充分的熱塑性。

【0098】 另外，作為構成熱塑性聚醯亞胺層 112 的熱塑性聚醯亞胺中所含的二胺殘基，也優選為由通式（1）表示的二胺化合物所衍生的二胺殘基。關於式（1）表示的二胺化合物[二胺（1）]，如在非熱塑性聚醯亞胺的說明中所述那樣。二胺（1）具有剛直結構，且具有對聚合物整體賦予有序結構的作用，因此可通過抑制分子的運動而使介質損耗因數或吸濕性下降。進而，通過用作熱塑性聚醯亞胺的原料，可獲得透氣性低、長期耐熱黏著性優異的聚醯

亞胺。

【0099】 構成熱塑性聚醯亞胺層 112 的熱塑性聚醯亞胺可在優選為 1 莫耳份以上且 40 莫耳份以下的範圍內、更優選為 5 莫耳份以上且 30 莫耳份以下的範圍內含有由二胺 (1) 所衍生的二胺殘基。通過以所述範圍內的量來使用二胺 (1)，利用源自單體的剛直結構而聚合物整體形成有序結構，因此可獲得為熱塑性且透氣性及吸濕性低、長期耐熱黏著性優異的聚醯亞胺。

【0100】 構成熱塑性聚醯亞胺層 112 的熱塑性聚醯亞胺可在不損及發明的效果的範圍內包含由二胺 (1)、二胺 (B1) ~ 二胺 (B7) 以外的二胺化合物所衍生的二胺殘基。

【0101】 熱塑性聚醯亞胺中，通過選定所述四羧酸殘基及二胺殘基的種類、或者應用兩種以上的四羧酸殘基或二胺殘基時各自的莫耳比，可控制熱膨脹係數、拉伸彈性係數、玻璃化轉變溫度等。另外，熱塑性聚醯亞胺中，在具有多個聚醯亞胺的結構單元的情況下，可以嵌段的形式存在，也可無規存在，但優選為無規存在。

【0102】 再者，通過將熱塑性聚醯亞胺中所含的四羧酸殘基及二胺殘基均設為芳香族基，可提高聚醯亞胺膜在高溫環境下的尺寸精度，且抑制面內延遲 (RO) 的變化量。

【0103】 熱塑性聚醯亞胺的醯亞胺基濃度優選為 33% 以下，更優選為 32% 以下。此處，「醯亞胺基濃度」表示聚醯亞胺中的醯亞胺基部 ($-(CO)_2-N-$) 的分子量除以聚醯亞胺的結構整體的分子量而得的值。若醯亞胺基濃度超過 33%，則樹脂自身的分子量減小，

且因極性基的增加而低吸濕性也變差。通過選擇所述二胺化合物的組合而控制熱塑性聚醯亞胺中的分子的取向性，由此抑制伴隨醯亞胺基濃度下降的 CTE 的增加，確保低吸濕性。

【0104】 熱塑性聚醯亞胺的重量平均分子量例如優選為 10,000 ~ 400,000 的範圍內，更優選為 50,000 ~ 350,000 的範圍內。若重量平均分子量未滿 10,000，則出現膜的強度下降而容易變脆的傾向。另一方面，若重量平均分子量超過 400,000，則出現黏度過度增加且塗敷作業時容易發生膜厚度不均、條紋等不良情況的傾向。

【0105】 構成熱塑性聚醯亞胺層 112 的熱塑性聚醯亞胺例如成為電路基板的絕緣樹脂中的黏著層，因此為了抑制銅的擴散，最優選為完全經醯亞胺化的結構。其中，聚醯亞胺的一部分也可成為醯胺酸。所述醯亞胺化率是使用傅立葉轉換紅外光譜儀（市售品：日本分光製造的 FT/IR620），並利用一次反射減弱全反射（Attenuated Total Reflectance，ATR）法測定聚醯亞胺薄膜的紅外線吸收光譜，由此以 1015 cm^{-1} 附近的苯環吸收體為基準，根據源自 1780 cm^{-1} 的醯亞胺基的 C=O 伸縮的吸光度而算出。

【0106】 就確保黏著性能的觀點而言，熱塑性聚醯亞胺層 112 的厚度優選為 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上且 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下的範圍內，更優選為 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上且 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下的範圍內。在熱塑性聚醯亞胺層 112 的厚度未滿所述下限值的情況下，黏著性不充分，若超過上限值，則出現尺寸穩定性惡化的傾向。

【0107】 就抑制翹曲的觀點而言，熱塑性聚醯亞胺層 112 的熱膨

脹係數可為 30 ppm/K 以上，優選為 30 ppm/K 以上且 100 ppm/K 以下的範圍內，更優選為 30 ppm/K 以上且 80 ppm/K 以下的範圍內。

【0108】 另外，在熱塑性聚醯亞胺層 112 中使用的樹脂中，除了聚醯亞胺以外，例如可適宜調配塑化劑、環氧樹脂等其他硬化樹脂成分、硬化劑、硬化促進劑、無機填料、偶聯劑、填充劑、溶劑、阻燃劑等作為任意成分。但是，塑化劑中有含有大量的極性基的物質，所述物質有助長銅從銅配線擴散的擔心，因此優選為盡可能不使用塑化劑。

【0109】 在覆金屬積層板 100 中，為了確保電路加工後的尺寸穩定性，兩個聚醯亞胺層 110 和黏著性聚醯亞胺層 120 的整體的熱膨脹係數可為 10 ppm/K 以上，可優選為 10 ppm/K 以上且 30 ppm/K 以下的範圍內，更優選為 15 ppm/K 以上且 25 ppm/K 以下的範圍內。

