

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

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



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480025612.0

[45] 授权公告日 2009年6月24日

[11] 授权公告号 CN 100505980C

[22] 申请日 2004.9.10

[21] 申请号 200480025612.0

[30] 优先权

[32] 2003.9.10 [33] JP [31] 317635/2003

[86] 国际申请 PCT/JP2004/013603 2004.9.10

[87] 国际公布 WO2005/027597 日 2005.3.24

[85] 进入国家阶段日期 2006.3.7

[73] 专利权人 尤尼吉可株式会社

地址 日本国兵库县

共同专利权人 日本化药株式会社

[72] 发明人 越后良彰 江口寿史朗 繁田朗

内田诚 茂木繁

[56] 参考文献

JP55-153393A 1980.11.29

JP2003-26773A 2003.1.29

CN1264271A 2000.8.23

审查员 冯婷霆

[74] 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司

代理人 徐谦 经志强

权利要求书 2 页 说明书 24 页

[54] 发明名称

柔性印刷线路板用的基板及其制造方法

[57] 摘要

柔性线路板用的基板，它具备粘合层、绝缘层和导体层。该粘合层含有环氧树脂组合物；该绝缘层是在粘合层的两面分别积层的、并且由含有非热塑性聚酰亚胺树脂的一对的膜而形成的；该导体层是在各膜的外表面而设置的。粘合层的两面所积层的绝缘层的整体厚度为 10 ~ 100 μm ，并且是上述粘合层的厚度的 2 ~ 10 倍，经由粘合层的绝缘层之间的粘合强度为 7.0N/cm 或更高。

1. 柔性印刷线路板用的基板,其特征为,具备粘合层、绝缘层和导体层,该粘合层含有环氧树脂组合物,该绝缘层是在所述粘合层的两面分别积层的、并且由含有非热塑性聚酰亚胺树脂的一对的膜而形成的,该导体层是在各膜的不与所述粘合层相接的表面设置的,所述粘合层的两面所积层的绝缘层的整体厚度为 $10\sim 30\mu\text{m}$,并且是上述粘合层的厚度的 $2\sim 5$ 倍,经由所述粘合层的绝缘层之间的粘合强度为 7.0N/cm 或更高。
2. 权利要求1所述的柔性印刷线路板用的基板,其特征为,其中环氧树脂组合物含有具有酚性羟基的聚酰胺、芳香族系环氧树脂和除具有酚性羟基的聚酰胺以外的固化剂。
3. 权利要求1所述的柔性印刷线路板用的基板的制造方法,其特征为:
准备第1及第2绝缘层,所述第1及第2绝缘层是含有非热塑性聚酰亚胺树脂的膜,且在所述膜的一面上积层有导体层;
在所述第1及第2绝缘层中的至少一方的绝缘层的没有积层有导体层的膜面上涂布含有环氧树脂组合物的清漆;
使所述第1绝缘层的膜面和第2绝缘层的膜面相向地、经由所述清漆来积层所述第1绝缘层和第2绝缘层;
将积层的第1绝缘层和第2绝缘层在加热的环境下压合;
使得所述第1及第2绝缘层的整体厚度为 $10\sim 30\mu\text{m}$,并且是通过所述清漆而形成的粘合层的厚度的 $2\sim 5$ 倍,且经由所述粘合层的绝缘层之间的粘合强度为 7.0N/cm 或更高。
4. 权利要求3所述的柔性印刷线路板用的基板的制造方法,其特征为,环氧树脂组合物含有具有酚性羟基的聚酰胺、芳香族系环氧树脂和除所述具有酚性羟基的聚酰胺以外的固化剂。
5. 权利要求1所述的柔性印刷线路板用的基板的制造方法,其特征为:
准备如下物质作为绝缘层,即含有非热塑性聚酰亚胺树脂、厚度为 $5\sim$

15 μm 的膜，在其一面上积层有导体层；

通过如下方式制作形成有由下述清漆形成的粘合层的积层膜，即在绝缘层的没有积层有导体层的膜面上涂布含有环氧树脂组合物的清漆并进行干燥，使得清漆厚度成为绝缘层厚度的 0.2~0.5 倍；

用 2 片的积层膜以粘合层彼此相向的方式进行积层；

将所述积层的 2 片积层膜之间在加热的环境下压合，使得粘合强度为 7.0N/cm 或更高。

6. 权利要求 5 所述的柔性印刷线路板用的基板的制造方法，其特征为，环氧树脂组合物含有具有酚性羟基的聚酰胺、芳香族系环氧树脂和除所述具有酚性羟基的聚酰胺以外的固化剂。

柔性印刷电路板用的基板及其制造方法

技术领域

本发明涉及柔性印刷电路板用的基板及其制造方法，特别是涉及形成回路后不产生卷曲、扭转、翘曲等，且在耐热性、尺寸稳定性、电特性等方面优异的柔性印刷电路板用的基板及其制造方法。

背景技术

公知的柔性印刷电路板用的基板是将含有非热塑性聚酰亚胺膜的绝缘体和导体，经由环氧树脂、丙烯酸树脂等的粘合剂进行粘合而制造的。作为这样的基板，公知的有在绝缘体的一面上经由粘合层而设置导体的3层结构的单面柔性印刷电路板用基板（以下称为“单面板”），和在绝缘体的两面经由粘合剂而积层有导体的5层结构的两面柔性印刷电路板用基板（以下称为“两面板”）。

然而，公知的柔性印刷电路板用基板，单面板和两面板都在导体和绝缘体之间存在粘合层，因而有耐热性、难燃性、电特性等低下的问题。而且在实施蚀刻时，或在基板上实施某种的热处理时，尺寸的变化率大，存在给其后的工序带来麻烦的问题。

为了解决这种问题，就单面板而言，开发出如下方法，即在导体和绝缘体之间不存在粘合层，将非热塑性聚酰亚胺系树脂层直接形成于导体上的方法（例如 JP-A-60-157286、JP-A-1-245586、JP-A-4-274382、JP-A-8-250860）。

另一方面，就两面板而言，为了将非热塑性聚酰亚胺膜和导体粘合，提出通过将具有热压合性的热塑性聚酰亚胺作为粘合层而使用的方案，从而期望解决上述问题（例如，JP-A-2000-103010、JP-2001-270033、JP-A-2001-270034、JP-A-2001-270035、JP-A-2001-270037、JP-A-2001-270039）。

然而，这种构成中，在导体上直接接触的不是非热塑性聚酰亚胺而是热塑性聚合物，因而在基板上实施某种热处理时尺寸变化率终究会变大，不能充分解决上述的问题。

发明内容

本发明解决了上述课题，其目的是提供在两面具有导体的柔性印刷线路板用基板及其制造方法，该基板可以抑制以回路形成及热处理为基础的卷曲、扭转、翘曲，且在耐热性、难燃性、尺寸稳定性、电特性等方面优异。

本发明人等发现通过如下方法可以解决上述课题，即不经由粘合层而是在导体上直接形成绝缘层，使绝缘层之间用含有特定的热固性树脂的粘合层来一体化，从而完成了本发明。

本发明的柔性印刷线路板用基板是在含有环氧树脂组合物的粘合层的两面，分别积层含有形成绝缘层的非热塑性聚酰亚胺树脂的膜，在各膜的外表面上设置导体层，所述粘合层的两面所设置的绝缘层的整体厚度为 $10\sim 100\mu\text{m}$ ，并且是所述粘合层的厚度的 $2\sim 10$ 倍，绝缘层之间的粘合强度为 7.0N/cm 或更高。

