

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 97111697

※ 申請日期：

97.3.31

※IPC 分類：

C08J5/18.

000600

C08G 73/10.

B32B 15/08

一、發明名稱：(中文/英文)

聚醯亞胺膜之製造方法及聚醯亞胺膜

PROCESS FOR PRODUCING POLYIMIDE FILM, AND
POLYIMIDE FILM

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

宇部興產股份有限公司 / UBE INDUSTRIES, LTD.

代表人：(中文/英文) 田村 浩章 / TAMURA, HIROAKI

住居所或營業所地址：(中文/英文)

〒755-8633 日本國山口縣宇部市大字小串 1978 番地之 96

1978-96, Oaza Kogushi, Ube-shi, Yamaguchi 755-8633, Japan

國 籍：(中文/英文) 日本 / JAPAN

三、發明人：(共 2 人)

1. 姓 名：(中文/英文) 山口 裕章 / YAMAGUCHI, HIROAKI

國 籍：(中文/英文) 日本 JP

2. 姓 名：(中文/英文) 藪中 津介 / YABUNAKA, SHINSUKE

國 籍：(中文/英文) 日本 JP

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項☐第一款或☐第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.受理國家(地區)：日本 JP

申請日期：2007 年 3 月 31 日

申請案號：特願 2007-095824

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於黏著性經改良後的聚醯亞胺膜之製造方法，並關於聚醯亞胺膜及包銅聚醯亞胺膜。

【先前技術】

聚醯亞胺膜由於具備良好的耐熱性、耐化性、機械性強度、電特性、尺寸穩定性等，因此廣泛使用於電氣・電子設備領域、半導體領域等。例如，就撓性印刷電路板(FPC)而言，使用於聚醯亞胺膜的單面或雙面將銅箔疊層所構成之包銅疊層基板。

然而，聚醯亞胺膜存在黏著性之問題，亦即隔著環氧樹脂系黏接劑等耐熱性黏接劑而與銅箔等金屬箔接合時，有無法充分增強二者的黏著之情況。又，即使藉由金屬蒸鍍或濺鍍在聚醯亞胺膜設置金屬層，依然無法獲得剝離強度足夠大的疊層體。

就聚醯亞胺膜之黏著性的改良方法而言，專利文獻 1 提出一種如下述的聚醯亞胺膜之製造法：於聚醯亞胺前驅物溶液的自支撐性膜(固化膜)之表面，將含有胺基矽烷系、環氧矽烷系等耐熱性表面處理劑(偶合劑)的至少一種在 0.5 重量%以上，且水分含有率在 20 重量%以下的表面處理液，加以均勻地塗佈。然後，將塗佈該表面處理液後之固化膜加熱至 100~600℃的溫度，而將形成固化膜之聚醯胺酸加以醯亞胺化，同時對膜進行乾燥及熱處理。又，專利文獻 2 提出一種如下述的聚醯亞胺膜之製造法：將聚醯胺酸清漆流延、乾燥所得到之聚醯胺酸膜浸漬在矽烷偶合劑溶液中，然後加熱閉環(醯亞胺化)。

【專利文獻 1】日本特公平 6-2828 號公報

【專利文獻 2】日本特開昭 63-99281 號公報

【發明內容】

發明所欲解決之課題

自以往，製造聚醯亞胺前驅物溶液的自支撐性膜時，係將聚醯亞胺前驅物溶液流延塗佈在不銹鋼基板、不銹鋼帶等支撐體上，於成為自支撐性的程度(指通常的硬化處理前之階段)，以例如 $100\sim 180^{\circ}\text{C}$ 之溫度加熱 $2\sim 60$ 分鐘左右。然而，將偶合劑溶液塗佈在自支撐性膜之雙面的上述方法中，鄰接於膜之支撐體的一側之面(B面)以及未鄰接於膜之支撐體的相反側之面(A面)二者有黏著性不同的情況。

又，近年來，電子設備的小型化、薄型輕巧化日益進展，隨之而來，內部零件的小型化備受要求。作為撓性印刷電路板(FPC)等使用之包銅聚醯亞胺膜也要求更薄膜化，且使用更薄的聚醯亞胺膜；具體而言，係使用厚 $20\mu\text{m}$ 以下，甚至 $15\mu\text{m}$ 以下的聚醯亞胺膜。於此種薄之聚醯亞胺膜的情況下，在聚醯亞胺前驅物溶液的自支撐性膜之表面塗佈偶合劑溶液以後，將該自支撐性膜加熱、醯亞胺化的上述方法中，聚醯亞胺膜之黏著性的提高效果會發生差異的情況，而且也有無法使聚醯亞胺膜之黏著性充分提高之情形。