再者，在覆金屬積層板 100 中，關於兩個聚醯亞胺層 110 和黏著性聚醯亞胺層 120 的合計厚度 T1、黏著性聚醯亞胺層 120 的厚度 T2、以及黏著性聚醯亞胺層 120 的厚度 T2 相對於合計厚度 T1 的比率（ $T2/T1$ ）如圖 1 中說明那樣。

【0110】 （聚醯亞胺的合成）

構成聚醯亞胺層 110 的聚醯亞胺可通過使所述酸酐與二胺在溶媒中反應且在生成前體樹脂後進行加熱閉環而加以製造。例如，使大致等莫耳的酸酐成分與二胺成分溶解於有機溶媒中，在 0

°C ~ 100°C 的範圍內的溫度下進行 30 分鐘 ~ 24 小時攪拌而進行聚合反應，由此可獲得作為聚醯亞胺前體的聚醯胺酸。在反應時，以所生成的前體在有機溶媒中成為 5 重量% ~ 30 重量%的範圍內、優選為 10 重量% ~ 20 重量%的範圍內的方式溶解反應成分。作為聚合反應中使用的有機溶媒，例如可列舉：N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺（N,N-dimethyl acetamide，DMAc）、N-甲基-2-吡咯烷酮、2-丁酮、二甲基亞砷、硫酸二甲酯、環己酮、二噁烷、四氫呋喃、二甘醇二甲醚（diglyme）、三甘醇二甲醚等。也可將這些溶媒並用使用兩種以上，進而也可並用如二甲苯、甲苯那樣的芳香族烴。另外，作為所述有機溶媒的使用量，並無特別限制，但優選為調整為通過聚合反應而獲得的聚醯胺酸溶液（聚醯亞胺前體溶液）的濃度成為 5 重量% ~ 30 重量%左右的使用量而加以使用。

【0111】 在聚醯亞胺的合成中，所述酸酐及二胺分別可僅使用所述一種，也可並用使用兩種以上。通過選定酸酐及二胺的種類、或者使用兩種以上的酸酐或二胺時的各自的莫耳比，可控制熱膨脹性、黏著性、玻璃化轉變溫度等。

【0112】 合成的前體通常有利的是作為反應溶媒溶液使用，但可視需要進行濃縮、稀釋或置換為其他有機溶媒。另外，前體通常溶媒可溶性優異，因此可有利地使用。使前體醯亞胺化的方法並無特別限制，例如可較佳地採用如下熱處理：在所述溶媒中在 80 °C ~ 400°C 的範圍內的溫度條件下花 1 小時 ~ 24 小時進行加熱。

【0113】 [電路基板]

覆金屬積層板 100 主要作為 FPC、剛性及柔性電路基板等電路基板材料有用。即，通過利用常規方法將覆金屬積層板 100 的兩個金屬層 101 的一者或兩者加工成圖案狀來形成配線層，可製造作為本發明的一實施方式的 FPC 等電路基板。雖然省略了圖示，但所述電路基板包括第一絕緣樹脂層（P1）、黏著層（B）和第二絕緣樹脂層（P2）依次積層而成的樹脂積層體、以及設置在所述樹脂積層體的一側或者兩側的面上的配線層。

[實施例]

【0114】 以下通過實施例對本發明進行具體的說明，但本發明不受這些實施例的任何限定。再者，以下的實施例中，只要無特別說明，則各種測定、評價如下所述。

【0115】 [介電常數和介質損耗因數的測定]

使用向量網路分析儀（安捷倫（Agilent）公司製造、商品名 E8363C）及分離介質諧振器（split post dielectric resonator，SPDR），測定 10 GHz 下的聚醯亞胺膜的介電常數（Dk）和介質損耗因數（Df）。再者，測定中使用的材料是在溫度：24°C ~ 26°C、濕度 45% ~ 55%RH 的條件下放置 24 小時的材料。

【0116】 [儲存彈性係數和玻璃化轉變溫度（Tg）的測定]

關於黏著層的儲存彈性係數，將所述黏著層（厚度 50 μm）從基材膜剝離去除後，切成 5 mm×20 mm，在 120°C 的烘箱中加熱 2 小時，在 170°C 下加熱 3 小時。將所得的樣品使用動態黏彈性測定

裝置 (DMA: UBM 公司製造、商品名: E4000F), 在自 30°C 起至 400°C 為止以升溫速度為 4°C/分鐘進行階段性的加熱, 在頻率為 1 Hz 下進行測定。另外, 將測定中的 Tanδ 值最大的最大溫度定義為 Tg。

【0117】 [尺寸變化率的測定]

尺寸變化率的測定按照以下的順序進行。首先, 使用 150 mm 見方的試驗片, 以 100 mm 間隔對乾膜抗蝕劑進行曝光、顯影, 由此形成位置測定用靶。在溫度 23±2°C、相對濕度 50±5% 的氣氛中測定蝕刻前 (常態) 的尺寸後, 通過蝕刻 (液溫 40°C 以下、時間 10 分鐘以內) 去除試驗片的靶以外的銅。在溫度 23±2°C、相對濕度 50±5% 的氣氛中靜置 24±4 小時後, 測定蝕刻後的尺寸。計算 MD 方向 (長邊方向) 和 TD 方向 (寬度方向) 各 3 處的相對於常態的尺寸變化率, 將各自的平均值作為蝕刻後的尺寸變化率。蝕刻後尺寸變化率通過下述數式計算出。

【0118】

$$\text{蝕刻後尺寸變化率 (\%)} = (B - A) / A \times 100$$

A: 蝕刻前的靶間距離

B: 蝕刻後的靶間距離

【0119】 其次, 將本試驗片在 250°C 的烘箱中加熱處理 1 小時, 測定之後的位置靶間的距離。計算 MD 方向 (長邊方向) 和 TD 方向 (寬度方向) 的各 3 處的相對於蝕刻後的尺寸變化率, 將各

