



(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 I491652 B

(45) 公告日：中華民國 104 (2015) 年 07 月 11 日

(21) 申請案號：102117508

(22) 申請日：中華民國 102 (2013) 年 05 月 17 日

(51) Int. Cl. : C08J5/18 (2006.01)

C08G73/10 (2006.01)

C08L79/08 (2006.01)

B32B15/088 (2006.01)

(71) 申請人：聯茂電子股份有限公司 (中華民國) ITEQ CORPORATION (TW)

桃園市平鎮區工業一路 22 號

(72) 發明人：郭昭輝 KUO, CHAO HUI (TW)；黃明鴻 HUANG, MING HUNG (TW)；李博燾

LEE, PO HSUN (TW)；王順程 WANG, SHUN CHENG (TW)

(74) 代理人：謝佩玲；王耀華

(56) 參考文獻：

JP 2001-316620A

JP 2005-68408A

審查人員：謝錦淇

申請專利範圍項數：14 項 圖式數：7 共 25 頁

(54) 名稱

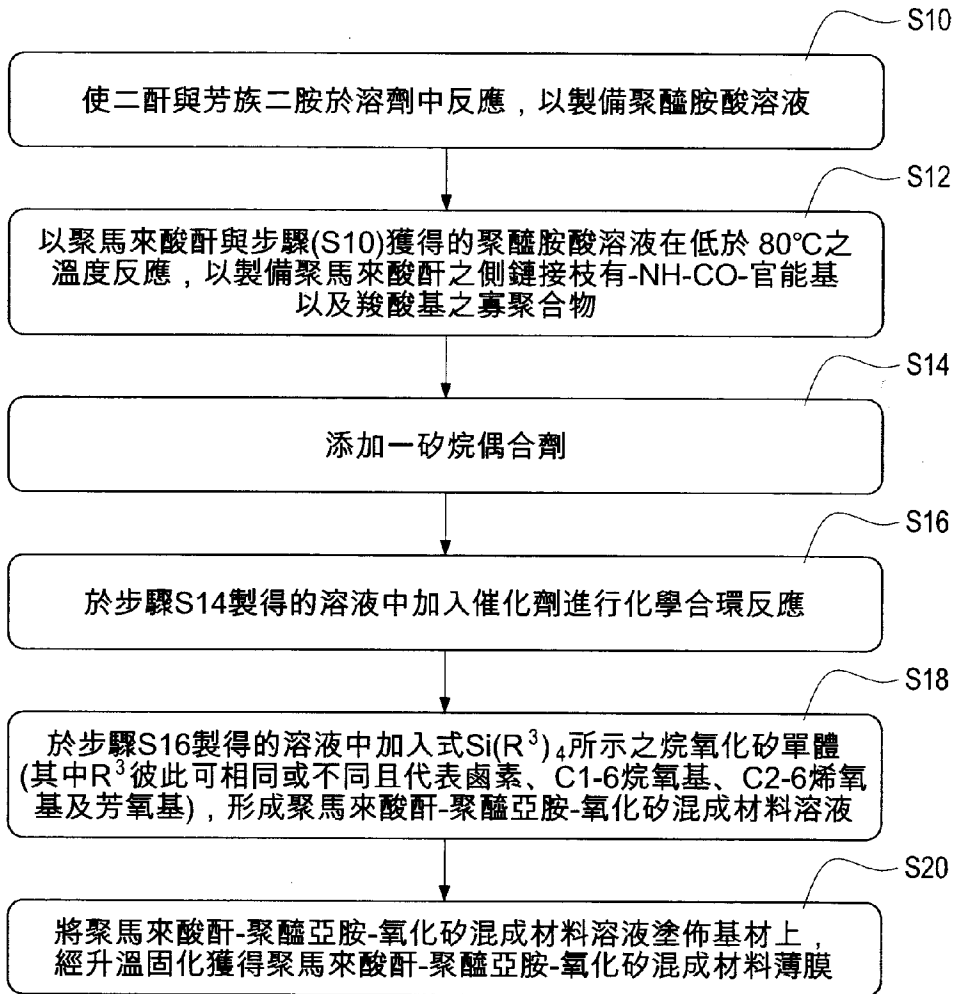
有機-無機混成材料薄膜及其製造方法

ORGANIC-INORGANIC HYBRID MATERIAL FILM AND METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME

(57) 摘要

一種聚馬來酸酐-聚醯亞胺-氧化矽有機-無機混成材料薄膜的製造方法，該製造方法主要包括藉由溶膠凝膠法製備聚馬來酸酐-聚醯亞胺-氧化矽有機無機混成材料，其中聚馬來酸酐-聚醯亞胺部份藉由導入一矽烷偶合劑，使聚馬來酸酐-聚醯亞胺高分子帶有矽烷之結構，再與氧化矽進行混成，以得到聚馬來酸酐-聚醯亞胺-氧化矽有機無機混成材料薄膜。本發明亦提供一種聚馬來酸酐-聚醯亞胺-氧化矽有機-無機混成材料薄膜。

The invention provides a method for manufacturing an organic-inorganic hybrid material film. The method mainly comprises hybridization of polymaleic anhydride-polyimide and silica by sol-gel route and by using a silane coupling agent to produce a structure of polymaleic anhydride-polyimide having silane, then casting and curing to form a material film. Also, the invention provides a polymaleic anhydride-polyimide-silica organic-inorganic hybrid material film.



第一圖

專利案號: 102117508



發明摘要

申請日: 102. 5. 17

IPC分類:

C08J 5/18 (2006.01)

C08G 73/10 (2006.01)

C08L 79/08 (2006.01)

B32B 15/088 (2006.01)

公告本

【發明摘要】

【中文發明名稱】 有機-無機混成材料薄膜及其製造方法

【英文發明名稱】 Organic-inorganic hybrid material film and method for manufacturing the same

【中文】

一種聚馬來酸酐-聚醯亞胺-氧化矽有機-無機混成材料薄膜的製造方法，該製造方法主要包括藉由溶膠凝膠法製備聚馬來酸酐-聚醯亞胺-氧化矽有機無機混成材料，其中聚馬來酸酐-聚醯亞胺部份藉由導入一矽烷偶合劑，使聚馬來酸酐-聚醯亞胺高分子帶有矽烷之結構，再與氧化矽進行混成，以得到聚馬來酸酐-聚醯亞胺-氧化矽有機無機混成材料薄膜。本發明亦提供一種聚馬來酸酐-聚醯亞胺-氧化矽有機-無機混成材料薄膜。

【英文】

The invention provides a method for manufacturing an organic-inorganic hybrid material film. The method mainly comprises hybridization of polymaleic anhydride-polyimide and silica by sol-gel route and by using a silane coupling agent to produce a structure of polymaleic anhydride-polyimide having silane, then casting and curing to form a material film. Also, the invention provides a polymaleic anhydride-polyimide-silica organic-inorganic hybrid material film.

【指定代表圖】 第一圖

【代表圖之符號簡單說明】

S10~S20步驟

【特徵化學式】

無

發明專利說明書

【發明說明書】

【中文發明名稱】 有機-無機混成材料薄膜及其製造方法

【英文發明名稱】 Organic-inorganic hybrid material film and method
for manufacturing the same

【技術領域】

【0001】 本發明係與有機-無機混成材料薄膜的製造方法有關，特別有關於一種聚馬來酸酐-聚醯亞胺-氧化矽混成材料薄膜的製造方法。

【先前技術】

【0002】 複合材料同時兼具有機聚合物和無機化合物的特性，可以結合各種材料的優點，而擁有優良性質。例如，高分子具有易加工、強韌、具彈性、抗腐蝕、絕緣以及便宜等優點，但其耐熱性質與機械強度較差；而陶瓷材料則具有堅硬、低活性、絕佳的耐熱性與機械強度優點，但重量較重且易碎。如果能夠結合各種材料的優點而彌補其缺點就能夠得到擁有優秀性質的嶄新材料。已知一些工業上廣泛使用的混合物，由以下的有機聚合物例如聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、尼龍、聚酯類或聚醯亞胺；及無機化合物，例如碳酸鈣、黏土及氧化矽組成。然而，已知各種發展中的包含具有互相結合且構成複合結構的有機聚合物基團及無機氧化物基團的有機-無機混成物的混成材料，展現比上述傳統的複合材料佳的特性。

【0003】 此有機-無機聚合物混成物中的有機聚合物，例如聚醯亞胺具有優良的耐熱性、機械物性和耐藥品性等性能，因此，廣泛被使用

於航空宇宙領域、電子材料領域等。目前普遍被使用者大多為芳香族聚醯亞胺。大部分的芳香族聚醯亞胺係不溶於溶劑且為非熱塑性，較難以加工。聚醯亞胺的前驅物為聚醯胺酸，其係溶劑可溶的，故採取以聚醯胺酸溶液成為所欲的形狀，然後使其醯亞胺化的方法。