本发明的柔性印刷线路板用基板的制造方法，是在制造上述柔性印刷线路板用基板时，在第一绝缘层与第二绝缘层中的至少一方的绝缘层的膜面上涂布含有环氧树脂组合物的清漆，使上述第1、第2绝缘层的膜面相向地积层，在加热条件下压合，其中，所述第一绝缘层是含有非热塑性聚酰亚胺树脂的膜，且在其一面上积层有导体层，所述第二绝缘层是含有非热塑性聚酰亚胺树脂的膜，且在其一面上积层有导体层。

本发明的其他的柔性印刷线路板用基板的制造方法，是在制造上述柔性印刷线路板用基板时，所使用的绝缘层是含有非热塑性聚酰亚胺树脂的、厚度为 $5\sim 50\mu\text{m}$ 的膜，且在其一面上积层有导体层，在绝缘层的膜面上涂布含有环氧树脂组合物的清漆并进行干燥，使其成为绝缘层的厚度

的 0.1~0.5 倍，从而制作形成有粘合层的积层膜，用 2 片该积层膜以粘合层彼此相向的方式积层，在加热条件下压合。

根据本发明，在两面板的柔性印刷线路板用基板中，在导体层和绝缘层之间不设置粘合层，而在导体层直接形成绝缘层，通过将绝缘层和其他绝缘层经由特定的粘合层而一体化，从而可以得到在耐热性、难燃性、电特性等方面优异的尺寸稳定性良好的基板，而且作为柔性印刷线路板用基板可以得到适合的绝缘层之间的粘合强度。另外，通过规定绝缘层和粘合层的厚度，不仅使电绝缘性及绝缘层之间的粘合性变得良好，进而提高尺寸稳定性及卷曲特性及反复的屈曲耐性等的机械特性，即使实施用于形成回路的蚀刻处理及其他的加热处理，也可以实现不出现卷曲、扭转、翘曲等现象的良好的柔性印刷线路板用基板。

具体实施方式

本发明的柔性印刷线路板用基板必需如下，即在含有环氧树脂组合物的粘合层的两面，分别积层形成绝缘层的含有非热塑性聚酰亚胺树脂的膜，在各膜的外表面上设置有导体层。这样，通过不经由粘合层而是在导体层直接形成绝缘层，从而可以得到耐热性、难燃性、电特性等方面优异的即使在高温条件下尺寸稳定性也良好的柔性印刷线路板用基板。而且，在该基板上实施蚀刻及其他的加热处理时，可以抑制卷曲、扭转、翘曲的发生。

而且，通过将绝缘层和其他的绝缘层用特别的粘合层来一体化，作为柔性印刷线路板用的基板可以得到适宜的绝缘层之间的粘合强度。具体而言，绝缘层之间的粘合强度必须是 7.0N/cm 或更高，优选 10N/cm 或更高。如果绝缘层之间的粘合强度不足 7.0N/cm，则作为柔性印刷线路板用基板的实用性将欠缺。

本发明的柔性印刷线路板用基板，在粘合层的两面设置的绝缘层的整体厚度必须为 10~100 μm ，优选为 10~30 μm 的范围。绝缘层的整体厚

度如果不足 $10\ \mu\text{m}$ ，则电绝缘性等变得不充分，作为柔性印刷电路板用基板的信赖性会受损。另外，绝缘层的整体厚度超过 $100\ \mu\text{m}$ ，则包括反复的屈曲耐性的、作为柔性印刷电路板用基板的机械特性会受损。

绝缘层的整体厚度必需是粘合层的厚度的 $2\sim 10$ 倍，优选 $2\sim 5$ 倍。绝缘层的整体厚度如果不足粘合层的厚度的 2 倍，则绝缘层的线膨胀系数（CTE）有增加的倾向，尺寸稳定性降低。绝缘层的整体厚度如果超过粘合层的厚度的 10 倍，则绝缘层之间的粘合强度降低。

在粘合层的两面设置的绝缘层，作为整体，即两层的合计只要在上述范围，就没有特别的限定。为了防止卷曲、扭转、翘曲等而优选分别为相同的厚度。

这样，通过绝缘层和粘合层具有特定的厚度，电绝缘性、包括反复的屈曲耐性的机械特性会更进一步提高，不仅如此，尺寸稳定性进一步提高，因而在导体层上即使实施用于形成回路的蚀刻处理，在回路形成后的后续工序中实施各种的加热处理，也可以更进一步抑制卷曲、扭转、翘曲等的发生。因此，本发明的柔性印刷电路板用基板不仅可以良好地实装电子部件等，也可以实现高的实装密度。

作为形成柔性印刷电路板用基板的粘合层的环氧树脂组合物，可以优选使用含有具有酚性羟基的聚酰胺、芳香族系环氧树脂和固化剂的环氧树脂。通过使用这样构成的树脂组合物作为粘合剂，就绝缘层之间的粘合强度而言，可以得到上述那样的 7.0N/cm 或更高的高值。

上述那样构成的本发明的柔性印刷电路板用的基板，可以通过本发明的制造方法而得到。

对本发明的第 1 种的制造方法进行说明。

使用第 1 绝缘层和第 2 绝缘层，所述第 1 绝缘层为含有非热塑性聚酰亚胺树脂的膜，且在其一面上积层有导体层，所述第 2 绝缘层为含有非热塑性聚酰亚胺树脂的膜，且在其一面上积层有导体层。接着，在第 1、第 2 的绝缘层中的至少一方的绝缘层的膜面上，涂布含有环氧树脂组合物的

清漆。接着，第1、第2的绝缘层的膜面相向地积层，在加热条件下压合进行一体化。

在该方法中，第1的绝缘层和第2的绝缘层的整体厚度即两者的厚度的合计为 $10\sim 100\mu\text{m}$ 即可，各绝缘层的厚度可以相同也可以不同。另外涂布的清漆的厚度为，相对于干燥后得到的粘合层的厚度，绝缘层整体厚度成为 $2\sim 10$ 倍，并且作为绝缘层之间的粘合强度只要可以得到 7.0N/cm 或更高的值，就没有特别的限定。

在膜面上涂布的清漆，可以在一对绝缘层中的至少一方侧涂布，也可以在双方上涂布。在将清漆涂布于双方的绝缘层时，其厚度可以相同，也可以为分别不同的厚度。

接着，对本发明的第2种的制造方法进行说明。

使用在含有非热塑性聚酰亚胺树脂的、厚度为 $5\sim 50\mu\text{m}$ 的膜的一面上积层有导体层的物质作为绝缘层。膜的厚度如果不足 $5\mu\text{m}$ ，则电绝缘性变得不充分，作为柔性印刷线路板用基板的信赖性会受损。另外，如果绝缘层的厚度超过 $50\mu\text{m}$ ，则包括对反复屈曲的耐性的、作为柔性印刷线路板用基板的机械特性会受损。因此，膜的厚度优选为 $5\sim 15\mu\text{m}$ 的范围。