自的平均值作為加熱處理後的尺寸變化率。加熱後尺寸變化率通過下述數式計算出。

【0120】

$$\text{加熱後尺寸變化率 (\%)} = (C - B) / B \times 100$$

B：蝕刻後的靶間距離

C：加熱後的靶間距離

【0121】 本實施例中使用的縮寫表示以下的化合物：

BPDA：3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐

PMDA：均苯四甲酸二酐

BTDA：3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐

m-TB：2,2'-二甲基-4,4'-二氨基聯苯

TPE-R：1,3-雙(4-氨基苯氧基)苯

雙苯胺-M：1,3-雙[2-(4-氨基苯基)-2-丙基]苯

DDA：日本禾大 (Croda Japan) 股份有限公司製造 (商品名：普利胺 (PRIAMINE) 1075)

N-12：十二烷二酸二醯肼

DMAc：N,N-二甲基乙醯胺

R710：(商品名、普林泰科 (Printec) (股) 製造、雙酚型環氧樹脂、環氧當量：170、常溫下為液狀、重量平均分子量：約 340)

VG3101L：(商品名、普林泰科 (Printec) (股) 製造、多官能環氧樹脂、環氧當量：210、軟化點：39°C ~ 46°C)

SR35K：(商品名、普林泰科 (Printec) 股份有限公司製造、環氧樹脂、環氧當量：930~940、軟化點：86°C~98°C)

YDCN-700-10：(商品名、新日鐵住金化學股份有限公司製造、甲酚酚醛清漆型環氧樹脂、環氧當量 210、軟化點 75°C~85°C)

米萊斯 (milex) XLC-LL：(商品名、三井化學 (股) 製造、酚樹脂、羥基當量：175、軟化點：77°C、吸水率：1 質量%、加熱質量減少率：4 質量%)

HE200C-10：(商品名、空氣水 (股) 製造、酚樹脂、羥基當量：200、軟化點：65°C~76°C、吸水率：1 質量%、加熱質量減少率：4 質量%)

HE910-10：(商品名、空氣水 (股) 製造、酚樹脂、羥基當量：101、軟化點：83°C、吸水率：1 質量%、加熱質量減少率：3 質量%)

SC1030-HJA：(商品名、亞都瑪 (Admatechs) (股) 製造、二氧化矽填料分散液、平均粒徑：0.25 μm)

艾羅西爾 (Aerosil) R972：(商品名、日本艾羅西爾 (Aerosil) (股) 製造、二氧化矽、平均粒徑：0.016 μm)

丙烯酸橡膠 HTR-860P-30B-CHN：(樣品名、帝國化學產業 (股) 製造、重量平均分子量：23 萬、縮水甘油基官能基單體比率：8%、T_g：-7°C)

丙烯酸橡膠 HTR-860P-3CSP：(樣品名、帝國化學產業 (股))

製造、重量平均分子量：80 萬、縮水甘油基官能基單體比率：3%、
Tg：-7°C)

A-1160：(商品名、GE 東芝(股)製造、 γ -脲基丙基三乙氧基矽烷)

A-189：(商品名、GE 東芝(股)製造、 γ -巰基丙基三甲氧基矽烷)

庫來羅 (Curezol) 2PZ-CN：(商品名、四國化成工業(股)製造、1-氰基乙基-2-苯基咪唑)

RE-810NM：(商品名、日本化藥股份有限公司製造、二烯丙基雙酚 A 二縮水甘油醚、性狀：液狀)

福萊特 (PHORET) SCS：(商品名、綜研化學股份有限公司製造、含苯乙烯基的丙烯酸聚合物、Tg：70°C、重量平均分子量：15000)

BMI-1：(商品名、東京化成股份有限公司製造、4,4'-雙馬來醯亞胺二苯基甲烷)

TPPK：(商品名、東京化成股份有限公司製造、四苯基磷四苯基硼酸鹽)

HP-P1：(商品名、水島合金鐵股份有限公司製造、氮化硼填料)

NMP：(關東化學股份有限公司製造、N-甲基-2-吡咯烷酮)。

【0122】 (合成例 1)

<黏著層用樹脂溶液 A 的製備>

在包含表 1 所示的品名及組成比（單位：質量份）的作為（a）熱硬化性樹脂的環氧樹脂及酚樹脂、（c）無機填料的組合物中加入環己酮，攪拌混合。向其中加入表 1 所示的作為（b）高分子量成分的丙烯酸橡膠並攪拌，進一步加入表 1 所示的（e）偶聯劑和（d）硬化促進劑，攪拌至各成分均勻，獲得黏著層用樹脂溶液 A。

【0123】 [表 1]

區分	名稱	合成例 1
環氧樹脂	R710	24
	VG3101L	21
	SR35K	20
	YDCN-700-10	1.4
酚樹脂	XLC-LL	1.2
	HE910-10	17
	HE200C-10	15
無機填料	R972	0.82
	SC1030-HJA	61
偶聯劑	A-189	0.29
	A-1160	0.59
硬化促進劑	2PZ-CN	0.025
丙烯酸橡膠	HTR-860P-30B-CHN	27
	HTR-860P-3CSP	12

【0124】（合成例 2）

＜聚醯亞胺樹脂（PI-1）的合成及黏著層用樹脂溶液 B 的製備＞

在安裝有溫度計、攪拌機、冷卻管及氮氣流入管的 300 mL 燒瓶中，裝入 1,3-雙(3-氨基丙基)四甲基二矽氧烷（信越化學工業股份有限公司製造、商品名：LP-7100）15.53 g、聚氧丙烯二胺（巴斯夫（BASF）股份有限公司製造、商品名：D400、分子量：450）28.13 g 及 NMP 100.0 g 並進行攪拌，而製備反應液。在二胺溶解