【0004】 然而，醯亞胺化反應係伴隨著水的脫離、蒸發，而且在熱醯亞胺化時的反應溫度亦達到300°C以上，此溫度係遠超過水的沸點，於厚膜狀成形品成形時，容易發生鼓起等與表面性有關的不良情況。因此，成形時之操作條件例如溫度設定等難以適當選擇。省略該醯亞胺化反應的聚醯胺酸之製品，係無法具有聚醯亞胺特有的耐熱性。又，聚醯胺酸溶液在水存在下容易水解，故其保存方法係有困難的。

【0005】 聚醯亞胺對於應用在電子領域有用的，其可被使用於當作在半導體裝置上的絕緣膜或保護塗膜。尤其，全芳香族聚醯亞胺由於其優異的耐熱性、機械特性、電特性，對於可撓性電路基板或積體電路等的高密度化、多機能化等的貢獻大。

【0006】 於是，當形成微細電路的層間絕緣膜或保護塗膜時，以往係使用聚醯亞胺前驅體溶液。如此的聚醯亞胺前驅體溶液，已知有使二胺化合物與四羧酸二酐反應而獲得之聚醯胺酸(PAA)溶液，或含有聚醯胺酸酯、聚醯胺酸三甲基矽酯、聚醯胺酸雙(二乙基醯胺)等之各種溶液。該等聚醯亞胺前驅體溶液，均為高聚合度之聚合物溶液，當從聚合物溶液獲得聚醯亞胺塗膜時，一般係藉由將該聚合物溶液塗覆於銅、玻璃等基材上並且加熱，而實施溶劑之除

去及醯亞胺化，獲得聚醯亞胺塗膜。

【0007】 但是，塗覆高聚合度之聚合物溶液時，由於其聚合度高，爲了使溶液成爲可塗佈之黏度，會有必需降低溶質濃度的問題。又，若爲了提高生產性而提高溶質濃度，則溶液之黏度會增高，則會有無法塗佈的問題。此外，若溶質濃度高且爲了使其具有可塗佈之黏度而使聚合物低分子量化，則會有無法獲得機械性、耐熱性優異之塗膜的問題。再者，聚合物溶液極難以在維持其聚合度的狀態下長期保存。

【發明內容】

【0008】 本發明之一目的，在於提供一種聚馬來酸酐-聚醯亞胺-氧化矽有機-無機混成材料薄膜，其聚馬來酸酐聚醯亞胺部分，主鏈爲聚馬來酸酐，側鏈則以接枝之方式使其末端具有可交聯之反應性官能基，其中側鏈含有短鏈段的聚亞醯胺之結構，側鏈短可降低聚合度，避免聚合物溶液過黏，不易塗佈成膜的問題。

【0009】 本發明之另一目的，在於提供一種聚馬來酸酐-聚醯亞胺-氧化矽有機-無機混成材料薄膜的製造方法，藉由使用化學環化法，可避免使用熱環化法之厚膜狀成形品表面容易發生鼓起的現象。

【0010】 本發明之又一目的，在於提供一種膠片，具有優異的耐熱性、機械特性，且可應用於銅箔基板和電路板之絕緣層材料。

【0011】 本發明之再一目的，在於提供一種銅箔基板，具有優異的耐熱性、機械特性，與電子元件接合後於高溫、高濕度等嚴苛環境下操作而不會影響其品質。

【0012】 爲了達成上述之目的，本發明係爲一種聚馬來酸酐-聚醯亞胺-氧化矽有機-無機混成材料薄膜，以聚馬來酸酐爲主鏈，側鏈則接枝有聚醯亞胺及氧化矽基團。該有機-無機混成材料可由第二圖中結構式(9)和(10)或第三圖中結構式(19)和(20)表示。

【0013】 本發明係爲一種聚馬來酸酐-聚醯亞胺-氧化矽有機-無機混成材料薄膜的製造方法，包含以下步驟：(a)使二酐與芳族二胺於一溶劑中反應，以製備聚醯胺酸溶液；(b)以聚馬來酸酐與步驟(a)獲得的聚醯胺酸溶液在低於 80°C 之溫度反應，以製備聚馬來酸酐之側鏈接枝有-NH-CO-官能基以及羧酸基之寡聚合物；(c)添加一矽烷偶合劑；(d)於步驟(c)製得的溶液中加入催化劑進行化學合環反應；(e)於步驟(d)製得的溶液中加入式 $\text{Si}(\text{R}^3)_4$ 所示之烷氧化矽單體(其中 R^3 彼此可相同或不同且代表鹵素、 C_{1-6} 烷氧基、 C_{2-6} 烯氧基及芳氧基)，在水與酸催化劑或鹼催化劑存在下，於15°C至100°C之溫度範圍內，進行水解及縮合反應，因而 $\text{Si}(\text{R}^3)_4$ 中之矽烷醇基與進行水解縮合反應後的該矽烷偶合劑產生共價鍵結而形成聚馬來酸酐-聚醯亞胺-氧化矽混成材料溶液；(f)將聚馬來酸酐-聚醯亞胺-氧化矽混成材料溶液塗佈於一基材上，經升溫固化獲得聚馬來酸酐-聚醯亞胺-氧化矽混成材料薄膜。

【0014】 本發明提供一種膠片，係一玻璃布含浸於前述之聚馬來酸酐-聚醯亞胺-氧化矽混成材料薄膜而成。

【0015】 本發明提供一種銅箔基板，係由至少一銅箔與前述之膠片壓合而成。

【圖式簡單說明】

- 【0016】 第一圖係本發明之一實施例的聚馬來酸酐-聚醯亞胺-氧化矽有機-無機混成材料薄膜的製造方法的流程圖。
- 【0017】 第二圖係本發明之一實施例的聚馬來酸酐-聚醯亞胺-氧化矽有機-無機混成材料薄膜的製造方法的流程圖，其中使用之矽烷偶合劑係為式 $\text{H}_2\text{N}-\text{R}^1-\text{Si}(\text{R}^2)_3$ 所示之胺基偶合劑。
- 【0018】 第三圖係本發明之另一實施例的聚馬來酸酐-聚醯亞胺-氧化矽有機-無機混成材料薄膜的製造方法的流程圖，其中使用之矽烷偶合劑係為式 $\text{OCN}-\text{R}^1-\text{Si}(\text{R}^2)_3$ 所示之異氰酸偶合劑。
- 【0019】 第四圖係本發明聚馬來酸酐-聚醯亞胺-氧化矽混成材料之IR光譜圖。
- 【0020】 第五圖係第四圖之分析結果。
- 【0021】 第六圖係本發明聚馬來酸酐-聚醯亞胺-氧化矽有機-無機混成材料的玻璃轉化溫度之量測。
- 【0022】 第七圖係本發明聚馬來酸酐-聚醯亞胺-氧化矽有機-無機混成材料的5wt%熱重損失溫度之量測。

【實施方式】

- 【0023】 請參考第一圖，第一圖係本發明之一實施例的聚馬來酸酐-聚醯亞胺-氧化矽有機-無機混成材料薄膜的製造方法的流程圖。如第一圖所示，聚馬來酸酐-聚醯亞胺-氧化矽有機-無機混成材料薄膜的製造方法包含以下步驟：使二酐與芳族二胺於一溶劑中反應，以製備聚醯胺酸溶液(S10)；以聚馬來酸酐與步驟(S10)獲得的聚醯胺酸溶液在低於80°C之溫度反應，以製備聚馬來酸酐之側鏈

接枝有-NH-CO-官能基以及羧酸基之寡聚合物(S12)；添加一矽烷偶合劑(S14)；於步驟(S14)製得的溶液中加入催化劑進行化學循環反應(S16)；於步驟(S16)製得的溶液中加入式 $\text{Si}(\text{R}^3)_4$ 所示之烷氧化矽單體(其中 R^3 彼此可相同或不同且代表鹵素、 C_{1-6} 烷氧基、 C_{2-6} 烯氧基及芳氧基)，在水與酸催化劑或鹼催化劑存在下，於 15°C 至 100°C 之溫度範圍內，進行水解及縮合反應，因而 $\text{Si}(\text{R}^3)_4$ 中之矽烷醇基與進行水解縮合反應後的該矽烷偶合劑產生共價鍵結而形成聚馬來酸酐-聚醯亞胺-氧化矽混成材料溶液(S18)；將聚馬來酸酐-聚醯亞胺-氧化矽混成材料溶液塗佈於一基材上，經升溫固化獲得聚馬來酸酐-聚醯亞胺-氧化矽混成材料薄膜(S20)。