在上述的绝缘层的膜面上涂布含有环氧树脂组合物的清漆并进行干燥，使其为绝缘层的厚度的 $0.1\sim 0.5$ 倍，构成粘合层，制作出含有导体层/绝缘层/粘合层的3层结构的积层膜。此时，粘合层的厚度如果不足绝缘层厚度的 0.1 倍，则在后述的积层膜之间粘合时，绝缘层之间不会得到充分的粘合力。相反如果粘合层的厚度超过绝缘层的厚度的 0.5 倍，则绝缘层的线膨胀系数（CTE）有增加的倾向，不仅基板的尺寸稳定性降低，而且包括对反复屈曲的耐性的、作为柔性印刷线路板用基板的机械特性会受损。

使用2片如上述制作的3层结构的积层膜，以粘合层之间相向的方式来积层，在加热条件下压合来一体化，可以得到本发明的柔性印刷线路板用基板。

通过本发明的第 1、第 2 的制造方法，可以容易地制造本发明的柔性印刷线路板用基板。

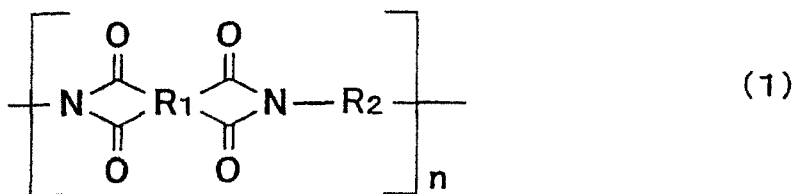
在上述的制造方法中，干燥清漆时的温度优选为 150℃或更低，更优选 100℃或更低。另外，涂布清漆时，在工业上作为涂布机械，可以使用塑模涂布机、多层塑模涂布机、凹版涂布机、Comma 涂布机、逆辊涂布机、刮刀涂布机等。

本发明的构成柔性印刷线路板用基板的导体层的导体，可以举出含有铜、铝、铁、银、钯、镍、铬、钼、钨或它们的合金等的导电性材料的金属箔。从导电性的角度，铜是最适合的。

在导体层中的绝缘层的形成面上，为了提高与绝缘层的粘合性，可以实施化学或机械的表面处理。作为化学的表面处理，可举出用镍镀、铜—锌合金镀等的镀处理，及烷氧基铝、铝螯合物、硅烷耦合剂等的表面处理来进行处理等。其中，优选使用硅烷耦合剂表面处理。作为硅烷耦合剂可以优选使用具有氨基的硅烷耦合剂。另一方面，作为机械的表面处理可以举出粗面化处理等。

导体层的厚度，没有特别的限定，优选 5 μm~30 μm。

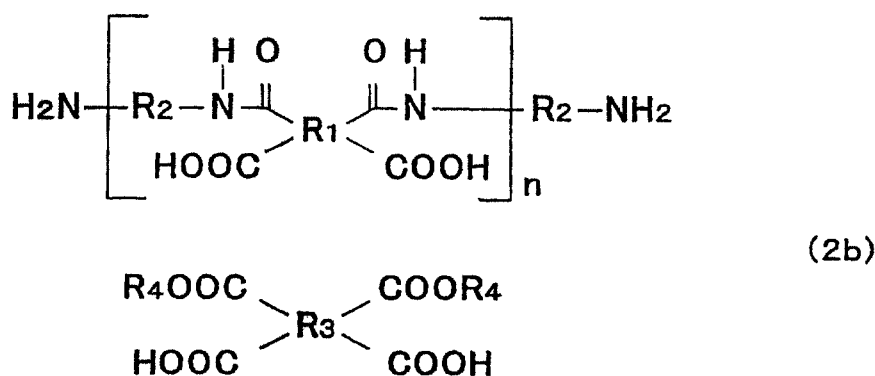
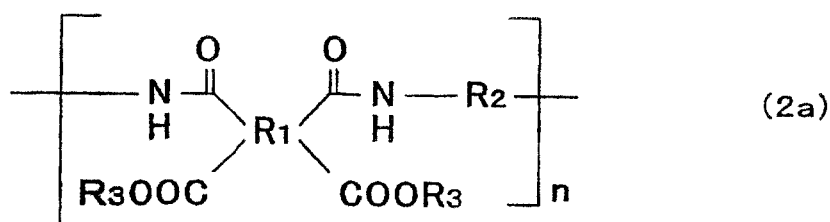
绝缘层只要是含有非热塑性聚酰亚胺树脂的膜就没有特别的限定，优选含有用热机械特性分析装置（TMA）测定的玻璃化温度为 300℃或更高的芳香族聚酰亚胺的膜。作为具有这样的热特性的芳香族聚酰亚胺，可以举出具有下述结构式（1）所示结构的物质。



在此，R₁ 表示 4 价的芳香族残基，R₂ 表示 2 价的芳香族残基。

形成绝缘层的膜上导体层被直接积层，这样的膜可以通过在导体上涂

装聚酰亚胺前体溶液后，进行干燥、热固化来制造。聚酰亚胺前体是热固化后成为上述结构式(1)的物质，只要是那样的化合物可以使用任何的物质。作为聚酰亚胺前体，例如可以举出下述结构式(2a)所示的聚酰胺酸、或下述结构式(2b)所示的末端二胺的聚酰胺酸和四羧酸或四羧酸二酯的组合。



在此 R_1 为 4 价的芳香族残基、 R_2 为 2 价的芳香族残基、 R_3 为 4 价的芳香族残基、 R_4 为氢原子或烃基。

作为在聚酰亚胺前体溶液中使用的溶剂，可以举出例如非质子性极性溶剂、醚系化合物、水溶性醇系化合物。

作为非质子性极性溶剂，可以举出 N-甲基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、二甲基亚砷、六甲基磷酰胺等。

作为醚系化合物，可以举出 2-甲氧基乙醇、2-乙氧基乙醇、2-(甲氧基甲氧基)乙氧基乙醇、2-异丙氧基乙醇、2-丁氧基乙醇、四氢糠基醇、二乙二醇、二乙二醇单甲基醚、二乙二醇单乙基醚、二乙二醇单丁基醚、三乙二醇、三乙二醇单乙基醚、四乙二醇、1-甲氧基-2-丙醇、1

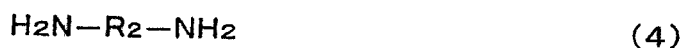
一乙氧基-2-丙醇、二丙二醇、二丙二醇单甲基醚、二丙二醇单乙基醚、三丙二醇单甲基醚、聚乙二醇、聚丙二醇、四氢呋喃、二噁烷、1,2-二甲氧基乙烷、二乙二醇二甲基醚、二乙二醇二乙基醚等。

作为水溶性醇系化合物，可以举出甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、叔丁基醇、乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、2,3-丁二醇、1,5-戊二醇、2-丁烯-1,4-二醇、2-甲基-2,4-戊二醇、1,2,6-己烷三醇、二丙酮醇等。

这些溶剂可以混合使用 2 种或更多种。这些溶剂中特别优选的例子是，作为单独溶剂可以举出 N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮；作为混合溶剂可以举出 N,N-二甲基乙酰胺和 N-甲基-2-吡咯烷酮、N-甲基-2-吡咯烷酮和甲醇、N-甲基-2-吡咯烷酮和 2-甲氧基乙醇等的组合。