後，一邊將燒瓶在冰浴中冷卻，一邊在反應液中一點一點地添加預先通過來自乙酸酐的再結晶而精製的 4,4'-氧基二鄰苯二甲酸酐 32.30 g。在常溫（25℃）下反應 8 小時後，加入二甲苯 67.0 g，一邊吹入氮氣一邊在 180℃ 下加熱，由此與水一起共沸去除二甲苯。將所述反應液注入至大量的水中，過濾取出沉澱的樹脂，進行乾燥而獲得聚醯亞胺樹脂（PI-1）。利用凝膠滲透色譜法（Gel Permeation Chromatography, GPC）測定所得的聚醯亞胺樹脂(PI-1)的分子量，結果以聚苯乙烯換算計數量平均分子量 $M_n=22400$ 、重量平均分子量 $M_w=70200$ 。

使用所述獲得的聚醯亞胺樹脂（PI-1），以表 2 所示的組成比（單位：質量份）調配各成分，獲得黏著層用樹脂溶液 B。

【0125】 [表 2]

區分	名稱	合成例 2
熱塑性樹脂	PI-1	100
反應性塑化劑	RE-810NM	40
具有苯乙烯基的化合物	福萊特（PHORET）SCS	40
具有馬來醯亞胺基的化合物	BMI-1	40
硬化促進劑	TPPK	0.2
無機填料	HP-PI	22
溶劑	NMP	270

【0126】 （合成例 3）

<絕緣樹脂層用聚醯胺酸溶液的製備>

在氮氣流下，向反應槽中投入 64.20 g 的 m-TB（0.302 莫耳）和 5.48 g 的雙苯胺-M（0.016 莫耳）以及聚合後的固體成分濃度為

15 重量%的量的 DMAc，在室溫下攪拌使其溶解。其次，在添加 34.20 g 的 PMDA (0.157 莫耳) 和 46.13 g 的 BPDA (0.157 莫耳) 後，在室溫下持續攪拌 3 小時進行聚合反應，製備聚醯胺酸溶液 1 (黏度：26,500 cps)。

【0127】 (合成例 4)

<絕緣樹脂層用聚醯胺酸溶液的製備>

除了將 69.56 g 的 m-TB(0.328 莫耳)、542.75 g 的 TPE-R(1.857 莫耳)、聚合後的固體成分濃度為 12 重量%的量的 DMAc、194.39 g 的 PMDA (0.891 莫耳) 以及 393.31 g 的 BPDA (1.337 莫耳) 作為原料組成以外，與合成例 3 同樣地製備聚醯胺酸溶液 2 (黏度：2,650 cps)。

【0128】 (製作例 1)

<黏著層用樹脂片 A 的製備>

將黏著層用樹脂溶液 A 以乾燥後厚度為 50 μm 的方式塗敷在脫模基材 (縱 \times 橫 \times 厚度=320 mm \times 240 mm \times 25 μm) 的矽酮處理面上後，在 80 $^{\circ}\text{C}$ 下加熱乾燥 15 分鐘，進一步在 120 $^{\circ}\text{C}$ 下進行 15 分鐘乾燥後，從脫模基材上剝離，由此製備樹脂片 A。另外，關於樹脂片 A，為了評價硬化後的物性，在 120 $^{\circ}\text{C}$ 的烘箱中加熱 2 小時，在 170 $^{\circ}\text{C}$ 下加熱 3 小時。之後，硬化後樹脂片 A 的 Tg 為 95 $^{\circ}\text{C}$ ，50 $^{\circ}\text{C}$ 下的儲存彈性係數為 960 MPa，180 $^{\circ}\text{C}$ ~ 260 $^{\circ}\text{C}$ 的儲存彈性係數的最大值為 7 MPa。

【0129】 (製作例 2)

<黏著層用樹脂片 B 的製備>

將黏著層用樹脂溶液 B 以乾燥後厚度為 50 μm 的方式塗敷在脫模基材（縱 \times 橫 \times 厚度=320 mm \times 240 mm \times 25 μm ）的矽酮處理面上後，在 80 $^{\circ}\text{C}$ 下加熱乾燥 15 分鐘，進一步在 120 $^{\circ}\text{C}$ 下進行 15 分鐘乾燥後，從脫模基材上剝離，由此製備樹脂片 B。另外，關於樹脂片 B，為了評價硬化後的物性，在 120 $^{\circ}\text{C}$ 的烘箱中加熱 2 小時，在 170 $^{\circ}\text{C}$ 下加熱 3 小時。之後，硬化後樹脂片 B 的 T_g 為 100 $^{\circ}\text{C}$ 以下，50 $^{\circ}\text{C}$ 下的儲存彈性係數為 1800 MPa 以下，180 $^{\circ}\text{C}$ ~ 260 $^{\circ}\text{C}$ 的儲存彈性係數的最大值為 70 MPa。

【0130】（製作例 3）

<單面覆金屬積層板的製備>

在銅箔 1（電解銅箔、厚度：12 μm 、樹脂層側的表面粗糙度 R_z ：0.6 μm ）上以硬化後的厚度成為約 2 μm ~ 3 μm 的方式均勻地塗布聚醯胺酸溶液 2，然後在 120 $^{\circ}\text{C}$ 下加熱乾燥而去除溶媒。其次，在其上以硬化後的厚度成為約 21 μm 的方式均勻地塗布聚醯胺酸溶液 1，在 120 $^{\circ}\text{C}$ 下加熱乾燥而去除溶媒。進而，在其上以硬化後的厚度成為約 2 μm ~ 3 μm 的方式均勻地塗布聚醯胺酸溶液 2 後，在 120 $^{\circ}\text{C}$ 下加熱乾燥而去除溶媒。進而，自 120 $^{\circ}\text{C}$ 起至 360 $^{\circ}\text{C}$ 為止進行階段性熱處理，完成醯亞胺化，製作單面覆金屬積層板 1。單面覆金屬積層板 1 的尺寸變化率如下所述。