【0024】 於步驟S10中製備聚醯胺酸之二酐實例，例如但不限於以下化合物，馬來酸酐、經取代之馬來酸酐、四氫鄰苯二甲酸酐、經取代之四氫鄰苯二甲酸酐、甲撐鄰苯二甲酸酐、經取代之甲撐鄰苯二甲酸酐等、芳族雙酐例如苯均四酸二酐(PMDA)、4,4-二酞酸二酐(BPDA)、4,4-六氟亞異丙基二酞酸二酐(6FDA)、1-(三氟甲基)-2,3,5,6-苯四羧酸二酐(P3FDA)、1,4-雙(三氟甲基)-2,3,5,6-苯四羧酸二酐(P6GDA)、1-(3',4'-二羧基苯基)-1,3,3-三甲基茛滿-5,6-二羧酸二酐、1-(3',4'-二羧基苯基)-1,3,3-三甲基茛滿-6,7-二羧酸二酐、1-(3',4'-二羧基苯基)-3-甲基茛滿-5,6-二羧酸二酐、1-(3',4'-二羧基苯基)-3-甲基茛滿-6,7-二羧酸二酐、2,3,9,10-二萘嵌苯四羧酸二酐、1,4,5,8-萘四羧酸二酐、2,6-二氯萘-1,4,5,8-四羧酸二酐、2,7-二氯萘-1,4,5,8-四羧酸二酐、2,3,6,7-四氯萘-2,4,5,8-四羧酸二酐、菲-1,8,9,10-四

羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐、1,2',3,3'-二苯甲酮四羧酸二酐、3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐、2,2',3,3'-聯苯四羧酸二酐、4,4'-亞異丙基二酞酸二酐、3,3'-亞異丙基二酞酸二酐、4,4'-氧基二酞酸二酐、4,4'-磺醯基二酞酸二酐、3,3'-氧基二酞酸二酐、4,4'-亞甲基二酞酸二酐、4,4'-硫基二酞酸二酐、4,4'-亞乙基二酞酸二酐、2,3,6,7-萘四羧酸二酐、1,2,4,5-萘四羧酸二酐、1,2,5,6-萘四羧酸二酐、苯-1,2,3,4-四羧酸二酐、吡嗪-2,3,5,6-四羧酸二酐等，其中較好為苯均四酸二酐(PMDA)、4,4'-二酞酸二酐(BPDA)、4,4'-六氟亞異丙基二酞酸二酐(6FDA)、1-(三氟甲基)-2,3,5,6-苯四羧酸二酐(P3FDA)、1,4-雙(三氟甲基)-2,3,5,6-苯四羧酸二酐(P6GDA)。

【0025】 步驟S10中製備聚醯胺酸之芳族二胺實例包含(但不限於)例如4,4'-氧基二苯胺(ODA)、5-胺基-1-(4'-胺基苯基)-1,3,3-三甲基茛滿、6-胺基-1-(4'-胺基苯基)-1,3,3-三甲基茛滿、4,4'-亞甲基雙(鄰-氯苯胺)、3,3'-二氯二苯胺、3,3'-磺醯基二苯胺、4,4'-二胺基二苯甲酮、1,5-二胺基萘、雙(4-胺基苯基)二乙基矽烷、雙(4-胺基苯基)二苯基矽烷、雙(4-胺基苯基)乙基磷氧化物、N-(雙(4-胺基苯基))-N-甲基胺、N-(雙(4-胺基苯基))-N-苯基胺、4,4'-亞甲基雙(2-甲基苯胺)、4,4'-亞甲基雙(2-甲氧基苯胺)、5,5'-亞甲基雙(2-胺基苯酚)、4,4'-亞甲基雙(2-甲基苯胺)、4,4'-氧基雙(2-甲氧基苯胺)、4,4'-氧基雙(2-氯苯胺)、2,2'-雙(4-胺基苯酚)、5,5'-氧基雙(2-胺基苯酚)、4,4'-硫基

雙(2-甲基苯胺)、4,4'-硫基雙(2-甲氧基苯胺)、4,4'-硫基雙(2-氯苯胺)、4,4'-磺醯基雙(2-甲基苯胺)、4,4'-磺醯基雙(2-乙氧基苯胺)、4,4'-磺醯基雙(2-氯苯胺)、5,5'-磺醯基雙(2-胺基苯酚)、3,3'-二甲基-4,4'-二胺基二苯甲酮、3,3'-二甲氧基-4,4'-二胺基二苯甲酮、3,3'-二氯-4,4'-二胺基二苯甲酮、4,4'-二胺基聯苯、間-苯二胺、對-苯二胺、4,4'-亞甲基二苯胺、4,4'-硫基二苯胺、4,4'-磺醯基二苯胺、4,4'-亞異丙基二苯胺、3,3'-二甲基聯苯胺、3,3'-二甲氧基聯苯胺、3,3'-二羧基聯苯胺、2,4-甲苯基二胺、2,5-甲苯基二胺、2,6-甲苯基二胺、間-二甲苯基二胺、2,4-二胺基-5-氯甲苯、2,4-二胺基-6-氯甲苯等。較好為4,4'-氧基二苯胺(ODA)。

【0026】 於步驟S10中所使用的溶劑例如N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、二乙二醇單甲醚；就混合溶劑而言，較佳使用例如N-甲基吡咯烷酮與二乙二醇單甲醚、N-甲基吡咯烷酮與甲醇、N-甲基吡咯烷酮與2-甲氧基乙醇等組合。

【0027】 於步驟S12所使用之聚馬來酸酐為一種高分子，主鏈上含有馬來酸酐之結構。

【0028】 於步驟S14所使用之矽烷偶合劑可為式 $H_2N-R^1-Si(R^2)_3$ 所示之胺基偶合劑(其中 R^1 代表 C_{1-6} 伸烷基、伸芳基， R^2 彼此可相同或不同且代表 C_{1-6} 烷氧基)，使其中之胺基與步驟(b)製得之聚馬來酸酐之酸酐基反應，得到胺基偶合劑接枝之聚醯胺酸，其中胺基偶合劑之莫耳數小於芳族二胺之莫耳數。分子式 $H_2N-R^1-Si(R^2)_3$ 所示之胺基偶合劑係選自下列所組成之組群：3-胺基丙基三甲氧基矽烷

(APrTMOS)、3-胺基丙基三乙氧基矽烷(APrTEOS)、3-胺基苯基三甲氧基矽烷(APTMOS)、3-胺基苯基三乙氧基矽烷(APTEOS)及其組合。

【0029】 或者，步驟S14之矽烷偶合劑可為式 $\text{OCN-R}^1\text{-Si(R}^2\text{)}_3$ 所示之異氰酸偶合劑(其中 R^1 代表 C_{1-6} 伸烷基、伸芳基， R^2 彼此可相同或不同且代表 C_{1-6} 烷氧基)，使其中之異氰酸基與步驟(b)製得之聚馬來酸酐側鏈上芳族二胺之氫氧基反應。

【0030】 步驟S16所使用之催化劑可為吡啶與3-甲基吡啶(beta-picoline)。催化劑亦可使用具有與該吡啶約略相同之活性的三級胺以及貝他甲基吡啶。這些三級胺包括2-甲基吡啶(alpha picoline)；3,4-二甲吡啶；3,5-二甲吡啶；4-甲基吡啶；4-異丙基吡啶；N,N-二甲基苄基胺；異喹啉；4-苄基吡啶、N,N-二甲基十二胺、三乙基胺與類似者。另外，步驟(d)可加入脫水劑，例如乙酐、丙酸酐、丁酸酐、戊酸酐與其混合物；芳族單羧酸之酐；脂族酐與芳族酐之混合物；碳二亞胺；以及脂族烯酮。催化劑及脫水劑用量通常類似於酐脫水材料之莫耳數，可使用更低或更高的量，此係取決於所欲之轉化率與所用之催化劑，其常在相對於該聚醯胺酸中之醯胺酸(amide acid)基團以莫耳過量使用，每當量聚醯胺酸通常為約1.2至2.4莫耳。

【0031】 步驟S18中的式 $\text{Si(R}^3\text{)}_4$ 所示之烷氧化矽單體係選自下列所組成之組群：四甲氧基矽烷、四乙氧基矽烷、四丙氧基矽烷及其組合。

【0032】 另外，於步驟S18之後可再加入式 $\text{R}^4\text{Si(R}^5\text{)}_3$ 所示之分子間作用力

偶合劑單體(其中 R^4 為末端帶有環氧基之基， R^5 彼此可相同或不同且代表鹵素、 C_{1-6} 烷氧基、 C_{2-6} 烯氧基及芳氧基)進行水解縮合反應後並與氧化矽部份產生共價鍵結。式 $R^4Si(R^5)_3$ 所示之分子間作用力偶合劑單體可選自下列所組成之組群： γ -縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷(GTMOS)、 γ -縮水甘油氧基丙基三乙氧基矽烷(GTEOS)及其組合。