对聚酰亚胺前体的制造方法进行说明。

聚酰亚胺前体溶液可以通过如下方法制造，即将下述结构式 (3) 所示的芳香族四羧酸二酐和下述结构式 (4) 所示的芳香族二胺在上述溶剂例如非质子性极性溶剂中反应来制造。



在此，与上述情况相同， R_1 表示 4 价的芳香族残基、 R_2 表示 2 价的芳香族残基。

在上述反应中，芳香族四羧酸二酐和芳香族二胺的比例为，相对于 1 摩尔芳香族二胺，芳香族四羧酸二酐优选 1.03~0.97 摩尔的范围，更优选的是，相对于芳香族二胺 1 摩尔，芳香族四羧酸二酐为 1.01~0.99 摩尔。另外，反应温度优选-30~60℃，更优选-20~40℃。

上述反应中，单体和溶剂的混合顺序没有特别的限制，可以为任何顺序。使用混合溶剂作为溶剂时，将各种的单体溶解或悬浊于各个溶剂中，可以通过混合它们，在搅拌下、规定的温度和时间下使它们反应，从而得到聚酰亚胺前体溶液。该聚酰亚胺前体溶液可以混合2种或更多种而使用。

作为上述结构式(3)中所示的芳香族四羧酸二酐的具体例，可以举出均苯四甲酸、3,3',4,4'-联苯基四羧酸、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸、3,3',4,4'-二苯砒四羧酸、2,3,3',4'-二苯醚四羧酸、2,3,3',4'-二苯甲酮四羧酸、2,3,6,7-萘四羧酸、1,4,5,7-萘四羧酸、1,2,5,6-萘四羧酸、3,3',4,4'-二苯甲烷四羧酸、2,2-双(3,4-二羧基苯基)丙烷、2,2-双(3,4-二羧基苯基)六氟丙烷、3,4,9,10-四羧基蒽、2,2-双[4-(3,4-二羧基苯氧基)苯基]丙烷、2,2-双[4-(3,4-二羧基苯氧基)苯基]六氟丙烷的二酐等。这些芳香族四羧酸二酐可以混合2种或更多种而使用。在本发明中，可以特别优选使用均苯四甲酸或3,3',4,4'-联苯基四羧酸或它们的混合物。

作为上述结构式(4)中所示的芳香族二胺的具体例子可以举出对亚苯基二胺、间亚苯基二胺、3,4'-二氨基二苯基醚、4,4'-二氨基二苯基醚、4,4'-二氨基二苯基甲烷、3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二苯基甲烷、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷、1,2-双(苯胺基)乙烷、二氨基二苯基砒、二氨基苯甲酰苯胺、二氨基苯甲酸酯、二氨基二苯基硫化物、2,2-双(对氨基苯基)丙烷、2,2-双(对氨基苯基)六氟丙烷、1,5-二氨基萘、二氨基甲苯、二氨基三氟甲基苯、1,4-双(对氨基苯氧基)苯、4,4'-双(对氨基苯氧基)二苯基、二氨基蒽醌、4,4'-双(3-氨基苯氧基苯基)二苯砒、1,3-双(苯胺基)六氟丙烷、1,4-双(苯胺基)八氟丁烷、1,5-双(苯胺基)十氟戊烷、1,7-双(苯胺基)十四氟庚烷等。这些芳香族二胺可以混合2种或更多种而使用。在本发明中，特别优选对亚苯基二胺、或4,4'-二氨基二苯基醚或它们的

混合物。

在本发明中，在制造聚酰亚胺前体溶液时，可以添加具有聚合性不饱和键的胺、二胺、二羧酸、三羧酸、四羧酸的衍生物，在热固化时使其形成交联结构。具体而言，可以使用马来酸、降冰片烯二酸、四氢苯二甲酸、乙炔基苯胺等。

由于聚酰亚胺前体的合成条件、干燥条件、其他理由等，即使在聚酰亚胺前体中存在被部分亚酰胺化的物质，也没有特别的障碍。

在制造这些聚酰亚胺前体的溶液时，可以在上述溶剂中混合可溶性聚酰亚胺树脂、聚酰胺酰亚胺树脂等、其他的耐热性树脂。进而，为了提高粘合性（密合性）及膜的物性，也可以微量添加硅烷耦合剂及各种表面活性剂。

构成本发明的柔性印刷线路板用的基板的、在一面积层有导体层的、含有非热塑性聚酰亚胺树脂的膜，可以使用上述的聚酰亚胺前体，按以下的顺序制造。

在导体上涂布上述的聚酰亚胺前体溶液，将其干燥形成前体层，进而热固化而亚酰胺化，如此形成含有非热塑性聚酰亚胺树脂的膜，即。具体而言，在表面粗面化的具有规定厚度的导体上，涂布上述聚酰亚胺前体溶液，使热固化后的膜厚为 $5\mu\text{m}$ 或更大，实施干燥处理而形成聚酰亚胺前体的被膜。干燥温度优选 200°C 或更低，更优选 150°C 或更低。接着，在 $150^{\circ}\text{C}\sim 500^{\circ}\text{C}$ 的温度条件下实施热处理，将前体的被膜热固化而完成亚酰胺化。由此，可得到在一面上积层有导体的、含有非热塑性聚酰亚胺树脂的膜。

聚酰亚胺前体溶液可分数次涂布，在最后将其热固化。另外，也可以使用2种或更多种的聚酰亚胺前体溶液制成2层或更多层的含有聚酰亚胺的膜。在此，作为聚亚酰胺前体叙述了聚酰胺酸，对于其他的聚酰亚胺前体而言，也可以同样地得到在一面积层有导体的非热塑性聚酰亚胺膜。

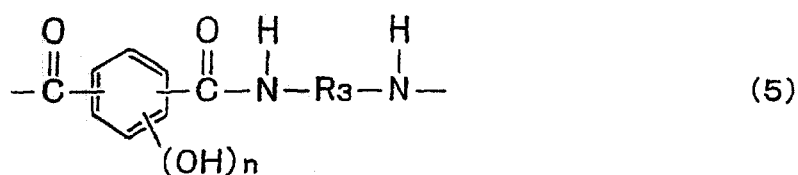
在将聚酰亚胺前体溶液向导体涂布时，作为工业上的涂布机械，可以

使用塑模涂布机、多层塑模涂布机、凹版涂布机、Comma 涂布机、逆辊涂布机、刮刀涂布机等。作为热固化所涂布的前体的方法，可以举出在卷成辊状、在非活性气体的气氛下、在炉内加热涂布有前体的铜箔的方法，在生产线上设置加热区域的方法等。

在其后，在如上所述制作的聚酰亚胺膜的膜面上，形成含有环氧树脂组合物的粘合层。作为环氧树脂组合物，没有特别的限定，可以优选使用固化后以动态粘弹性测定装置（DMA）测定的玻璃化温度为190℃或更高的物质。