此種薄之聚醯亞胺膜中，其黏著性的提高效果發生差異，且A面及B面的黏著性也發生差異的原因如下述。

矽烷偶合劑含有結合於矽原子的烷氧基，此烷氧基為具有活性氫的化合物，例如經由與水進行脫醇反應而產生反應。在聚醯亞胺前驅物溶液的自支撐性膜將含有矽烷偶合劑之溶液加以塗佈、熱處理・醯亞胺化，而欲使其表面特性改變時，藉由伴隨醯亞胺化所產生之水及偶合劑二者反應，進行表面變性。然而，依矽烷偶合劑溶液對自支撐性膜的滲入程度，矽烷偶合劑會不產生反應而汽化；其結果，會產生無法獲得所希望之表面特性、黏著性的情況。另外，該矽烷偶合劑溶液對自支撐性膜的滲入，依自支撐性膜中的溶劑之殘存量、乾燥溫度及乾燥時間等，而微妙地不同。亦即，依此種製造生產條件的微妙變化，所得到之聚醯亞胺膜的表面特性、黏著性會產生差異。

又，關於矽烷偶合劑溶液對自支撐性膜的滲入，於製造自支撐性膜時，有時會因為膜表面狀態，鄰接於膜之支撐體的一側之面(B面)，或者係未鄰接於膜之支撐體的相反側之面(A面)，也會有不同情況。因此，A面及B面的黏著性有時會產生差異。

若為膜厚 40 μm 左右之較厚的聚醯亞胺膜，此種黏著性差異的產生情況較少。然而，聚醯亞胺膜較薄時，此種問題有容易發生的傾向。

本發明之目的為：提供一種聚醯亞胺膜之製造方法，使得到之聚醯亞胺膜的黏著性之差異減少，並將黏著性經改良後之聚醯亞胺膜穩定地製造。又，於製造聚醯亞胺前驅物溶液的自支撐性膜時，鄰接於膜之支撐體的一側之面(B面)以及未鄰接於膜之支撐體的相反側之面(A面)二者的黏著性幾乎沒有差異。進而，提供一種剝離強度較大之包銅聚醯亞胺膜，使用以該方法所得到之聚醯亞胺膜。

解決課題之手段

本發明係關於下列事項。

1.一種聚醯亞胺膜之製造方法，具在聚醯亞胺前驅物溶液的自支撐性膜之單面或雙面將含有內含結合於矽原子之水解性烷氧基的矽烷偶合劑之溶液加以塗佈，且將其加熱、醯亞胺化之步驟；而製造出的聚醯亞胺膜之膜厚為 7 μm 以上 30 μm 以下；

其特徵為：該含有矽烷偶合劑之溶液實質上並不含水，而於該溶液中的矽烷偶合劑，結合於矽原子之烷氧基有 5%以上被水解。

2.如上述 1.之聚醯亞胺膜之製造方法，於該溶液中的矽烷偶合劑，結合於矽原子之烷氧基有 5%~95%被水解。

3.如上述 1.或 2.之聚醯亞胺膜之製造方法，該含有矽烷偶合劑之溶液係於矽烷偶合劑或矽烷偶合劑之有機溶劑溶液，以相對於烷氧基總量為 5~100 莫耳%之範圍加入水，使結合在矽原子之烷

氧基水解，並因應其需要而添加有機溶劑。

4.如上述 1.至 3.中任一項之聚醯亞胺膜之製造方法，該矽烷偶合劑含有選自胺基矽烷系矽烷偶合劑、環氧矽烷系矽烷偶合劑、氫硫系矽烷偶合劑的至少 1 成分。

5.如上述 1.至 4.中任一項之聚醯亞胺膜之製造方法，該含有矽烷偶合劑之溶液係含有酸觸媒。

6.一種聚醯亞胺膜，以上述 1.至 5.中任一項之聚醯亞胺膜之製造方法所製造。

7.一種包銅聚醯亞胺膜，於製造上述 6.之聚醯亞胺膜時，在塗佈含矽烷偶合劑之溶液的一面，將銅層疊層所構成。

8.如上述 7.之包銅聚醯亞胺膜，以黏接劑在聚醯亞胺膜黏接銅箔而成。

9.如上述 7.之包銅聚醯亞胺膜，以濺鍍或蒸鍍在聚醯亞胺膜形成銅層而成。

10.如上述 8.或 9.之包銅聚醯亞胺膜，聚醯亞胺膜之膜厚為 $7\mu\text{m}$ 以上 $30\mu\text{m}$ 以下，90 度剝離強度為 0.7N/mm 以上。

在此，90 度剝離強度係針對包銅聚醯亞胺膜，以拉伸速度 50mm/分 進行 90 度剝離試驗所測定的值。

發明之效果

本發明中，為改良聚醯亞胺膜之黏著性，對於使結合於矽原子之烷氧基的 5%以上，較佳為 5%~95%水解，並矽醇化後的矽烷偶合劑之溶液，加以塗佈在聚醯亞胺前驅物溶液的自支撐性膜之表面，且將其加熱、醯亞胺化。調製該矽烷偶合劑之溶液時，係於矽烷偶合劑或矽烷偶合劑之有機溶劑溶液加入水，使結合在矽原子之烷氧基的 5%以上水解，並因應其需要添加有機溶劑。加入之水量為烷氧基水解所需之量；以使溶液水解後，塗佈在自支撐性膜之表面時實質上並不含水。