【0033】 第二圖係本發明之一實施例的聚馬來酸酐-聚醯亞胺-氧化矽有機-無機混成材料薄膜的製造方法的流程圖，其中使用之矽烷偶合劑係為式 $H_2N-R^1-Si(R^2)_3$ 所示之胺基偶合劑。如第二圖所示，首先將結構式(1)所示之芳族二胺與結構式(2)所示之二酐在溶劑中反應產生結構式(3)及(4)所示之聚醯胺酸，其中結構式(1)中的X表示選自C、O及苯環所組成之族群所構成的結構；Y為H或 CF_3 。接著，加入聚馬來酸酐及與結構式(3)及(4)所示之聚醯胺酸溶液在低於 $80^\circ C$ 之溫度反應，以製備聚馬來酸酐之側鏈接枝有-NH-CO-官能基以及羧酸基之寡聚合物，再加入式 $H_2N-R^1-Si(R^2)_3$ 所示之胺基偶合劑(其中 R^1 代表 C_{1-6} 伸烷基、伸芳基， R^2 彼此可相同或不同且代表 C_{1-6} 烷氧基)，使其中之胺基與聚馬來酸酐之酸酐基反應，得到如結構式(5)所示之胺基偶合劑接枝之聚醯胺酸及結構式(6)所示之聚醯胺酸。接著，加入催化劑進行化學合環反應，得到如結構式(7)所示之胺基偶合劑接枝之聚醯亞胺及結構式(8)所示之聚醯亞胺。然後，加入四乙氧基矽烷(TEOS)，在水與酸催化劑或鹼催化劑存在下，於 $15^\circ C$ 至 $100^\circ C$ 之溫度範圍內，進行水解及縮合反應，因而TEOS中的矽烷醇基與進行水解縮合反

應後的胺基偶合劑產生共價鍵結而形成如結構式(9)所示之聚馬來酸酐-聚醯亞胺-氧化矽混成材料與結構式(10)所示之聚醯亞胺。由於聚馬來酸酐的側鏈上含有可熱交聯之反應性官能基，所以無法採用一般直接加熱至約300°C將聚亞醯胺酸合環成爲聚亞醯胺。因此，本發明使用化學合環法，選擇適當的鹼作爲觸媒及選擇性地加入脫水劑，在100°C反應約4小時，即可形成如結構式(7)所示之胺基偶合劑接枝之聚醯亞胺及結構式(8)所示之聚醯亞胺。

【0034】 第三圖係本發明之另一實施例的聚馬來酸酐-聚醯亞胺-氧化矽有機-無機混成材料薄膜的製造方法的流程圖，其中使用之矽烷偶合劑係爲式 $\text{OCN-R}^1\text{-Si(R}^2\text{)}_3$ 所示之異氰酸偶合劑。如第三圖所示，首先將結構式(11)所示之芳族二胺與結構式(12)所示之二酐在溶劑中反應產生結構式(13)及(14)所示之聚醯胺酸，其中結構式(11)中的X表示選自C、O及苯環所組成之族群所構成的結構；Y爲H或 CF_3 。接著，加入聚馬來酸酐及與結構式(13)及(14)所示之聚醯胺酸溶液在低於80°C之溫度反應，以製備聚馬來酸酐之側鏈接枝有-NH-CO-官能基以及羧酸基之寡聚合物，再加入式 $\text{OCN-R}^1\text{-Si(R}^2\text{)}_3$ 所示之異氰酸偶合劑(其中 R^1 代表 C_{1-6} 伸烷基、伸芳基， R^2 彼此可相同或不同且代表 C_{1-6} 烷氧基)，使其中之異氰酸基與聚馬來酸酐側鏈上芳族二胺之氫氧基反應，得到如結構式(15)所示具有異氰酸偶合劑鍵結之聚醯胺酸及結構式(16)所示之聚醯胺酸。接著，加入催化劑進行化學合環反應，得到如結構式(17)所示具有異氰酸偶合劑鍵結之聚醯亞胺及結構式(18)所示之

聚醯亞胺。然後，加入四乙氧基矽烷(TEOS)，在水與酸催化劑或鹼催化劑存在下，於15°C至100°C之溫度範圍內，進行水解及縮合反應，因而TEOS中的矽烷醇基與進行水解縮合反應後的異氰酸偶合劑產生共價鍵結而形成如結構式(19)所示之聚馬來酸酐-聚醯亞胺-氧化矽混成材料與結構式(20)所示之聚醯亞胺。由於聚馬來酸酐的側鏈上含有可熱交聯之反應性官能基，所以無法採用一般直接加熱至約300°C將聚亞醯胺酸合環成爲聚亞醯胺。因此，本發明使用化學合環法，選擇適當的鹼作爲觸媒及選擇性地加入脫水劑，在100°C反應約4小時，即可形成如結構式(17)所示具有異氰酸偶合劑鍵結之聚醯亞胺及結構式(18)所示之聚醯亞胺。

【0035】 (實施例)

【0036】 本發明將以下列實施例進一步加以說明，惟該實施例僅用以說明而不限制本發明之範圍。首先，取1.602克(8毫莫耳)之4,4'-氧基二苯胺(ODA)溶於二甲基乙醯胺(DMAc)中，溶解後緩慢加入4.443克(10毫莫耳)之4,4'-六氟亞異丙基二酞酸二酐(6FDA)，通入氮氣並予以激烈攪拌，於室溫下反應24小時，得到澄清黏滯之聚醯胺酸(PAA)溶液。此時加入20毫莫耳的醋酸酐(acetic anhydride)及20毫莫耳的吡啶(pyridine)升溫到100°C，維持4小時，進行化學合環。所得溶液回到室溫後，加入886毫克(4毫莫耳)的3-異氰酸三乙氧基矽烷，於室溫下攪拌反應4小時，使其接上聚醯亞胺末端，隨後加入1.250克的四甲氧基矽烷(TMOS)，攪拌30分鐘後加入30毫克的去離子水使其於室溫下反應24小時後，得到聚馬來酸酐-聚醯亞胺-氧化矽混成材料溶液。

【0037】 對所得的聚馬來酸酐-聚醯亞胺-氧化矽混成材料進行特性量測，聚馬來酸酐-聚醯亞胺-氧化矽混成材料之IR光譜圖及其分析結果：T_g約為150°C，以及5wt%熱重損失溫度約為288°C，如第四圖至第七圖所示。第四圖係本發明聚馬來酸酐-聚醯亞胺-氧化矽混成材料之IR光譜圖。波數1538cm⁻¹及1650cm⁻¹為聚醯胺酸（PAA）結構中N-H彎曲（N-H bending）和C=O伸展（C=O stretching）吸收峰。在PAA環化後形成聚醯亞胺（PI）結構後，以上兩個吸收峰消失，而新的吸收峰形成，其中波數1380cm⁻¹為PI結構中三級胺的吸收峰，波數730cm⁻¹和1770cm⁻¹為PI結構中C=O的吸收峰。

【0038】 另外，本發明提供一種膠片，係一玻璃布含浸於前述之聚馬來酸酐-聚醯亞胺-氧化矽混成材料薄膜而成。此膠片具有優異的耐熱性、機械特性，且可應用於銅箔基板和電路板之絕緣層材料。

【0039】 本發明提供一種銅箔基板，係由一銅箔與前述之膠片壓合而成。此銅箔基板具有優異的耐熱性、機械特性，與電子元件接合後於高溫、高濕度等嚴苛環境下操作而不會影響其品質。

【0040】 以上所述僅為本發明之較佳實施例，非用以限定本發明之專利範圍，其他運用本發明之專利精神之等效變化，均應俱屬本發明之專利範圍。

【符號說明】

【0041】 S10~S20步驟

【主張利用生物材料】

【0042】

申請專利範圍

【發明申請專利範圍】

- 【第1項】 一種有機-無機混成材料薄膜的製造方法，包含以下步驟：
- (a)使二酐與芳族二胺於一溶劑中反應，以製備聚醯胺酸溶液；
 - (b)以聚馬來酸酐與步驟(a)獲得的聚醯胺酸溶液在低於 80°C 之溫度反應，以製備聚馬來酸酐之側鏈接枝有 -NH-CO- 官能基以及羧酸基之寡聚合物；
 - (c)添加一矽烷偶合劑；
 - (d)於步驟(c)製得的溶液中加入催化劑進行化學合環反應；
 - (e)於步驟(d)製得的溶液中加入式 $\text{Si}(\text{R}^3)_4$ 所示之烷氧化矽單體(其中 R^3 彼此可相同或不同且代表鹵素、 C_{1-6} 烷氧基、 C_{2-6} 烯氧基及芳氧基)，在水與酸催化劑或鹼催化劑存在下，於 15°C 至 100°C 之溫度範圍內，進行水解及縮合反應，因而 $\text{Si}(\text{R}^3)_4$ 中之矽烷醇基與進行水解縮合反應後的該矽烷偶合劑產生共價鍵結而形成聚馬來酸酐-聚醯亞胺-氧化矽混成材料溶液；
 - (f)將聚馬來酸酐-聚醯亞胺-氧化矽混成材料溶液塗佈於一基材上，經升溫固化獲得聚馬來酸酐-聚醯亞胺-氧化矽混成材料薄膜。
- 【第2項】 如請求項1所述之有機-無機混成材料薄膜的製造方法，其中步驟(c)之矽烷偶合劑為式 $\text{H}_2\text{N}-\text{R}^1-\text{Si}(\text{R}^2)_3$ 所示之胺基偶合劑(其中 R^1 代表 C_{1-6} 伸烷基、伸芳基， R^2 彼此可相同或不同且代表 C_{1-6} 烷氧基)，使其中之胺基與步驟(b)製得之聚馬來酸酐之酸酐基反應，得到胺基偶合劑接枝之聚醯胺酸，其中胺基偶合劑之莫耳數小於芳