MD 方向（長邊方向）的蝕刻後尺寸變化率：0.01%

TD 方向（寬度方向）的蝕刻後尺寸變化率：-0.04%

MD 方向（長邊方向）的加熱後尺寸變化率：-0.03%

TD 方向（寬度方向）的加熱後尺寸變化率：-0.01%

【0131】 < 聚醯亞胺膜的製備 >

使用氯化鐵水溶液蝕刻去除單面覆金屬積層板 1 的銅箔 1，製備聚醯亞胺膜 1（厚度：25 μm 、CTE：20 ppm/K、Dk：3.40、Df：00029）。

【0132】 [實施例 1]

準備 2 張單面覆金屬積層板 1，將各自的絕緣樹脂層側的面與樹脂片 A 的兩面重合，在 180°C 下施加 2 小時 3.5 MPa 的壓力進行壓接，製備覆金屬積層板 1。覆金屬積層板 1 的評價結果如下所述。

MD 方向的蝕刻後尺寸變化率：-0.02%

TD 方向的蝕刻後尺寸變化率：-0.03%

MD 方向的加熱後尺寸變化率：-0.02%

TD 方向的加熱後尺寸變化率：-0.02%

覆金屬積層板 1 無翹曲，尺寸變化也無問題。另外，將覆金屬積層板 1 中的銅箔 1 蝕刻去除而製備的樹脂積層體 1（厚度：100 μm ）的 CTE 為 24.1 ppm/K。

【0133】 [實施例 2]

準備 2 張單面覆金屬積層板 1，將各自的絕緣樹脂層側的面與樹脂片 B 的兩面重合，在 180°C 下施加 2 小時 3.5 MPa 的壓力進行壓接，製備覆金屬積層板 2。覆金屬積層板 2 的評價結果如下所

述。

MD 方向的蝕刻後尺寸變化率：-0.05%

TD 方向的蝕刻後尺寸變化率：-0.05%

MD 方向的加熱後尺寸變化率：-0.03%

TD 方向的加熱後尺寸變化率：-0.04%

覆金屬積層板 2 無翹曲，尺寸變化也無問題。另外，將覆金屬積層板 2 中的銅箔 1 蝕刻去除而製備的樹脂積層體 2(厚度:100 μm) 的 CTE 為 23.3 ppm/K。

【0134】 (比較例 1)

除了使用氟樹脂片(旭硝子公司製造、商品名:黏著全氟樹脂 EA-2000、厚度:50 μm 、 T_m :303 $^{\circ}\text{C}$ 、 T_g :無)代替樹脂片 A、在 320 $^{\circ}\text{C}$ 下施加 5 分鐘 3.5 MPa 的壓力進行壓接以外，與實施例 1 同樣地製備覆金屬積層板 3。

覆金屬積層板 3 的評價結果如下所述。

MD 方向的蝕刻後尺寸變化率：-0.11%

TD 方向的蝕刻後尺寸變化率：-0.13%

MD 方向的加熱後尺寸變化率：-0.19%

TD 方向的加熱後尺寸變化率：-0.20%

覆金屬積層板 3 無翹曲，尺寸變化也無問題。另外，將覆金屬積層板 3 中的銅箔 1 蝕刻去除而製備的樹脂積層體 3(厚度:100 μm) 的 CTE 為 27.6 ppm/K。

【0135】 (參考例 1)

按照銅箔 1、樹脂片 A、聚醯亞胺膜 1、樹脂片 A 及銅箔 1 的順序重合，在 180°C 下施加 2 小時 3.5 MPa 的壓力進行壓接，製備覆金屬積層板 4。

覆金屬積層板 4 的評價結果如下所述。

MD 方向的蝕刻後尺寸變化率：-0.04%

TD 方向的蝕刻後尺寸變化率：-0.05%

MD 方向的加熱後尺寸變化率：-0.12%

TD 方向的加熱後尺寸變化率：-0.14%

覆金屬積層板 4 無翹曲，尺寸變化也無問題。另外，將覆金屬積層板 4 中的銅箔 1 蝕刻去除而製備的樹脂積層體 4(厚度：100 μm) 的 CTE 為 23.9 ppm/K。

【0136】 可知實施例 1 及實施例 2 即便與比較例 1、參考例 1 分別進行比較，蝕刻後尺寸變化率及加熱後尺寸變化率也較低。再者，在比較例 1 中，進行利用 320°C 下的熱壓接的積層，密接性無問題，但利用與實施例 1 和實施例 2 相同的熱壓接條件（溫度：180°C、時間：2 小時、壓力：3.5 MPa）下的熱壓接無法獲得充分的密接力。另外，參考例 1 是為了樹脂片 A 的位置構成的驗證而進行。

【0137】 [實施例 3]

準備單面覆金屬積層板 1，將黏著層用樹脂溶液 A 以乾燥後厚度為 50 μm 的方式塗敷在絕緣樹脂層側的面上後，在 80°C 下進行 15 分鐘加熱乾燥，進一步在 120°C 下進行 15 分鐘乾燥，製備帶

黏著層的單面覆金屬積層板 1。

其次，將帶黏著層的單面覆金屬積層板 1 的黏著層面與其他單面覆金屬積層板 1 的絕緣樹脂層側的面重合後，在 180°C 下施加 2 小時 3.5 MPa 的壓力進行壓接，製備覆金屬積層板 1'。

覆金屬積層板 1' 的評價結果如下所述。

MD 方向的蝕刻後尺寸變化率：-0.03%

TD 方向的蝕刻後尺寸變化率：-0.03%

MD 方向的加熱後尺寸變化率：-0.02%

TD 方向的加熱後尺寸變化率：-0.02%

覆金屬積層板 1' 無翹曲，尺寸變化也無問題。另外，將覆金屬積層板 1' 中的銅箔 1 蝕刻去除而製備的樹脂積層體 1'（厚度：100 μm）的 CTE 為 23.1 ppm/K。