藉由塗佈此種矽烷偶合劑之溶液，即使例如膜厚為 $7\mu\text{m}$ 以上

30 μm 以下，甚至為 8 μm 以上 25 μm 以下，進而為 10 μm 左右之較薄的聚醯亞胺膜，也不會受製造生產條件之微妙變化所影響，而能使相稱於塗佈量之量，例如來自理論殘存率 90% 以上之量的矽烷偶合劑之化合物確實地殘存在熱處理後的聚醯亞胺膜。因此，可穩定地得到矽烷偶合劑良好的黏著性改良效果。又，與習知方法不同地，不論製造自支撐性膜時係鄰接於膜之支撐體的一側之面(B 面)，或者係未鄰接於膜之支撐體的相反側之面(A 面)，由於相稱於塗佈量之量的來自矽烷偶合劑之化合物皆會殘存在熱處理後的聚醯亞胺膜，因此於 A 面及 B 面二者黏接性並不會產生差異。

從而，依本發明，得到之聚醯亞胺膜的黏接性之差異會減少，並能將黏著性經改良後的聚醯亞胺膜穩定地製造。又，可製造一種聚醯亞胺膜，於製造聚醯亞胺前驅物溶液的自支撐性膜時，鄰接於膜之支撐體的一側之面(B 面)以及未鄰接於膜之支撐體的相反側之面(A 面)二者大致無黏著性的差異。

【實施方式】

實施發明之最佳形態

本發明中，在聚醯亞胺前驅物溶液的自支撐性膜之單面或雙面塗佈一溶液，此溶液含有一種所含結合於矽原子之烷氧基被水解 5% 以上的矽烷偶合劑，且實質上不含水；該塗佈作業後，進行加熱、醯亞胺化，而製造聚醯亞胺膜。

製造聚醯亞胺前驅物溶液的自支撐性膜時，若有必要，在供應聚醯亞胺的聚醯亞胺前驅物之有機溶劑溶液中，添加醯亞胺化觸媒、有機磷化合物或無機微粒以後，將聚醯亞胺前驅物溶液流延塗佈在支撐體上，並加熱到成為自支撐性的程度(指通常的硬化處理前之階段)。

就聚醯亞胺前驅物而言，較佳為使用芳香族四羧酸二酐及芳香族二胺所製造者。

其中，較佳為以 3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐(以下也有僅略稱

BPDA 之情況)及對苯二胺(以下也有僅略稱 PPD 之情況)，有時甚至以 4,4'-二胺二苯醚(以下也有僅略稱 DADE 之情況)製造的聚醯亞胺前驅物。此時，PPD/DADE(莫耳比)較佳係 100/0~85/15。

又，以均苯四酸二酐(以下也有僅略稱 PMDA 之情況)，或者為 3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐及均苯四酸二酐之組合的芳香族四羧酸二酐，以及苯二胺或者聯苯二胺等芳香族二胺所製造的聚醯亞胺前驅物也屬較佳。就芳香族二胺而言，較佳為對苯二胺或 PPD/DADE 為 90/10~10/90 之芳香族二胺，或者聯甲苯胺(鄰位體、間位體)。此時，BPDA/PMDA 較佳係 0/100~90/10。

另外，以均苯四酸二酐、對苯二胺及 4,4'-二胺二苯醚所製造的聚醯亞胺前驅物也屬較佳。此時，DADE/PPD 較佳係 90/10~10/90。

聚醯亞胺前驅物之合成係藉由在有機溶劑中，將約略相等莫耳之芳香族四羧酸二酐及芳香族二胺加以隨機聚合或嵌段聚合而達成。又，可將任一種成分為過多之 2 種以上的聚醯亞胺前驅物事先合成好，並將各聚醯亞胺前驅物溶液混在一起後，於反應條件下進行混合。如此所得到的聚醯亞胺前驅物溶液可於此狀態下，或者若有必要則去除或添加溶劑，而使用於自支撐性膜的製造。

聚醯亞胺前驅物溶液之有機溶劑而言，可舉例如 N-甲-2-吡咯啉酮、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N,N-二乙基乙醯胺等。該等有機溶劑可單獨使用，也可併用 2 種以上。

又，可因應所需，在聚醯亞胺前驅物溶液中添加醯亞胺化觸媒、含有機磷化合物及無機微粒等。

就醯亞胺化觸媒而言，可舉例如取代或非取代之含氮雜環化合物、該含氮雜環化合物之 N-氧化物、取代或非取代之胺基酸化合物、具有羥基之芳香族碳氫化合物或芳香族雜環狀化合物。尤其，可適當使用 1,2-二甲咪唑、N-甲咪唑、N-苯甲基-2-甲咪唑、2-甲咪唑、2-乙-4-咪唑、5-甲苯並咪唑等之低級烷基咪唑，以及