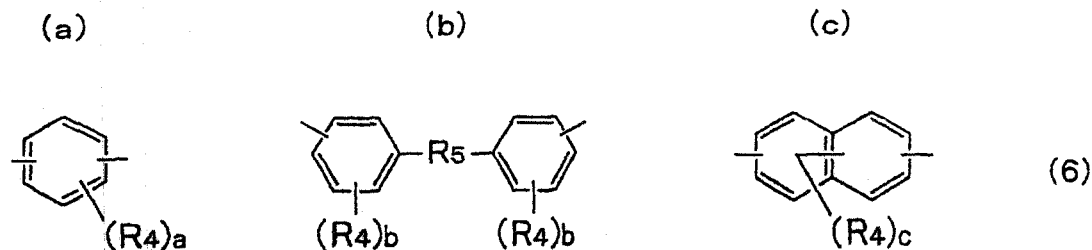
具有这样的玻璃化温度的环氧树脂组合物含有具有酚性羟基的聚酰胺、芳香族系环氧树脂和固化剂。

构成环氧树脂组合物的具有酚性羟基的聚酰胺，只要是聚酰胺的分子结构中具有酚性羟基的物质，就没有特别的限制，优选具有下述结构式(5)所示的部分的、具有酚性羟基的聚酰胺。



在式(5)中，R₃表示2价的芳香族基，是与(2a)(2b)的R₃不同的。n表示平均取代基数，其为1~4的整数。

作为式(5)的部分中的-R₃-基，优选含有下述式(6)所示芳香族残基中的一种或更多种的基团。



在式(6)中，R₄为氢原子或可以含有O、S、P、F、Si的碳数为0~6的取代基，是与式(2)的R₄不同的物质。R₅表示直接键或可以含有

O、N、S、P、F、Si 的碳数为 0~6 而构成的键。a、b、c 为平均取代基数，a、b 分别表示 0~4 的整数，c 表示 0~6 的整数。

作为具有酚性羟基的聚酰胺，特别优选除了具有上述芳香族聚酰胺部分之外还有弹性体部分的、经橡胶改性的具有酚性羟基的聚酰胺。作为弹性体优选聚（丁二烯-丙烯腈）共聚物。

具有酚性羟基的聚酰胺，通常通过使用含有酚性羟基的二羧酸和芳香族二胺，根据情况使用其他的芳香族二羧酸、末端羧酸聚（丁二烯-丙烯腈）共聚物、末端胺聚（丁二烯-丙烯腈）共聚物，用缩合剂进行反应而得到。

含有酚性羟基的二羧酸的具体例子，可举出羟基间苯二甲酸、二羟基间苯二甲酸、羟基对苯二甲酸、二羟基对苯二甲酸、羟基邻苯二甲酸、二羟基邻苯二甲酸等。其中优选 5-羟基间苯二甲酸、4-羟基间苯二甲酸、2-羟基间苯二甲酸、4,6-二羟基间苯二甲酸、2-羟基对苯二甲酸、2,5-二羟基对苯二甲酸、4-羟基邻苯二甲酸。特别优选 5-羟基间苯二甲酸。

作为芳香族二胺，可以举出亚苯基二胺、二氨基甲苯、二氨基二甲苯、二氨基均三甲基苯、二氨基均四甲苯、二氨基偶氮苯、二氨基萘等的苯或萘系的二胺；二氨基二苯基、二氨基二甲氧基二苯基等的二苯基系二胺；二氨基二苯基醚、二氨基二甲基二苯基醚等的苯基醚系二胺；亚甲基二苯胺、亚甲基双（甲基苯胺）、亚甲基双（二甲基苯胺）、亚甲基双（甲氧基苯胺）、亚甲基双（二甲氧基苯胺）、亚甲基双（乙基苯胺）、亚甲基双（二乙基苯胺）、亚甲基双（乙氧基苯胺）、亚甲基双（二乙氧基苯胺）、异亚丙基二苯胺、六氟异亚丙基二胺等的苯基甲烷系二胺；二氨基苯酮、二氨基二甲基苯酮等的苯酮系的二胺；二氨基蒽醌、二氨基二苯基硫醚、二氨基二甲基二苯基硫醚、二氨基二苯砷、二氨基二苯基亚砷、二氨基苄等。其中优选苯基醚系的二胺或苯基甲烷系的二胺，特别优选二氨基二苯基醚或亚甲基二苯胺。

作为其他的芳香族二羧酸的具体例子，可以举出间苯二甲酸、对苯二甲酸、二苯基二羧酸、氧二安息香酸、硫二安息香酸、二硫二安息香酸、羰基二安息香酸、磺酰基二安息香酸、萘二羧酸、亚甲基二安息香酸、异亚丙基二安息香酸、六氟异亚丙基二安息香酸等。其中，优选邻苯二甲酸、对苯二甲酸、二苯基二羧酸、氧二安息香酸、萘二羧酸，特别优选邻苯二甲酸。在使用这些二羧酸时，相对于具有酚性羟基的二羧酸，优选并用 95 摩尔%或更少。

末端羧酸聚（丁二烯-丙烯腈）共聚物的具体例子，可以举出商品名为 HYCAR CT POLYMER（宇部兴产社制），其中优选商品号 CTBN-1300×8 的物质。

末端胺聚（丁二烯-丙烯腈）共聚物的具体例子可以举出 HYCAR AT POLYMER（宇部兴产社制）商品号 ATBN-1300×16。

使用末端羧酸或末端胺聚（丁二烯-丙烯腈）共聚物时，相对于得到的橡胶改性的具有酚性羟基的聚酰胺，优选调制成 20~80 质量%的状态。相对于使用的芳香族二胺 1.0 摩尔，羧酸化合物的使用量优选 0.9~1.1 摩尔的范围。

作为缩合剂的具体例子，例如在日本国特许第 1957919 号所记载的，举出了亚磷酸酯类。缩合反应是这样进行的，即通常在这些的缩合剂存在的条件下，根据需要在非活性溶剂中进一步添加亚磷酸酯和叔胺，使芳香族二胺成分和二羧酸成分反应。

亚磷酸酯的具体例子可以举出，亚磷酸三苯酯、亚磷酸二苯酯、亚磷酸三一邻甲苯酯、亚磷酸二-邻甲苯酯、亚磷酸三-间甲苯酯、亚磷酸三-对甲苯酯、亚磷酸二-对甲苯酯、亚磷酸二-对氯苯酯、亚磷酸三-对氯苯酯、亚磷酸二-对氯苯酯等。可以混合它们 2 种或更多种，特别优选亚磷酸三苯酯。相对于芳香族二胺化合物 1.0 摩尔，亚磷酸酯的使用量通常为 1.0~3.0 摩尔、优选 1.5~2.5 摩尔。

作为与亚磷酸酯一起使用的叔胺，可以例示为吡啶、2-甲基吡啶、3

一甲基吡啶、4-甲基吡啶、2,4-二甲基吡啶等的吡啶衍生物。相对于使用的二胺化合物 1.0 摩尔,其使用量通常为 1.0~4.0 摩尔、优选 2.0~3.0 摩尔。