族二胺之莫耳數。

- 【第3項】 如請求項2所述之有機-無機混成材料薄膜的製造方法，其中式 $H_2N-R^1-Si(R^2)_3$ 所示之胺基偶合劑係選自下列所組成之組群：3-胺基丙基三甲氧基矽烷(APrTMOS)、3-胺基丙基三乙氧基矽烷(APrTEOS)、3-胺基苯基三甲氧基矽烷(APrTMOs)、3-胺基苯基三乙氧基矽烷(APrTEOS)及其組合。
- 【第4項】 如請求項1所述之有機-無機混成材料薄膜的製造方法，其中步驟(c)之矽烷偶合劑為式 $OCN-R^1-Si(R^2)_3$ 所示之異氰酸偶合劑(其中 R^1 代表 C_{1-6} 伸烷基、伸芳基， R^2 彼此可相同或不同且代表 C_{1-6} 烷氧基)，使其中之異氰酸基與步驟(b)製得之聚馬來酸酐側鏈上芳族二胺之氫氧基反應。
- 【第5項】 如請求項1所述之有機-無機混成材料薄膜的製造方法，其中步驟(e)中的式 $Si(R^3)_4$ 所示之烷氧化矽單體係選自下列所組成之組群：四甲氧基矽烷、四乙氧基矽烷、四丙氧基矽烷及其組合。
- 【第6項】 如請求項1所述之有機-無機混成材料薄膜的製造方法，其中於步驟(e)之後更加入式 $R^4Si(R^5)_3$ 所示之分子間作用力偶合劑單體(其中 R^4 為末端帶有環氧基之基， R^5 彼此可相同或不同且代表鹵素、 C_{1-6} 烷氧基、 C_{2-6} 烯氧基及芳氧基)進行水解縮合反應後並與氧化矽部份產生共價鍵結。
- 【第7項】 如請求項6所述之有機-無機混成材料薄膜的製造方法，其中式 $R^4Si(R^5)_3$ 所示之分子間作用力偶合劑單體係選自下列所組成之組群： γ -縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷(GTMOS)、 γ -縮水甘油氧基丙基三乙氧基矽烷(GTEOS)及其組合。
- 【第8項】 如請求項1所述之有機-無機混成材料薄膜的製造方法，其中步驟

(a)之該溶劑為N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、二乙二醇單甲醚。

【第9項】 如請求項1所述之有機-無機混成材料薄膜的製造方法，其中步驟(d)之該催化劑為吡啶或3-甲基吡啶。

【第10項】 如請求項1所述之有機-無機混成材料薄膜的製造方法，其中步驟(d)更加入脫水劑。

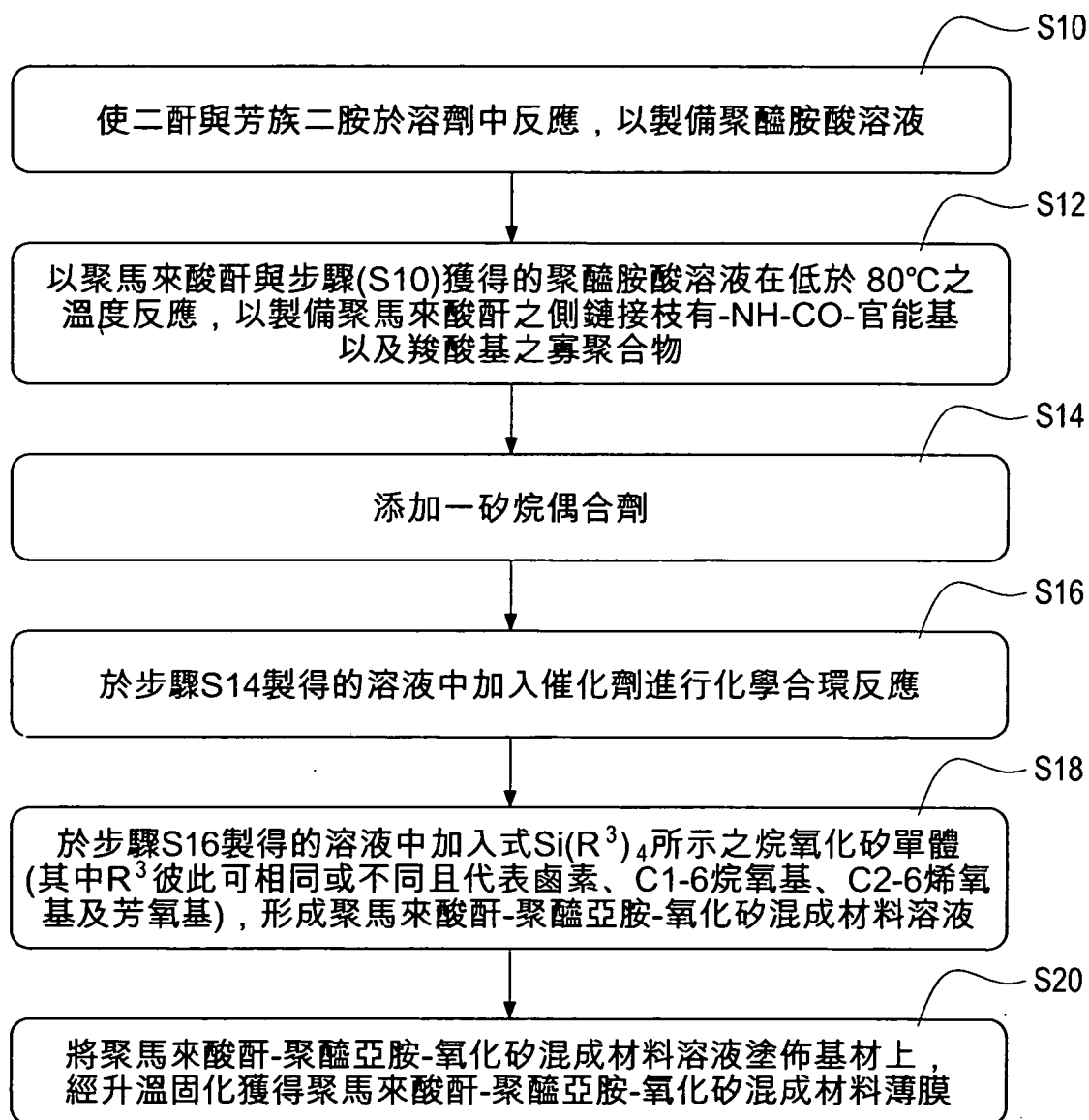
【第11項】 如請求項10所述之有機-無機混成材料薄膜的製造方法，其中該脫水劑為乙酐、丙酸酐、丁酸酐、戊酸酐與其混合物；芳族單羧酸之酐；脂族酐與芳族酐之混合物；碳二亞胺；以及脂族烯酮。

【第12項】 一種如請求項1所述之有機-無機混成材料薄膜的製造方法所製造之聚馬來酸酐-聚醯亞胺-氧化矽混成材料薄膜，係以聚馬來酸酐為主鏈，側鏈則接枝有聚醯亞胺及氧化矽基團。