N-苯甲-2-甲咪唑等之苯並咪唑、異喹啉、3,5-二甲吡啶、3,4-二甲吡啶、2,5-二甲吡啶、2,4-二甲吡啶、4-n-丙吡啶等之取代吡啶等。醯亞胺化觸媒的使用量為相對於聚醯胺酸之醯胺酸單位係 0.01-2 倍當量，尤佳係 0.02-1 倍當量左右。藉由使用醯亞胺化觸媒，所得到之聚醯亞胺膜的物性、尤其伸長性及撕裂強度性將提高，故係屬較佳。

就含有機磷化合物而言，可舉例如單己醯磷酸酯、單辛基磷酸酯、單月桂基磷酸酯、單肉豆蔻基磷酸酯、單鯨蠟基磷酸酯、單十八烷基磷酸酯、三乙二醇單十三醚之單磷酸酯、四乙二醇單月桂醚之單磷酸酯、二乙二醇單十八烷基醚之單磷酸酯、二己醯基磷酸酯、二辛基磷酸酯、二辛基磷酸酯、二月桂基磷酸酯、二肉豆蔻基磷酸酯、二鯨蠟基磷酸酯、雙十八烷基磷酸酯、四乙二醇單新戊基醚之二磷酸酯、三乙二醇單十三醚之二磷酸酯、四乙二醇單月桂醚之二磷酸酯、二乙二醇單十八烷基醚之二磷酸酯等磷酸酯，或者該等磷酸酯的胺鹽。就胺而言，可舉例如氨、單甲胺、單乙胺、單丙胺、單丁胺、二甲胺、二乙胺、二丙胺、二丁胺、三甲胺、三乙胺、三丙胺、三丁胺、單乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺等。

就無機微粒而言，可舉例如微粒狀二氧化鈦粉末、二氧化矽(silica)粉末、氧化鎂粉末、氧化鋁(alumina)粉末、氧化鋅粉末等之無機氧化物粉末、微粒狀氮化矽粉末、氮化鈦粉末等之無機氮化物粉末、碳化矽粉末等之無機碳化物粉末，以及微粒狀碳酸鈣粉末、硫酸鈣粉末、硫酸鋁粉末等之無機鹽粉末。又，該等無機微粒可組合 2 種以上而使用；且為使該等無機微粒均勻分散，可適用其本身公知的方法。

製造聚醯亞胺前驅物溶液的自支撐性膜時，係將如上述之聚醯亞胺前驅物的有機溶劑溶液，或者於該溶液添加了醯亞胺化觸媒、含有機磷化合物、無機微粒等之聚醯亞胺前驅物溶液組成物加以流延塗佈在支撐體上，於成為自支撐性的程度(指通常的硬化處理前之階段)，例如可從支撐體上剝離的程度，以 100~180℃ 之

溫度加熱 2~60 分鐘左右。聚醯亞胺前驅物溶液中，較佳係包含聚醯亞胺前驅物 10~30 質量%左右。又，作為聚醯亞胺前驅物溶液，聚合物濃度較佳為 8~25 質量%左右；而作為支撐體，使用例如不銹鋼基板、不銹鋼帶等。

本發明中，在剝離後的自支撐性膜之單面或雙面，必須將矽烷偶合劑之溶液大致均勻塗佈，較佳為均勻平整地塗佈。因此，自支撐性膜為一種在膜之單面或雙面可將矽烷偶合劑之溶液大致均勻塗佈，較佳為可均勻平整塗佈的膜；而有必要適當選擇加熱溫度及加熱時間等加熱條件，以得到此種狀態的膜。為得到此種膜，必須對自支撐性膜中所含有的溶劑及聚醯亞胺前驅物之醯亞胺化加以控制。

其中，若加熱減量在 20~40 質量%之範圍；甚至，加熱減量在 20~40 質量%之範圍，且醯亞胺化率在 8~40%的範圍，此等條件下，由於自支撐性膜之力學性質將較充分，且會較容易平整地在自支撐性膜上面塗佈矽烷偶合劑之溶液，而醯亞胺化後得到之聚醯亞胺膜也未觀察到發泡、龜裂、裂紋、裂縫、裂口等之發生，因此該等條件係屬較佳。

又，上述自支撐性膜之加熱減量，係將測定對象之膜於 420°C 下乾燥 20 分鐘，由乾燥前的重量 W1 及乾燥後的重量 W2，以下式求得之值。

$$\text{加熱減量(質量\%)} = \{(W1 - W2) / W1\} \times 100$$

又，上述自支撐性膜之醯亞胺化率，能以採用日本特開平 9-316199 記載之卡爾費雪水分計的方法而求得；例如，以 IR(ATR) 測定，利用膜及全硬化品的振動帶峰面積之比，而算出醯亞胺化率。作為振動帶峰，可利用醯亞胺羰基之對稱伸縮振動帶或苯環骨架伸縮振動帶等。

本發明中，在如上述所得到的自支撐性膜之單面或雙面塗佈一溶液，此溶液含有結合於矽原子之烷氧基被水解 5% 以上的矽烷偶合劑，且實質上不含水。烷氧基之水解率(被水解之烷氧基的比