【0138】 [實施例 4]

準備 2 張帶黏著層的單面覆金屬積層板 1，將黏著層面彼此重合後，在 180°C 下施加 2 小時 3.5 MPa 的壓力進行壓接，製備覆金屬積層板 5。

覆金屬積層板 5 的評價結果如下所述。

MD 方向的蝕刻後尺寸變化率：-0.03%

TD 方向的蝕刻後尺寸變化率：-0.03%

MD 方向的加熱後尺寸變化率：-0.03%

TD 方向的加熱後尺寸變化率：-0.03%

覆金屬積層板 5 無翹曲，尺寸變化也無問題。另外，將覆金

屬積層板 5 中的銅箔 1 蝕刻去除而製備的樹脂積層體 5(厚度:150 μm) 的 CTE 為 23.8 ppm/K。

【0139】 [實施例 5]

準備單面覆金屬積層板 1，將黏著層用樹脂溶液 A 以乾燥後厚度為 75 μm 的方式塗敷在絕緣樹脂層側的面上後，在 80°C 下進行 15 分鐘加熱乾燥，進一步在 120°C 下進行 25 分鐘乾燥，製備帶黏著層的單面覆金屬積層板 2。

準備 2 張帶黏著層的單面覆金屬積層板 2，將黏著層面彼此重合後，在 180°C 下施加 2 小時 3.5 MPa 的壓力進行壓接，製備覆金屬積層板 6。

覆金屬積層板 6 的評價結果如下所述。

MD 方向的蝕刻後尺寸變化率：-0.01%

TD 方向的蝕刻後尺寸變化率：-0.01%

MD 方向的加熱後尺寸變化率：0.01%

TD 方向的加熱後尺寸變化率：0.02%

覆金屬積層板 6 無翹曲，尺寸變化也無問題。另外，將覆金屬積層板 6 中的銅箔 1 蝕刻去除而製備的樹脂積層體 6(厚度:200 μm) 的 CTE 為 22.8 ppm/K。

【0140】 (合成例 5)

在氮氣流下，向 500 ml 的可分離式燒瓶中裝入 44.98 g 的 BTDA (0.139 莫耳)、75.02 g 的 DDA (0.140 莫耳)、168 g 的 NMP 及 112 g 的二甲苯，在 40°C 下充分混合 30 分鐘，製備聚醯胺酸溶

液。將所述聚醯胺酸溶液升溫至 190°C，加熱攪拌 4.5 小時，加入 112 g 的二甲苯，製備完成醯亞胺化的聚醯亞胺黏著劑溶液 1。所得的聚醯亞胺黏著劑溶液 1 中的固體成分為 29.1 重量%，黏度為 7,800 cps。另外，聚醯亞胺的重量平均分子量（Mw）為 87,700。

【0141】（合成例 6）

對合成例 5 中所得的聚醯亞胺黏著劑溶液 1 調配 34.4 g（固體成分為 10 g）與 1.25 g 的 N-12 及 2.5 g 的愛色利特（Exolit）OP935（日本科萊恩（Clariant Japan）股份有限公司製造），加入 1.297 g 的 NMP 與 3.869 g 的二甲苯進行稀釋，製備黏著層用樹脂溶液 C。

【0142】〈黏著層用樹脂片 C 的製備〉

將黏著層用樹脂溶液 C 以乾燥後厚度為 50 μm 的方式塗敷在脫模基材（縱×橫×厚度=320 mm×240 mm×25 μm）的矽酮處理面上後，在 80°C 下加熱乾燥 15 分鐘，進一步在 120°C 下進行 15 分鐘乾燥後，從脫模基材上剝離，由此製備樹脂片 C。另外，關於樹脂片 C，為了評價硬化後的物性，在 120°C 的烘箱中加熱 2 小時，在 170°C 下加熱 3 小時，製備硬化後的樹脂片 D。硬化後的樹脂片 D 的 Tg 為 95°C，50°C 下的儲存彈性係數為 1220 MPa，180°C ~ 260°C 的儲存彈性係數的最大值為 26 MPa。

【0143】[實施例 6]

準備單面覆金屬積層板 1，將黏著層用樹脂溶液 C 以乾燥後厚度為 50 μm 的方式塗敷在絕緣樹脂層側的面上後，在 80°C 下進

行 15 分鐘加熱乾燥，進一步在 120°C 下進行 15 分鐘乾燥，製備帶黏著層的單面覆金屬積層板 3。

其次，將帶黏著層的單面覆金屬積層板 3 的黏著層面與單面覆金屬積層板 1 的絕緣樹脂層側的面重合後，在 180°C 下施加 2 小時 3.5 MPa 的壓力進行壓接，製備覆金屬積層板 7。

覆金屬積層板 7 的評價結果如下所述。

MD 方向的蝕刻後尺寸變化率：-0.02%

TD 方向的蝕刻後尺寸變化率：-0.02%

MD 方向的加熱後尺寸變化率：-0.03%

TD 方向的加熱後尺寸變化率：-0.03%

覆金屬積層板 7 無翹曲，尺寸變化也無問題。另外，將覆金屬積層板 7 中的銅箔 1 蝕刻去除而製備的樹脂積層體 7(厚度:100 μm) 的 CTE 為 23.4 ppm/K。

【0144】 另外，實施例中記載的任一帶黏著層的單面覆金屬積層板也可應用於多層電路基板的製造。另外，認為所述情況下的黏著層的厚度優選為 100 μm 以下，絕緣樹脂層中的黏著層的厚度比優選為 80% 以下。