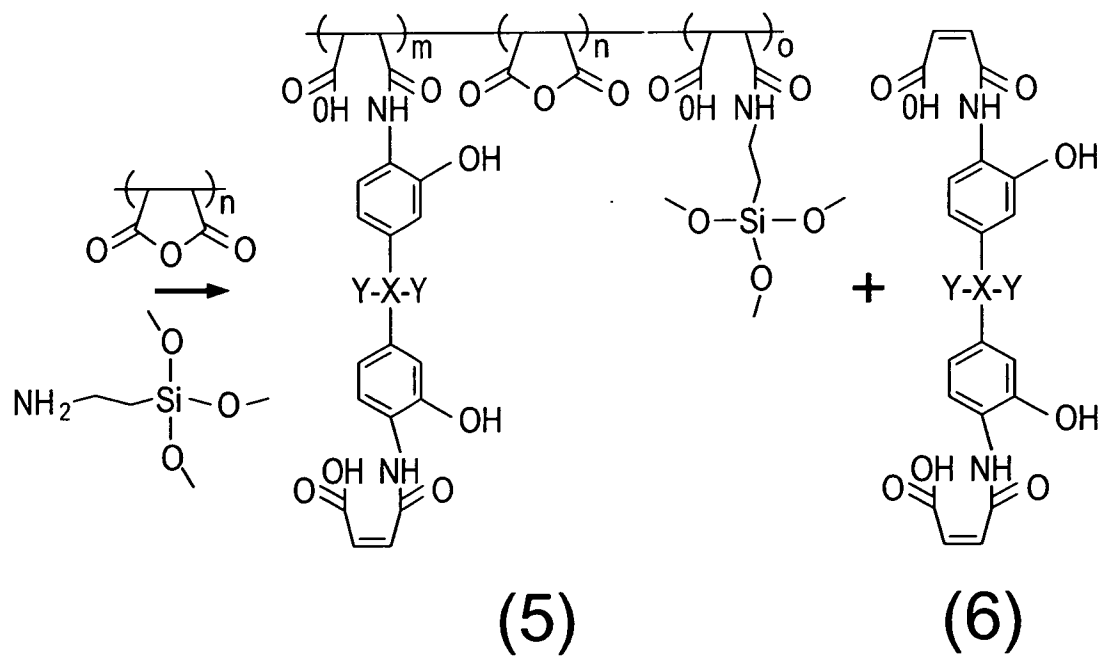
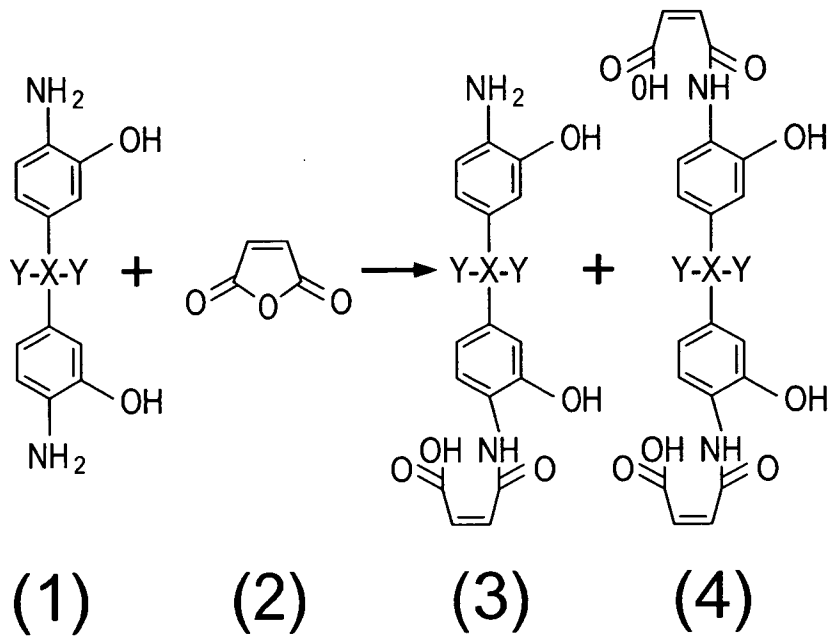
【第13項】 一種膠片，係一玻璃布含浸於請求項12所述之該聚馬來酸酐-聚醯亞胺-氧化矽混成材料薄膜而成。

【第14項】 一種銅箔基板，係由至少一銅箔與請求項13所述之該膠片壓合而成。

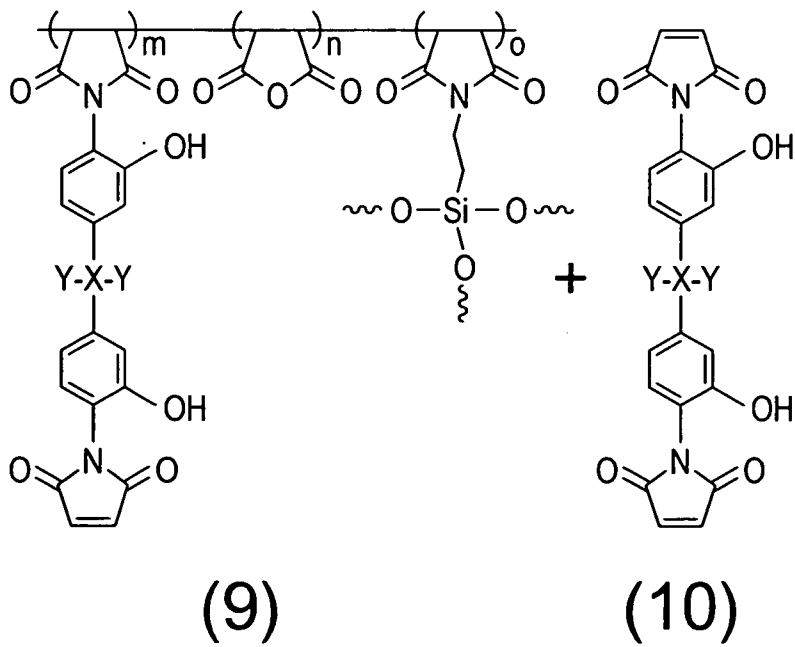
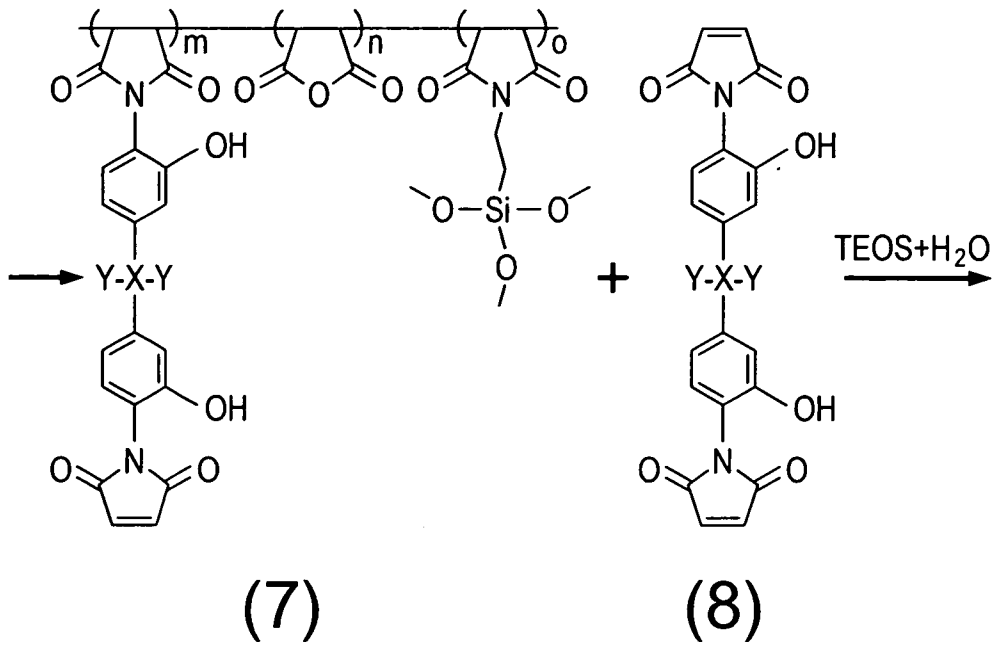
圖式