例)較佳為 5%~95%，更佳為 10%~70%，尤佳為 15%~60%，最佳為 30%~60%。當欲得到 100%之矽烷偶合劑時，由於溶液中將易殘留未分解的水，因此烷氧基之水解率較佳為 95%以下。

調製該塗佈液時，係於矽烷偶合劑或矽烷偶合劑之有機溶劑溶液添加用以水解烷氧基所必需量的水，使結合在矽原子之烷氧基被水解 5%以上，並因應其需要而加入有機溶劑。當水解烷氧基時，將產生對應於矽醇的醇。

就矽烷偶合劑而言，雖並無特定，但可使用選自胺基矽烷系矽烷偶合劑、環氧矽烷系矽烷偶合劑、氫硫系矽烷偶合劑等之至少 1 成分。

就矽烷偶合劑而言，較佳為 γ -環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷、 γ -環氧丙氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、 β -(3,4-環氧環己基)乙基三甲氧基矽烷等之環氧矽烷系偶合劑；N- β -(胺乙)- γ -胺丙基三甲氧基矽烷、N- β -(胺乙)- γ -胺丙基甲基二甲氧基矽烷、N-苯- γ -胺丙基三甲氧基矽烷、N- β -(胺乙)- γ -胺丙基三乙氧基矽烷、N-(胺羰)- γ -胺丙基三乙氧基矽烷、N-[β -(苯胺)-乙]- γ -胺丙基三乙氧基矽烷等之胺基矽烷系偶合劑； γ -氫硫丙基三甲氧基矽烷、 γ -氫硫丙基三乙氧基矽烷、 γ -氫硫丙基甲基二甲氧基矽烷、 γ -氫硫丙基甲基二乙氧基矽烷等之氫硫系矽烷偶合劑。又，因為容易水解，故較佳之矽烷偶合劑含有作為烷氧基的甲氧基。就偶合劑而言，尤佳為 N-苯- γ -胺丙基三甲氧基矽烷、 γ -氫硫丙基三甲氧基矽烷。

就矽烷偶合劑溶液之有機溶劑而言，可舉例如與聚醯亞胺前驅物溶液的有機溶劑(自支撐性膜所含有之溶劑)相同者。作為有機溶劑，較佳為與聚醯亞胺前驅物溶液互溶的溶劑，而與聚醯亞胺前驅物溶液之有機溶劑相同者亦屬較佳。又，有機溶劑也可為 2 種以上之混合物。

相對於矽烷偶合劑的烷氧基總量，用以水解所加入之水量為 5~100 莫耳%，較佳為 5~95 莫耳%，更佳為 10~70 莫耳%，尤佳為 15~60 莫耳%，最佳為 30~60 莫耳%之範圍。若水量相對於烷

氧基總量而未滿 5 莫耳%，將無法得到充分的效果。另一方面，若超過 100 莫耳%，則產生塗佈液中殘留未反應之水，塗佈液之表面張力上升而出現斥水等；或者聚醯胺酸之醯亞胺化反應受到阻礙，得到之聚醯亞胺膜的特性降低之情況。相對於烷氧基總量，加入之水量為 30~60 莫耳%，尤佳為 40~50 莫耳%左右。

又，為促進反應，也可添加酸觸媒。若使用之酸觸媒為弱酸，並無特別限制；但可舉例如醋酸、草酸、四羧酸、三羧酸等羧酸等之有機酸等酸性成分。酸觸媒之添加量較佳為相對於水量係 0.01~1 莫耳%左右。

進行水解反應時，也可將矽烷偶合劑之濃度，調整到與塗佈液相同之濃度而進行；但由於濃度較低，因此有反應上費時的傾向。故較佳之實施方式為：以矽烷偶合劑之濃度係 10~100 重量%之溶液，較佳係 15~50 重量%之溶液為初始反應液，而進行水解反應，反應後，於其中加入有機溶劑，以調整矽烷偶合劑之濃度，作為塗佈液。水解反應係於反應溫度 40~100℃，較佳為 50~70℃之範圍，進行 1~10 小時左右即可。

就塗佈液的矽烷偶合劑之濃度而言，換算成水解前之濃度係較佳為 0.1~10 重量%，尤佳為 0.5~5 重量%。若未滿 0.1 重量%，將難以得到充分之效果。另一方面，若矽烷偶合劑之濃度變成太高，會有在膜表面堆積來自矽烷偶合劑的變性層，或者得到之聚醯亞胺膜出現不理想之著色的情況。