【0145】 以上，出於例示的目的對本發明的實施方式進行了詳細的說明，但本發明並不由所述實施方式制約，可進行各種變形。

【符號說明】

【0146】

100：覆金屬積層板

101：金屬層

110：聚醯亞胺層

111：非熱塑性聚醯亞胺層

112：熱塑性聚醯亞胺層

120：黏著性聚醯亞胺層

130：單面覆金屬積層板

B：黏著層

C：覆金屬積層板

C1：第一單面覆金屬積層板（單面覆金屬積層板）

C2：第二單面覆金屬積層板（單面覆金屬積層板）

M1：第一金屬層

M2：第二金屬層

P1：第一絕緣樹脂層

P2：第二絕緣樹脂層

T1：合計厚度

T2、T3：厚度

【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種覆金屬積層板，包括：

第一單面覆金屬積層板，具有第一金屬層與積層於所述第一金屬層的至少一側的面上的第一絕緣樹脂層；

第二單面覆金屬積層板，具有第二金屬層與積層於所述第二金屬層的至少一側的面上的第二絕緣樹脂層；以及

黏著層，以抵接於所述第一絕緣樹脂層和所述第二絕緣樹脂層的方式配置，積層於所述第一單面覆金屬積層板與所述第二單面覆金屬積層板之間，且所述覆金屬積層板的特徵在於：

所述第一絕緣樹脂層、所述黏著層和所述第二絕緣樹脂層的合計厚度 T1 為 $70\ \mu\text{m} \sim 500\ \mu\text{m}$ 的範圍內，且所述黏著層的厚度 T2 相對於所述合計厚度 T1 的比率 ($T2/T1$) 為 $0.5 \sim 0.8$ 的範圍內，且

所述黏著層是由熱塑性樹脂或熱硬化性樹脂構成，滿足下述條件 (i) ~ (iii)：

(i) 50°C 下的儲存彈性係數為 $1800\ \text{MPa}$ 以下；

(ii) $180^\circ\text{C} \sim 260^\circ\text{C}$ 的溫度區域的儲存彈性係數的最大值為 $800\ \text{MPa}$ 以下；

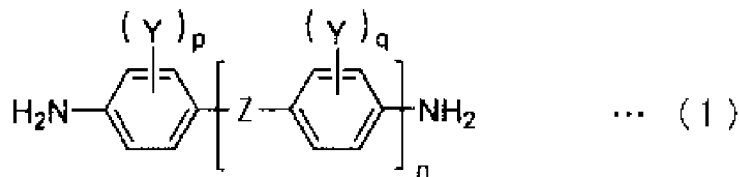
(iii) 玻璃化轉變溫度 (T_g) 為 180°C 以下。

【第2項】 如申請專利範圍第1項所述的覆金屬積層板，其中所述第一絕緣樹脂層和所述第二絕緣樹脂層均具有熱塑性聚醯亞胺

層、非熱塑性聚醯亞胺層和熱塑性聚醯亞胺層依次積層而成的多層結構，

所述黏著層與兩個所述熱塑性聚醯亞胺層接觸設置。

【第3項】如申請專利範圍第2項所述的覆金屬積層板，其特徵在於，構成所述非熱塑性聚醯亞胺層的非熱塑性聚醯亞胺含有四羧酸殘基和二胺殘基，相對於全部二胺殘基的100莫耳份，由下述通式(1)所表示的二胺化合物衍生出的二胺殘基的含量為80莫耳份以上：



式(1)中，連結基 Z 表示單鍵或-COO-，Y 獨立地表示鹵素原子或可經苯基取代的碳數 1~3 的一價烴、或碳數 1~3 的烷氧基、或碳數 1~3 的全氟烷基、或烯基，n 表示 0~2 的整數，p 和 q 獨立地表示 0~4 的整數。

【第4項】一種覆金屬積層板，包括：

第一單面覆金屬積層板，具有第一金屬層與積層於所述第一金屬層的至少一側的面上的第一絕緣樹脂層；

第二單面覆金屬積層板，具有第二金屬層與積層於所述第二

金屬層的至少一側的面上的第二絕緣樹脂層；以及

黏著層，以抵接於所述第一絕緣樹脂層和所述第二絕緣樹脂層的方式配置，積層於所述第一單面覆金屬積層板與所述第二單面覆金屬積層板之間，且所述覆金屬積層板的特徵在於：

所述第一絕緣樹脂層和所述第二絕緣樹脂層均具有熱塑性聚醯亞胺層、非熱塑性聚醯亞胺層和熱塑性聚醯亞胺層依次積層而成的多層結構，

所述黏著層與兩個所述熱塑性聚醯亞胺層接觸設置，且

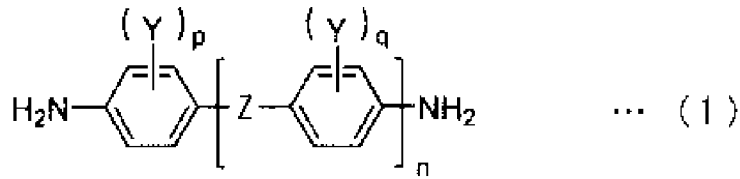
所述黏著層是由熱塑性樹脂或熱硬化性樹脂構成，滿足下述條件 (i) ~ (iii)：

(i) 50°C 下的儲存彈性係數為 1800 MPa 以下；

(ii) 180°C ~ 260°C 的溫度區域的儲存彈性係數的最大值為 800 MPa 以下；

(iii) 玻璃化轉變溫度 (T_g) 為 180°C 以下。

【第5項】如申請專利範圍第4項所述的覆金屬積層板，其特徵在於，構成所述非熱塑性聚醯亞胺層的非熱塑性聚醯亞胺含有四羧酸殘基和二胺殘基，相對於全部二胺殘基的100莫耳份，由下述通式(1)所表示的二胺化合物衍生出的二胺殘基的含量為80莫耳份以上：