上述的缩合反应一般是在非活性溶剂中进行。该非活性溶剂优选基本上不与亚磷酸酯反应,且除了具有使上述芳香族二胺化合物和上述二羧酸良好地溶解的性质之外,还是对于反应生成物的聚酰胺的良好的溶剂。这样的溶剂可以举出 N-甲基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、N-甲基己内酰胺、N,N-二甲基咪唑烷酮、二甲基亚砷、四甲基尿素、吡啶那样的非质子性极性溶剂、甲苯、己烷、庚烷等的非极性溶剂、四氢呋喃、二甘醇二甲醚、二噁烷及三噁烷等,或它们的混合溶液等。特别优选含有兼具上述叔胺的吡啶单独、或者吡啶和 N-甲基-2-吡咯烷酮的混合溶剂。相对于 0.1 摩尔芳香族二胺化合物,这些溶剂的使用量通常为 500ml 或更低,优选 50~300ml。

为了得到聚合度大的聚酰胺,优选在上述亚磷酸酯、叔胺和非活性溶剂之外,还添加氯化锂、氯化钙等的无机盐类。相对于使用的 1.0 摩尔芳香族二胺,其添加量通常为 0.1~2.0 摩尔,优选 0.2~1.0 摩尔。

对具有酚性羟基的聚酰胺的制造方法作更具体的说明。首先,在含有叔胺的有机溶剂中根据需要添加无机盐类,其后,添加具有酚性羟基的二羧酸,根据情况加入其他的芳香族二羧酸,进而相对于加入后的二羧酸成分 100 摩尔%,添加芳香族二胺为 50~200 摩尔%,接着在氮等的非活性气氛下一边加热搅拌一边滴落亚磷酸酯,使其反应,从而可以得到具有酚性羟基的聚酰胺。此后,根据情况,将末端羧酸或末端胺聚(丁二烯-丙烯腈)共聚物,直接或用有机溶剂稀释的溶液的状态下滴落,使其反应,从而可以得到橡胶改性的具有酚性羟基的聚酰胺。反应温度通常为 30~180°C,优选 80~130°C。反应时间通常为 30 分~24 小时,优选 1~10 小时。

反应结束后,将反应混合物投入水及甲醇等的非溶剂中,分离聚合物,

其后通过用再沉淀法等进行精制除去副生成物及无机盐类等，可以得到具有酚性羟基的聚酰胺。

以下，就本发明中使用的环氧树脂组合物进行说明。

本发明中使用的环氧树脂组合物，含有芳香族系环氧树脂、上述具有酚性羟基的聚酰胺和除该具有酚性羟基的聚酰胺以外的固化剂。

作为构成环氧树脂组合物的芳香族系环氧树脂，只要是1分子中具有2个或更多个环氧基的芳香族化合物，就没有特别的限制。具体而言，可以举出线型环氧树脂、含有亚二甲苯基骨架的酚醛线型环氧树脂、含有联苯基骨架的线型环氧树脂、双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、四甲基二酚型环氧树脂等。其中，优选含有联苯基骨架的线型环氧树脂。含有联苯基骨架的线型环氧树脂，可例举如日本化药社制的商品号NC-3000、NC-3000H等。

作为构成环氧树脂组合物的上述固化剂，可以举出由二氨基二苯基甲烷、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、二氨基二苯基砜、异佛尔酮二胺、二氰胺、亚麻酸的2聚体和亚乙基二胺合成的聚酰胺树脂，苯二甲酸酐、苯偏三酸酐、均苯四甲酸酐、马来酸酐、四氢苯二甲酸酐、甲基四氢苯二甲酸酐、甲基降冰片烯二酸酐、六氢苯二甲酸酐、甲基六氢苯二甲酸酐、酚性线型酚醛、三苯基甲烷及它们的改性物、咪唑、 BF_3 -胺络合物、胍衍生物等。不过，本发明并不限定于这些。

上述固化剂的使用量优选为，在具有酚性羟基的聚酰胺和固化剂的合计质量中具有酚性羟基的聚酰胺所占比例通常为20质量%或更高，优选30质量%或更高，且相对于芳香族系环氧树脂的环氧基1当量，聚酰胺中的活性氢和固化剂中的活性氢的总量为0.7~1.2当量。相对于环氧基1当量，活性氢的总量不足0.7当量或超过1.2当量时，都有可能固化不完全而得不到良好的固化物性。

在环氧树脂组合物中，可以并用上述具有酚性羟基的聚酰胺、芳香族系环氧树脂、固化剂，以及固化促进剂等。

作为固化促进剂的具体例子，可以举出2-甲基咪唑、2-乙基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑等的咪唑类，2-(二甲基氨基甲基)酚、1,8-二氮-双环(5,4,0)十一碳烯-7等的叔胺类、三苯基膦等的膦类、辛酸锡等的金属化合物等。相对于环氧树脂100质量份，可以根据需要使用固化促进剂0.1~5.0质量份。

对作为这些粘合层的环氧树脂组合物的调制方法进行更具体的说明。首先，将芳香族系环氧树脂、固化剂溶解在可以溶解和/或无凝集地分散环氧树脂组合物中的构成成分的溶剂例如N-甲基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、二甲基亚砷、环丁砷、四甲基尿素、γ-丁内酯、四氢呋喃、环己酮、环戊酮、二乙二醇二甲基醚、二乙二醇二乙基醚、三乙二醇二甲基醚、1,4-二噁烷、乙酸乙基溶纤剂、甲苯、二甲苯、二乙基苯、环己烷、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、苯乙酮等溶剂中，其后添加具有酚性羟基的聚酰胺使其溶解。进而，根据需要通过使用固化促进剂溶解和/或分散，从而可以得到含有环氧树脂组合物的清漆。从溶解性等角度，溶剂可以优选使用非质子性极性溶剂。这些溶剂可以单独或2种或更多种并用。

清漆调制时的温度，没有特别的限定，通常为0~70℃的范围，优选20~40℃的范围。在大于70℃的高温时，因溶剂易挥发而必需要注意浓度管理，此外，也会出现环氧树脂和具有酚性羟基的聚酰胺及固化剂的反应被促进的情况。另外，在低于0℃的低温时，因粘度上升大，清漆中的固形成分浓度受到限制。

在清漆中，除去溶剂的环氧树脂、具有酚性羟基的聚酰胺、固化剂等固形成分的浓度，没有特别的限定，通常总计为5~75质量%的范围，优选10~60质量%的范围，特别优选10~50%质量的范围。用于调制的时间没有特别的限制，在各组成成分可以均匀地溶解和/或可以分散的范围内任意地选择。

作为在本发明中使用的清漆的最优选的组成，可以举出含有二苯基骨

架的环氧树脂、橡胶改性的羟基间苯二甲酸一苯基醚系二胺共聚物（具有酚性羟基的聚酰胺）、固化剂及溶剂的组合。此时的组成比为，相对于含有二苯基骨架的环氧树脂 1 当量，聚酰胺中的活性氢及固化剂中的活性氢的总量优选为 0.75~1.25 当量。另外，在上述优选的组成中，固化剂和聚酰胺的使用比例为，在两者的合计质量中聚酰胺所占的比例优选为 70 质量%或更高，进一步优选 80~95 质量%的范围。另外，在上述优选的组成中，溶剂的使用量为，除去溶剂的固形成分浓度为 35~50 质量%的范围。