本發明中，塗佈於自支撐性膜的矽烷偶合劑之溶液實質上並不含水。當塗佈液含有大量水分時，會有塗佈時發生問題之情況；也會有得到的聚醯亞胺膜之特性降低的情形。

矽烷偶合劑之有機溶劑溶液的旋轉黏度(於測定溫度 25℃以旋轉黏度計測定到之溶液黏度)較佳為 0.5~50000 厘泊(cenipoise)。

又，在含矽烷偶合劑之溶液中，可加入界面活性劑，用以防止塗佈時的斥水及露白。就界面活性劑而言，可舉例如矽系、氟

系、碳氫化合物系等之界面活性劑。尤其，以高溫且具揮發性的界面活性劑較佳。又，亦可因應需要加入其他添加成分。

塗佈液較佳為含有酸觸媒。由於含有酸觸媒，可得到黏著性更良好的塗佈液。

含有水解後之矽烷偶合劑之溶液的塗佈量係可適當決定。例如，鄰接於自支撐性膜之支撐體的一側之面、其相反側之面，二者較佳皆為 $1\sim 50\text{g/m}^2$ ，更佳為 $2\sim 30\text{g/m}^2$ ，尤佳為 $3\sim 20\text{g/m}^2$ 。塗佈量係可兩面相同，也可不同。

塗佈含有水解後之矽烷偶合劑的溶液時，能使用公知的方法。可舉例如：凹板塗佈法、旋轉塗佈法、絹印網版法(silk screen)、浸漬式塗佈法、噴塗法、棍塗佈法、刮刀塗佈法、輥筒塗佈法、刀片塗佈法、壓鑄模塗佈法等公知的塗佈方法。

本發明中，接著對塗佈有矽烷偶合劑之溶液的自支撐性膜進行加熱處理，而得到聚醯亞胺膜。

進行加熱處理時，首先，在約 $100\sim 400^\circ\text{C}$ 之溫度下，將聚合物的醯亞胺化及溶劑的蒸發・去除進行約 $0.05\sim 5$ 小時；尤佳為，緩緩進行 $0.1\sim 3$ 小時。尤其，此加熱處理較佳的實施方式係階段性地如下述進行：在約 $100\sim 170^\circ\text{C}$ 之較低溫度下，進行約 $0.5\sim 30$ 分鐘的第一次加熱處理；其次，在 $170\sim 220^\circ\text{C}$ 之溫度下，進行約 $0.5\sim 30$ 分鐘的第二次加熱處理；然後，在 $220\sim 400^\circ\text{C}$ 之高溫下，進行約 $0.5\sim 30$ 分鐘的第三次加熱處理。若有必要，可在 $400\sim 550^\circ\text{C}$ 之較高溫度下，進行第四次高溫加熱處理。又，於 250°C 以上的連續加熱處理中，較佳之實施方式為：以針張拉器、扣環、框架等，將直角方向之兩端緣加以至少固定在長條的固化膜之長邊方向，而進行加熱處理。尤其，於製造較薄厚度之膜時，加熱處理時間可較短。

依本發明所得到的聚醯亞胺膜之厚度並無特別限制。然而，於製造聚醯亞胺膜上適用本發明時，若欲更顯著地獲得本發明之效果，該聚醯亞胺膜之厚度較佳為 $7\mu\text{m}$ 以上 $30\mu\text{m}$ 以下，更佳為

8 μ m 以上 25 μ m 以下，尤佳為 9 μ m 以上 20 μ m 以下，最佳為 10 μ m 以上 18 μ m 以下。

依本發明所得到的聚醯亞胺膜表面之矽表面原子濃度可為 0.0025~0.025 莫耳/ m^2 ，較佳為 0.005~0.02 莫耳/ m^2 。又，對於來自理論殘存率(溶液中之矽烷偶合劑未完全汽化時的殘存率)為 90%以上之量的矽烷偶合劑之化合物，可使其殘存在聚醯亞胺膜。

依本發明所得到的聚醯亞胺膜係黏著性、濺鍍性、金屬蒸鍍性良好；且使用黏接劑，在塗佈有矽烷偶合劑之面黏接銅箔等金屬箔，或者以金屬蒸鍍或濺鍍而設置銅層等金屬層，藉此，可得到一種密著性良好，且具充分之剝離強度的包銅聚醯亞胺膜等金屬包層聚醯亞胺膜。而金屬層之疊層可依公知的方法進行。

依本發明，可得到一種包銅聚醯亞胺膜，例如聚醯亞胺膜之厚度為 7 μ m 以上 30 μ m 以下，更佳為 8 μ m 以上 25 μ m 以下，尤佳為 9 μ m 以上 20 μ m 以下，最佳為 10 μ m 以上 18 μ m 以下；90 度剝離強度為 0.5N/mm 以上，更佳為 0.6N/mm 以上，尤佳為 0.7N/mm 以上。又，銅層之厚度可依使用目的而適當選擇，但較佳為 1 μ m ~20 μ m 左右。

【實施例】

以下，依實施例進一步詳細說明本發明，但本發明並不限於此等實施例。

[參考例 1]

將相對於該矽烷偶合劑之烷氧基總量為 50 莫耳%-之量的水，以及酸觸媒，加入於 N-苯- γ -胺丙基三甲氧基矽烷中，使其在 60 $^{\circ}\text{C}$ 下進行反應 5 小時，並使結合於矽原子之烷氧基的 50%進行水解。另外，將 N,N-二甲基乙醯胺加入所得到之矽烷偶合劑的部分水解溶液中，調製換算成水解前之濃度為 20 重量%-濃度的矽烷偶合劑溶液。