式(1)中，連結基 Z 表示單鍵或-COO-，Y 獨立地表示鹵素原子或可經苯基取代的碳數 1~3 的一價烴、或碳數 1~3 的烷氧基、或碳數 1~3 的全氟烷基、或烯基，n 表示 0~2 的整數，p 和 q 獨立地表示 0~4 的整數。

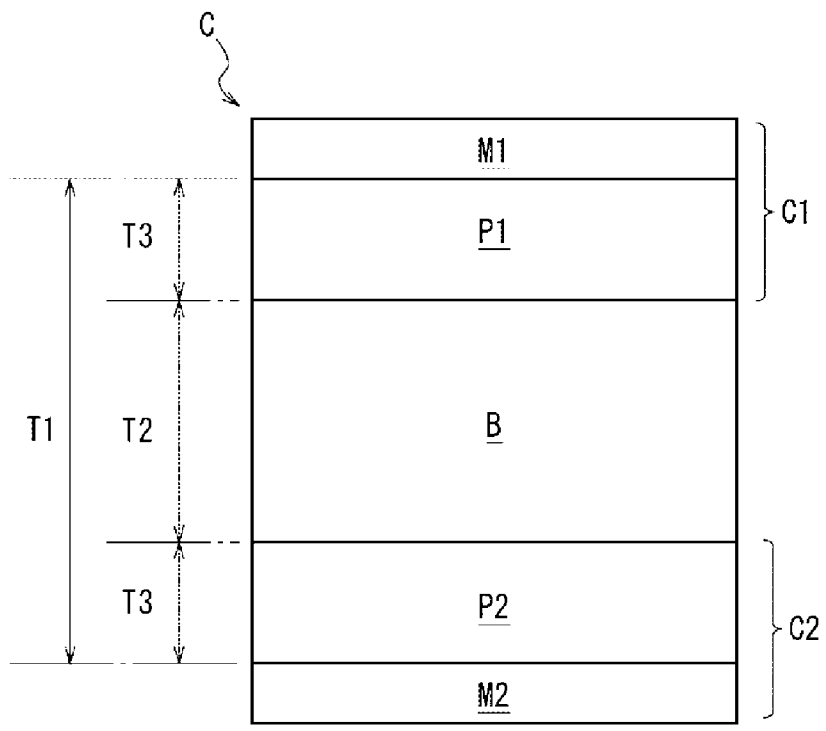
【第6項】如申請專利範圍第1項至第5項中任一項所述的覆金屬積層板，其中所述第一絕緣樹脂層、所述黏著層和所述第二絕緣樹脂層的整體的熱膨脹係數為10 ppm/K以上且30 ppm/K以下的範圍內。

【第7項】如申請專利範圍第1項至第5項中任一項所述的覆金屬積層板，其中所述第一金屬層和所述第二金屬層均包含銅箔。

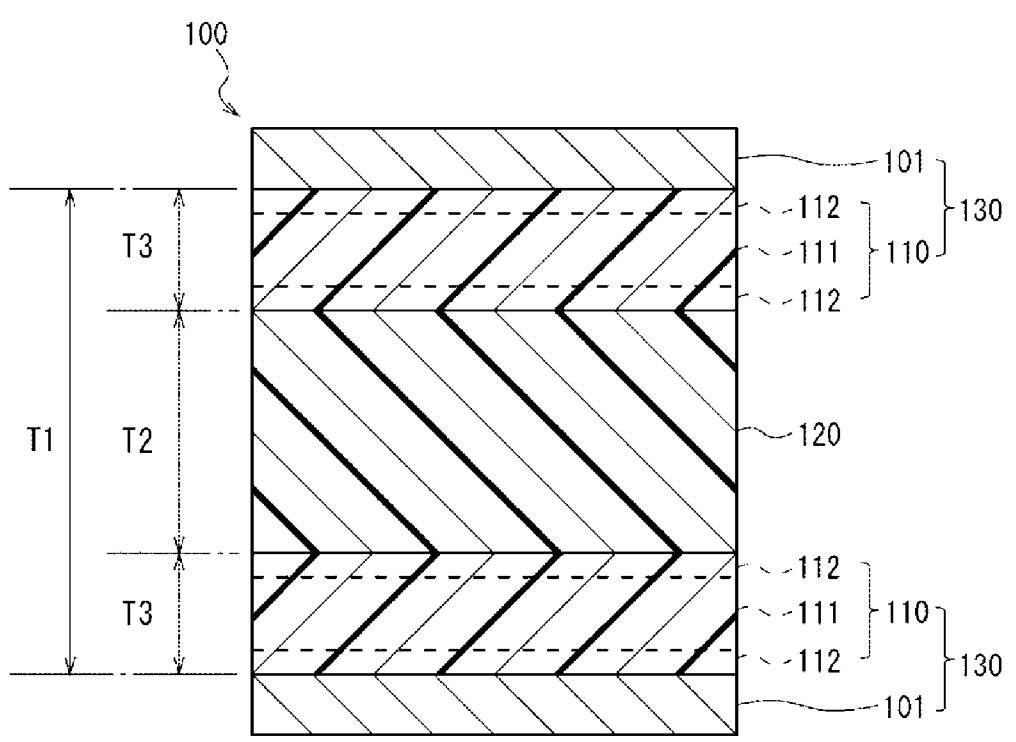
【第8項】如申請專利範圍第6項所述的覆金屬積層板，其中所述第一金屬層和所述第二金屬層均包含銅箔。

【第9項】一種電路基板，是將如申請專利範圍第1項至第8項中任一項所述的覆金屬積層板的所述第一金屬層和/或所述第二金屬層加工成配線而成。

【發明圖式】



【圖1】



【圖2】