实施例

下面根据实施例对本发明作具体的说明。但本发明并不只限于这些实施例。在以下的实施例及比较例中，各种物性值的测定方法及原料介绍如下。

[1] 测定方法

(1) 粘合强度 (N/cm): 在基板上的绝缘层之间的粘合力是用坦锡伦试验机 (INTESCO 公司制、精密万能材料试验机 2020 型) 来测定。在测定时，将基板切断成幅宽 10mm、长 100mm 制作成试验片，使用两面涂布有粘着剂的两面粘着胶带，将试验片的一方的导体层面固定在铝板上。然后，以 180 度的方向 50mm/分 的速度牵拉在铝板上未固定的一侧的设有导体层的绝缘层，从另一方的绝缘层上剥离，求出粘合强度。

(2) 线膨胀系数 [CTE] (ppm) 及玻璃化温度 [T_g] (°C): 将制作的基板浸泡于氯化铁水溶液中，将导体层的铜箔用氯化铁水溶液进行全面的蚀刻，从基板上全部除去导体层。用热-力学分析装置 (TMA:TA INSTRUMENTS 公司制、TMA2940 型) 求出蚀刻后得到的绝缘层的线膨胀系数及玻璃化温度 T_g。

(3) 尺寸变化率 (%): 制作幅宽 10mm、长 200mm 的试验片，将该试验片浸泡于氯化铁水溶液中，将导体层的铜箔全面蚀刻，从基板上全部除去导体层。接着，由蚀刻前测定的试验片的尺寸，和蚀刻后及在蚀刻

后进一步进行 150℃×30 分的加热处理后的试验片的尺寸，求出尺寸变化率。试验片的尺寸测定是用数码读取显微镜（日本光器社制、NRM-D-2XZ 型）进行的。

（4）卷曲特性：制作纵 100mm、横 100mm 大小的试验片，将没有实施蚀刻处理的试验片、浸泡于氯化铁水溶液中对导体层的铜箔进行全面蚀刻而从基板上全部除去导体层的试验片、在上述的蚀刻处理后进行 150℃×30 分的加热处理的试验片分别放置于 23℃、60%RH 的环境中 24 小时后，测定曲率半径，评价如下。

- ◎：曲率半径为大于或等于 80mm
- ：曲率半径为大于或等于 50mm 而小于 80mm
- △：曲率半径为大于或等于 20mm 而小于 50mm
- ×：曲率半径为小于 20mm

（5）耐折强度：是反复的屈曲耐性的指标，按照 JIS C-5016 中所述的方法，对折曲面的耐折强度以曲率半径 0.8mm 进行测定，评价如下。

- ：反复次数大于或等于 400 次
- △：反复次数为 200~399 次
- ×：反复次数为 0~199 次

[2] 原料

在测定之前，进行形成了绝缘层的非热塑性聚酰胺前体溶液的合成，和用于形成粘合层的具有酚性羟基的聚酰胺及环氧树脂组合物的调制。在以下的说明中使用的用语如下。

（反应成分）

BPDA:3, 3', 4, 4'-联苯基四羧酸二酐

DAPE:4, 4'-二氨基二苯基醚

PDA:对亚苯基二胺

（溶剂）

DMAc:N,N-二甲基乙酰胺

NMP: N-甲基-2-吡咯烷酮

(1) 聚酰亚胺前体溶液 (A) 的合成

在氮气流下取 DAPE30.03g (0.15mol)、PDA91.92g (0.85mol)、DMAc2330g 及 NMP999g 放入三口烧瓶, 将该烧瓶放入冰水中, 搅拌内容物 30 分钟。接着, 加入 BPDA294.22g (1.00mol), 在 40℃ 的热水浴中搅拌 1 小时, 得到含有聚酰胺酸的均匀的溶液。将此称为聚酰亚胺前体 (A) 溶液。

(2) 聚酰亚胺前体溶液 (B) 的合成

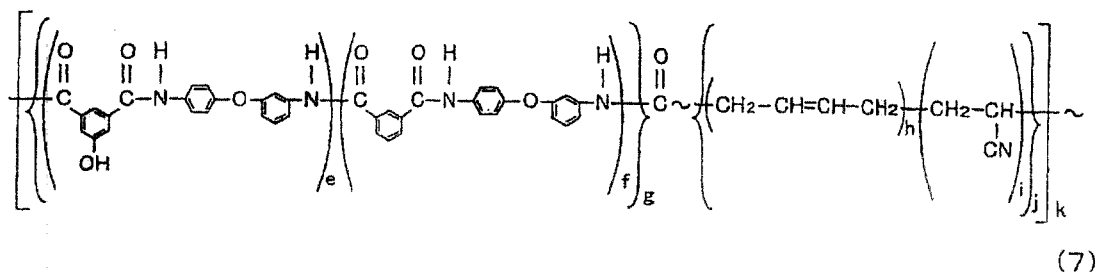
在氮气流下取 BPDA18.38g (62.5mmol) 放入三口烧瓶中, 加入 DMAc122.5g 溶解。在其中加入 PDA6.62g (61.2mmol) 和 NMP52.5g, 在室温下搅拌一夜。得到含有固形成分浓度 12.5 质量% 的聚酰胺酸的均匀的溶液。将此称为聚酰亚胺前体 (B) 溶液。

(3) 合成具有酚性羟基的聚酰胺

在带有温度计、环流冷却器、滴落漏斗、氮导入口、搅拌装置的 500ml 的反应器中, 装入 N-甲基-2-吡咯烷酮 224.3g 和吡啶 22.50g, 一边流动搅拌干燥氮气, 一边加入 5-羟基间苯二甲酸 2.325g (0.0128 摩尔)、间苯二甲酸 12.650g (0.0761 摩尔)、3, 4'-二氨基二苯基醚 20.130g (0.1005 摩尔) 和氯化锂 1.90g 后, 将反应器内缓慢加热至 95℃, 溶解固形成分。其后, 搅拌反应器内保持 95℃, 将亚磷酸三苯酯 48.75g 在 2 小时内滴落, 进一步使其反应 2 小时。然后, 将保持在 95℃ 的、在 N-甲基-2-吡咯烷酮 31.50g 中使 CTBN-1300×8 (宇部兴产社制) 31.50g (0.0088 摩尔) 溶解的溶液在 30 分钟内滴落, 进一步使其反应 2 小时。

反应终止后, 将反应溶液冷却至室温, 一边搅拌一边缓慢地加入蒸馏水 120g 后, 在 2000ml 容器中装入 1000g 蒸馏水, 一边进行激烈的搅拌, 一边加入前述溶液, 使生成物析出。滤过析出物后, 在 1000ml 的反应容器中装入甲醇 300g 和蒸馏水 200g, 一边搅拌, 一边缓慢加入上述析出物, 升温到 60℃ 后, 进行 2 小时搅拌洗净, 冷却到室温后, 进行过滤。然后进

一步在 1000ml 的反应容器内装入蒸馏水 500g，一边搅拌，一边缓慢加入上述过滤物，升温到 90℃后，进行 2 小时搅拌洗净，冷却到室温后进行过滤干燥得到下述式 (7) 表示的橡胶改性的具有酚性羟基的聚酰胺。



得到的橡胶改性的具有酚性羟基的聚酰胺的量为 62g、对数粘度为 0.47dl/g (二甲基乙酰胺溶液, 30℃), 式 (7) 中 e、f、g、h、i、j、k 为平均聚合度, e:f=1:6, 重量平均分子量为 40000。