將含有該酸觸媒之溶液於 450 $^{\circ}\text{C}$ 下進行熱處理 3 分鐘時，有 4.4 重量%-之 SiO_2 殘存下來(SiO_2 之理論殘存率：4.7 重量%)。

相對於此，對於未將矽烷偶合劑之 N-苯- γ -胺丙基三甲氧基矽烷予以部分水解所調製的濃度 20 重量%之矽烷偶合劑溶液，同樣將其於 450°C 下進行熱處理 3 分鐘時，SiO₂ 殘存少量下來。又，於 200°C 下進行熱處理 3 分鐘時，SiO₂ 也殘存少量下來。

[實施例 1]

在聚合槽中加入既定量之 N,N-二甲基乙醯胺，其次加入對苯二胺，接著加入 3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐，並使其在 30°C 下進行聚合反應 10 小時，得到一種聚合物之對數黏性值(測定溫度：30°C、濃度：0.5g/100ml 溶劑、溶劑：N,N-二甲基乙醯胺)為 1.60，而聚合物濃度為 18 質量%的聚醯亞胺前驅物溶液。在此聚醯亞胺前驅物溶液中，將 1,2-二甲咪唑以相對於聚醯亞胺前驅物 100 質量份則為 2.4 質量份之比例添加，並均勻混合，而得到聚醯亞胺前驅物溶液組成物。此聚醯亞胺前驅物溶液組成物的旋轉黏度為 3000 泊。

將得到之聚醯亞胺前驅物溶液組成物塗佈在為支撐體之玻璃板上，在支撐體上形成薄膜。將此薄膜於 130°C 加熱 3 分鐘後，從支撐體剝離而得到自支撐性膜。

在該自支撐性膜之 A 面或 B 面上，將含有酸觸媒之 N,N-二甲基乙醯胺溶液以塗佈棒加以塗佈(相當於 5g/m² 的塗佈量)，該溶液係以相同於參考例 1 之方式調製而得，且以換算成水解前之濃度為 3.5 質量%的濃度，含有水解率 50%之矽烷偶合劑(N-苯- γ -胺丙基三甲氧基矽烷)。另外，於加熱板上使該膜乾燥。接著，握持該乾燥膜的寬方向之兩端部，插入連續加熱爐，並於爐內之最高加熱溫度為 440°C 左右的條件下將該膜加熱、醯亞胺化，製造平均膜厚為 25 μ m 的聚醯亞胺膜。

將得到之聚醯亞胺膜、黏接片(Du Pont Kabushiki Kaisha、Pyrallux LF)、壓延銅箔(NIKKO MATERIALS Co., Ltd.、BHY-13H-T、18 μ m)加以重合，並將此重合物於 180°C 下加熱加壓 1 分鐘，進一步於 180°C 下進行熱處理 1 小時，而得到包銅聚醯亞

胺膜。針對此包銅聚醯亞胺膜測定 90 度剝離強度時，黏接銅箔於 A 面側之包銅聚醯亞胺膜為 1.1N/mm；黏接銅箔於 B 面側之包銅聚醯亞胺膜則為 1.0N/mm。

[參考例 2]

除對於矽烷偶合劑之 N-苯- γ -胺丙基三甲氧基矽烷未加以部分水解而使用以外，與實施例 1 同樣地製造聚醯亞胺膜，得到包銅聚醯亞胺膜。針對此包銅聚醯亞胺膜測定 90 度剝離強度時，黏接銅箔於 A 面側之包銅聚醯亞胺膜為 0.9N/mm；黏接銅箔於 B 面側之包銅聚醯亞胺膜則為 0.7N/mm。

[參考例 3]

除將含有未水解之矽烷偶合劑(N-苯- γ -胺丙基三甲氧基矽烷) 3.5 質量%之濃度的乙醇溶液使用作塗佈液以外，與實施例 1 同樣地製造聚醯亞胺膜，得到包銅聚醯亞胺膜。針對此包銅聚醯亞胺膜測定 90 度剝離強度時，黏接銅箔於 A 面側之包銅聚醯亞胺膜為 0.9N/mm；黏接銅箔於 B 面側之包銅聚醯亞胺膜則為 0.6N/mm。

[實施例 2]

除聚醯亞胺膜作成時的平均膜厚設為 15 μ m 以外，反複進行實施例 1。針對得到之包銅聚醯亞胺膜測定 90 度剝離強度時，黏接銅箔於 A 面側之包銅聚醯亞胺膜為 0.9N/mm；黏接銅箔於 B 面側之包銅聚醯亞胺膜亦為 0.9N/mm。

[參考例 4]

除聚醯亞胺膜作成時的平均膜厚設為 15 μ m 以外，反複進行參考例 2。針對得到之包銅聚醯亞胺膜測定 90 度剝離強度時，黏接銅箔於 A 面側之包銅聚醯亞胺膜為 0.7N/mm；黏接銅箔於 B 面側之包銅聚醯亞胺膜則為 0.6N/mm。