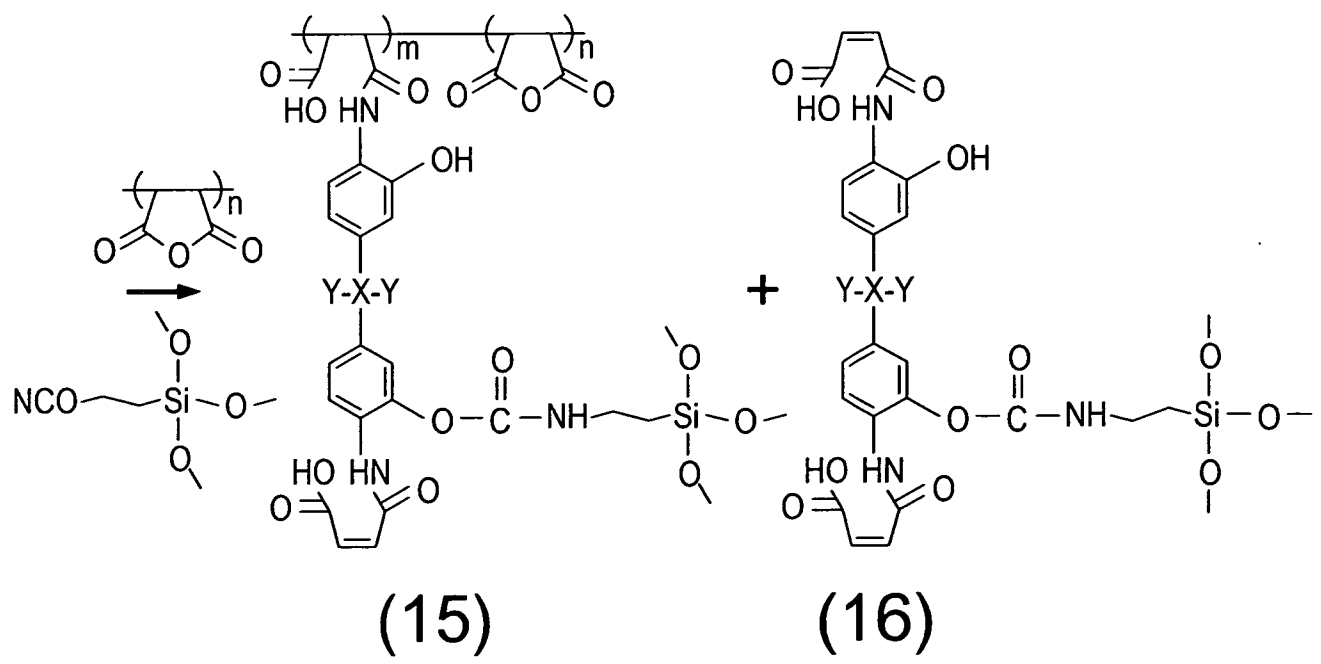
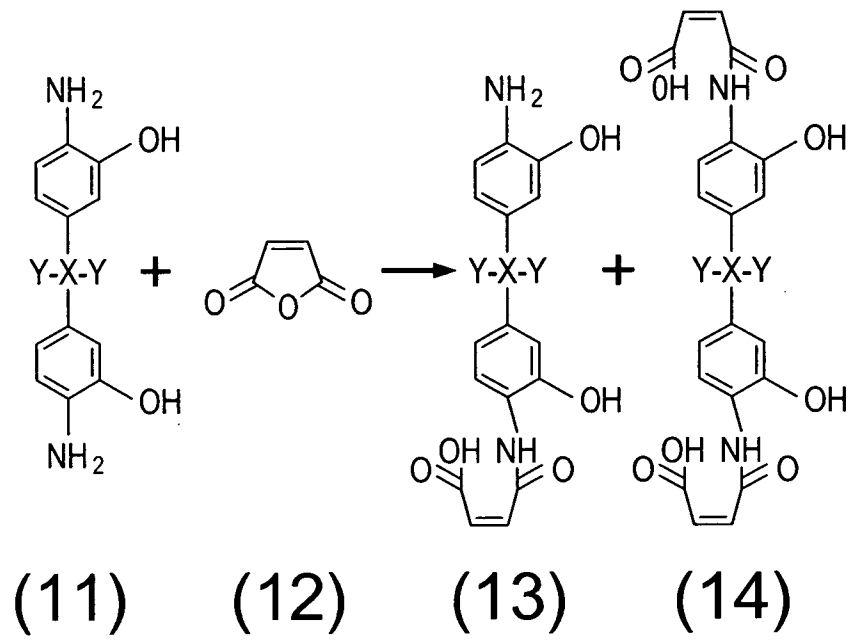
第一圖



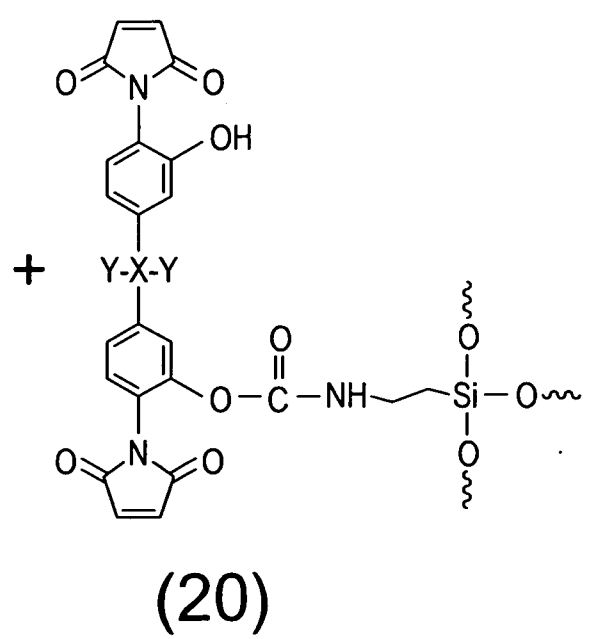
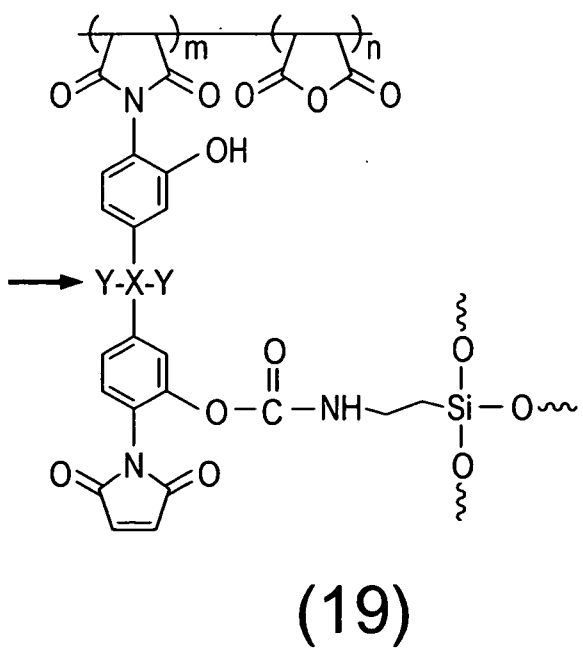
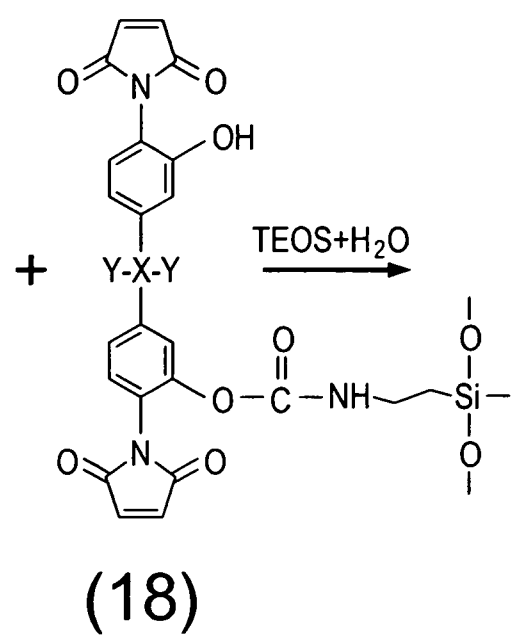
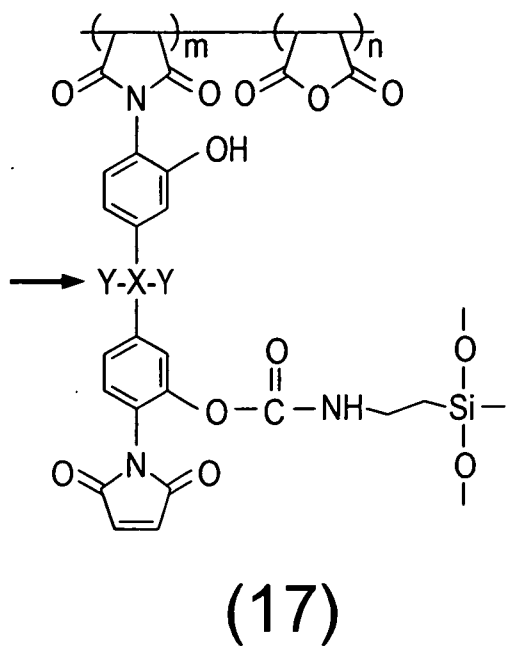
第二圖