(4) 调制环氧树脂组合物

在备有搅拌装置、冷却管的 2L 容器中，向含有甲基乙基酮 320 质量份和 N-甲基-2-吡咯烷酮 80 质量份而成的混合溶剂中，添加环氧树脂 NC-3000H (日本化药社制，环氧当量 289g/eq、软化温度 58℃、平均反复次数 2.5) 60 质量份、作为固化剂的酚芳香基树脂 (商品名仔络克 XLC-3L、三井化学社制、羟基当量 173g/eq) 28.5 质量份，在 30℃ 的温度条件下要 1 小时使其完全溶解。接着，由上述 (3) 得到的、被橡胶改性的具有酚性羟基的聚酰胺 210 质量份分 4 份，每 15 分钟添加一份，然后，进一步在 30℃ 的温度条件下通过 4 小时的搅拌使其溶解。接着，作为固化促进剂添加咪唑衍生物 (2PHZ-PW, 四国化成社制) 1.2 质量份，使其充分分散 1 小时，得到本发明使用的环氧树脂组合物。

实施例 1

将电解得到的厚度为 18 μm 的铜箔固定于金属架上，将上述聚酰亚胺前体溶液 (A) 用 Bar 涂布机涂布于该铜箔上，使热固化后的被膜的厚度为 7 μm，在 130℃ 条件下干燥 10 分钟。接着，从 100℃ 用 2 小时升温到 360℃ 后，在 360℃ 条件下热处理 2 小时，使聚酰亚胺前体热固化进行

亚酰胺化，得到积层有铜箔的聚酰亚胺膜。

接着，在积层有该铜箔的聚酰亚胺膜的膜面上，使用间隙为 $20\ \mu\text{m}$ 的涂布机来涂布如上述制作的含有环氧树脂组合物的清漆，在 100°C 条件下干燥 10 分钟，形成经 B 阶段化后的厚度为 $3\ \mu\text{m}$ 的含有环氧树脂组合物的粘合层。接着，将含有导体层/绝缘层/粘合层的 3 层结构的积层膜以粘合层之间相向的方式积层，使单位面积的压力为 2.9MPa 地进行加压，从室温用 30 分钟升温至 170°C ，进而在 170°C 条件下保持 1 小时，进行粘合固化。

得到的导体层/绝缘层/粘合层/绝缘层/导体层的 5 层结构的积层膜，其中导体层的厚度分别为 $18\ \mu\text{m}$ ，在两侧设置的绝缘层的整体厚度为 $14\ \mu\text{m}$ ，粘合层的厚度为 $6\ \mu\text{m}$ ，整体厚度为 $56\ \mu\text{m}$ 。

该柔性印刷线路板用基板的物性等示于表 1 中。

表 1

	绝缘层			PP基板 厚度 (μm)	绝缘层之间的 粘合强度 (N/cm)	CTE (ppm)	尺寸变化率(%)		卷曲特性			耐折性
	厚度 (μm)	整体厚度 (μm)	Tg ($^{\circ}\text{C}$)				蚀刻后	150 $^{\circ}\text{C}$ X 30分后	蚀刻前	一面蚀刻后	两面蚀刻后	
实施例1	7	14	368	56	8.8	23	0	0.02	◎	○	◎	○
实施例2	7	14	>400	56	7.0	18	+0.02	+0.03	◎	◎	◎	○
实施例3	14	28	>400	70	8.8	17	+0.04	+0.04	◎	◎	◎	○
实施例4	14	28	>400	78	7.8	23	0	+0.01	◎	○	◎	○
比较例1	14	28	370	66	0.98	18	+0.01	+0.01	◎	○	◎	○
比较例2	7	14	365	64	7.8	30	-0.08	-0.06	◎	×	◎	×
比较例3	7	14	>400	64	7.8	26	-0.05	-0.04	◎	△	◎	△

CTE: 线膨胀系数
PP基板: 柔性印刷线路板用基板

实施例

比较例

CTE: 线膨胀系数

FP 基板: 柔性印刷电路板用基板

实施例 2

代替实施例 1 中使用的聚酰亚胺前体溶液 (A) 而使用聚酰亚胺前体溶液 (B)。然后其他的与实施例 1 同样地进行, 得到厚度为 $56\ \mu\text{m}$ 的柔性印刷电路板用基板。

得到的柔性印刷电路板用基板的物性等示于表 1 中。

实施例 (3)

代替实施例 1 中使用的聚酰亚胺前体溶液 (A) 而使用聚酰亚胺前体溶液 (B), 将 3 层结构的积层膜的绝缘层的厚度设为 $14\ \mu\text{m}$ 。然后其他的与实施例 1 同样地进行, 得到厚度为 $70\ \mu\text{m}$ 的柔性印刷电路板用基板。

得到的柔性印刷电路板用基板的物性等示于表 1 中。

实施例 4

代替实施例 1 中使用的聚酰亚胺前体溶液 (A) 而使用聚酰亚胺前体溶液 (B), 将 3 层结构的积层膜的绝缘层的厚度设为 $14\ \mu\text{m}$, 粘合层的厚度设为 $7\ \mu\text{m}$ 。然后其他的与实施例 1 同样地进行, 得到厚度为 $78\ \mu\text{m}$ 的柔性印刷电路板用基板。

得到的柔性印刷电路板用基板的物性等示于表 1 中。

实施例 1~4 都是将一面设置有导体层的绝缘层的膜面之间以特定的粘合层来一体化, 而且绝缘层的厚度在本发明的范围, 因而绝缘层之间的粘合强度是优异的。另外, CTE 及尺寸变化率小而尺寸稳定性优异, 可以得到卷曲特性及耐折性优异的柔性印刷电路板用基板。

比较例 1

将 3 层结构的积层膜的绝缘层的厚度设为 $14\ \mu\text{m}$, 并且将粘合层的厚度设为 $1\ \mu\text{m}$ 。然后分别与实施例 1 同样地进行, 得到厚度为 $66\ \mu\text{m}$ 的柔

性印刷电路板用基板。

得到的柔性印刷电路板用基板的物性等示于表 1 中。

比较例 2

将 3 层结构的积层膜的粘合层的厚度设为 $7\mu\text{m}$ 。然后除此之外与实施例 1 同样地进行，得到厚度为 $64\mu\text{m}$ 的柔性印刷电路板用基板。

得到的柔性印刷电路板用基板的物性等示于表 1 中。

比较例 3

代替实施例 1 中使用的聚酰亚胺前体溶液 (A) 而使用聚酰亚胺前体溶液 (B)，将 3 层结构的积层膜的粘合层的厚度设为 $7\mu\text{m}$ 。然后其他的与实施例 1 同样地进行，得到厚度为 $64\mu\text{m}$ 的柔性印刷电路板用基板。

得到的柔性印刷电路板用基板的物性等示于表 1 中。

比较例 1 由于相对于粘合层的绝缘层的厚度的比率过高，因而绝缘层之间的粘合强度变低，不能得到本发明的绝缘层之间的粘合强度。

比较例 2, 3 由于相对于粘合层的绝缘层的厚度的比率过低，因而成为尺寸稳定性、卷曲特性、耐折性差的物质。