【產業上利用性】

如上所述，依本發明，尤其於製造薄的聚醯亞胺膜時，可使得到之聚醯亞胺膜的黏著性之差異減少，並能將黏著性經改良後

的聚醯亞胺膜穩定地製造。又，可製造一種聚醯亞胺膜，於製造聚醯亞胺前驅物溶液的自支撐性膜時，鄰接於膜之支撐體的一側之面(B 面)以及未鄰接於膜之支撐體的相反側之面(A 面)二者大致無黏著性的差異。

【圖式簡單說明】

(無)

【主要元件符號說明】

(無)

五、中文發明摘要：

本發明之課題為：提供一種聚醯亞胺膜之製造方法，使得到之聚醯亞胺膜的黏著性之差異減少，並將黏著性經改良後之聚醯亞胺膜穩定地製造。

為解決上述課題，在聚醯亞胺前驅物溶液的自支撐性膜之單面或雙面塗佈一溶液，此溶液含有所含結合於矽原子之烷氧基被水解 5% 以上的矽烷偶合劑，且實質上不含水；並對其進行加熱、醯亞胺化，而製造聚醯亞胺膜。

六、英文發明摘要：

A solution containing a silane coupling agent, in which 5 % or more of the alkoxy group bound to an Si atom is hydrolyzed, and substantially no water, is applied to one side or both sides of a self-supporting film of a polyimide precursor solution, and then the self-supporting film is heated to effect imidization, thereby providing a polyimide film having a thickness of 7 μm to 30 μm with reliably improved adhesiveness.

十、申請專利範圍：

1.一種聚醯亞胺膜之製造方法，具有在聚醯亞胺前驅物溶液的自支撐性膜之單面或雙面，塗佈含有內含結合於矽原子之水解性烷氧基的矽烷偶合劑之溶液，且將其加熱、醯亞胺化之步驟；而製造出的聚醯亞胺膜之膜厚為 $7\mu\text{m}$ 以上 $30\mu\text{m}$ 以下；

其特徵為：

該含有矽烷偶合劑之溶液實質上並不含水，而於該溶液中的矽烷偶合劑，結合於矽原子之烷氧基有 5% 以上被水解。

2.如申請專利範圍第 1 項之聚醯亞胺膜之製造方法，其中，於該溶液中的矽烷偶合劑，結合於矽原子之烷氧基有 5%~95% 被水解。

3.如申請專利範圍第 1 項之聚醯亞胺膜之製造方法，其中，該含有矽烷偶合劑之溶液，係於矽烷偶合劑或矽烷偶合劑之有機溶劑溶液，以相對於烷氧基總量為 5~100 莫耳%之範圍加入水，使結合在矽原子之烷氧基水解，並依需要對其添加有機溶劑。

4.如申請專利範圍第 1 項之聚醯亞胺膜之製造方法，其中，該矽烷偶合劑含有選自胺基矽烷系矽烷偶合劑、環氧矽烷系矽烷偶合劑、氫硫系矽烷偶合劑的至少 1 成分。

5.如申請專利範圍第 1 項之聚醯亞胺膜之製造方法，其中，該含有矽烷偶合劑之溶液係含有酸觸媒。

6.一種聚醯亞胺膜，以申請專利範圍第 1 項之聚醯亞胺膜之製造方法所製造。

7.一種包銅聚醯亞胺膜，係於製造申請專利範圍第 6 項之聚醯亞胺膜時，在塗佈含矽烷偶合劑之溶液的一面，將銅層疊層而構成。

8.如申請專利範圍第 7 項之包銅聚醯亞胺膜，其係以黏接劑在聚醯亞胺膜黏接銅箔而成。

9.如申請專利範圍第 7 項之包銅聚醯亞胺膜，其係以濺鍍或蒸鍍在聚醯亞胺膜形成銅層而成。

10.如申請專利範圍第 8 項之包銅聚醯亞胺膜，其中，聚醯亞胺膜之膜厚為 $7\mu\text{m}$ 以上 $30\mu\text{m}$ 以下，90 度剝離強度為 0.7N/mm 以上。

11.如申請專利範圍第 9 項之包銅聚醯亞胺膜，其中，聚醯亞胺膜之膜厚為 $7\mu\text{m}$ 以上 $30\mu\text{m}$ 以下，90 度剝離強度為 0.7N/mm 以上。

十一、圖式：

10.如申請專利範圍第 8 項之包銅聚醯亞胺膜，其中，聚醯亞胺膜之膜厚為 $7\mu\text{m}$ 以上 $30\mu\text{m}$ 以下，90 度剝離強度為 0.7N/mm 以上。

11.如申請專利範圍第 9 項之包銅聚醯亞胺膜，其中，聚醯亞胺膜之膜厚為 $7\mu\text{m}$ 以上 $30\mu\text{m}$ 以下，90 度剝離強度為 0.7N/mm 以上。

十一、圖式：

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

(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：

(無)