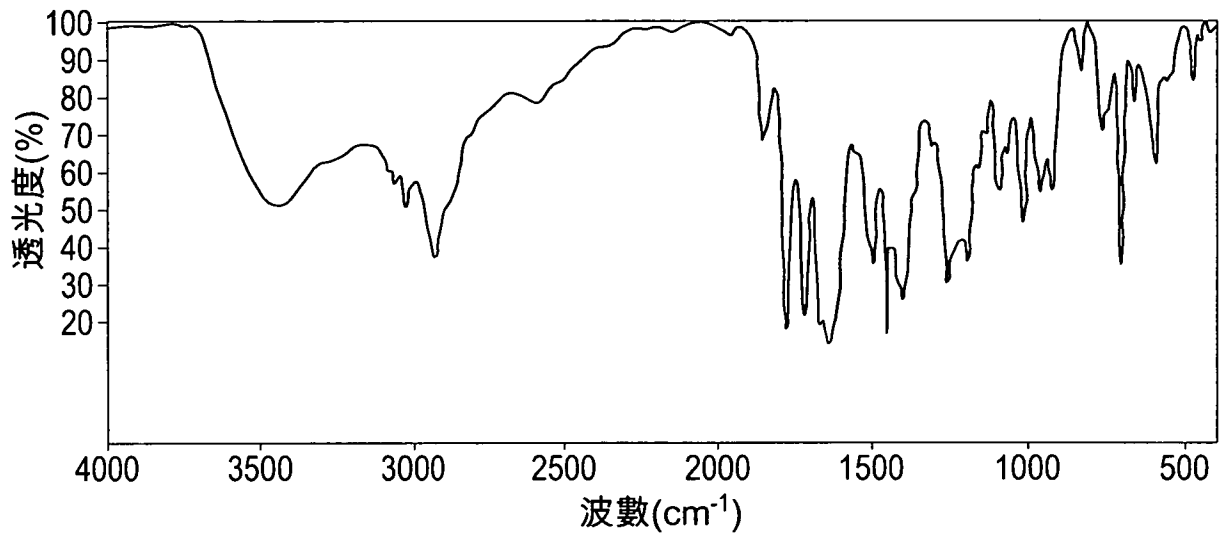
第二圖



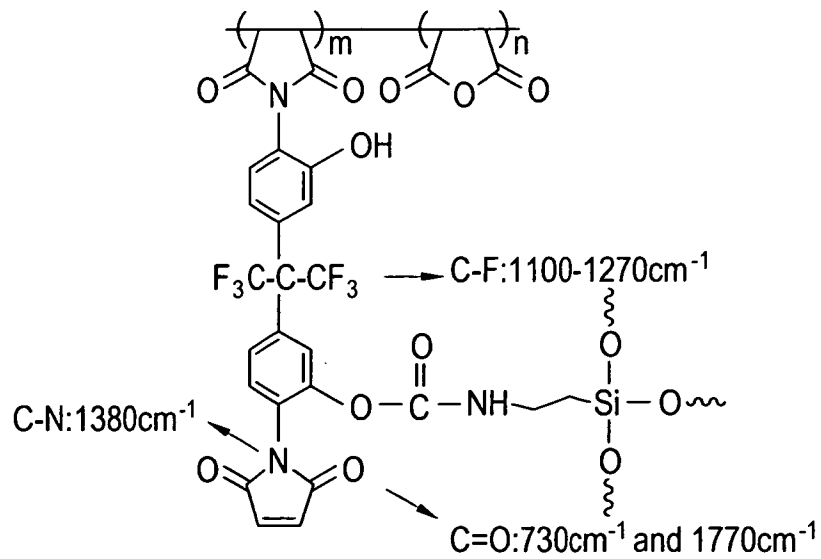
第三圖



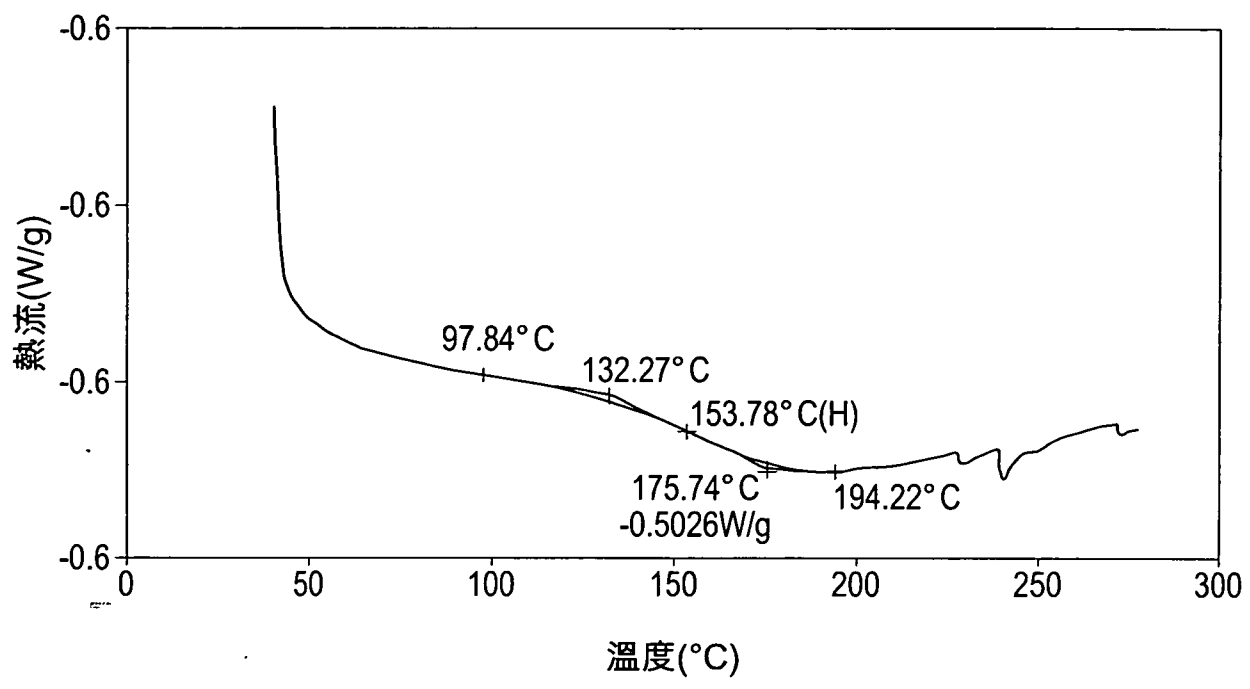
第三圖



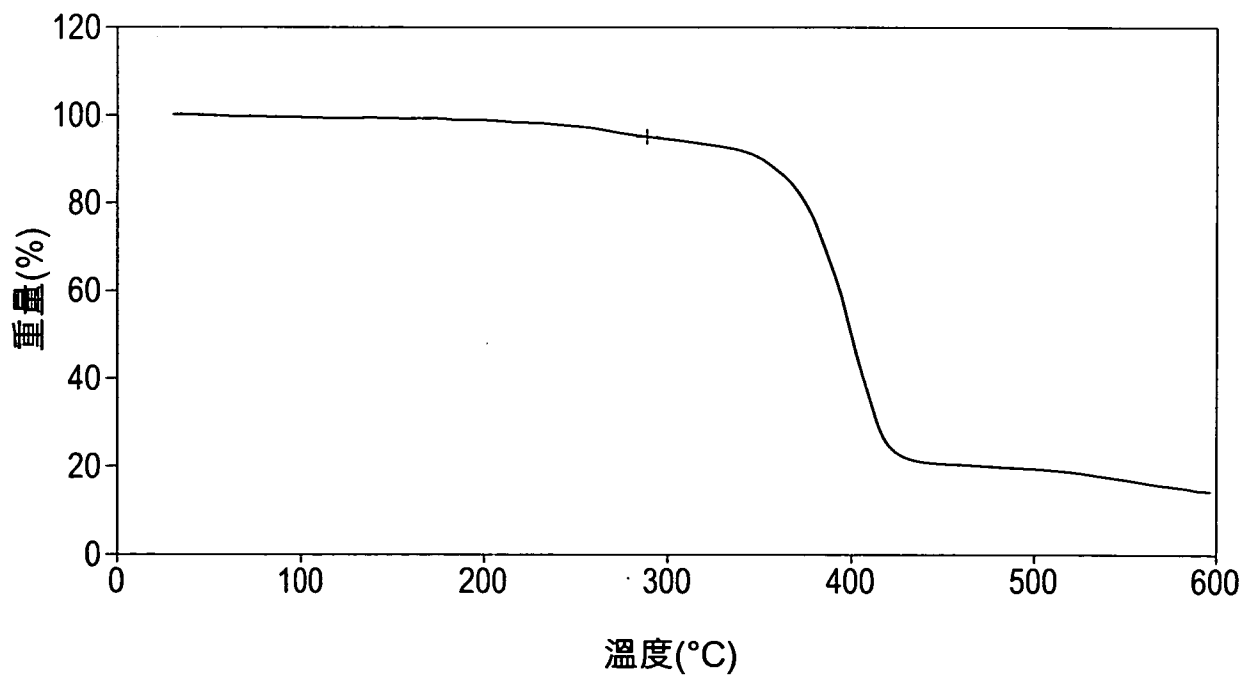
第四圖



第五圖



第六圖



第七圖