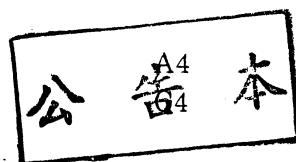


申請日期	91. 2. 27
案 號	9 1 1 0 3 6 1 5
類 別	08G 79/08, 08J 5/8



(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	聚醯亞胺膜及其製造方法
	英 文	POLYIMIDE FILM AND MANUFACTURING METHOD THEREOF
二、發明人 姓名	姓 名	1.金城 永泰 HISAYASU KANESHIRO 2.伊藤 利尚 TOSHIHISA ITOH 3.藪田 勝典 KATSUNORI YABUTA 4.赤堀 廉一 KIYOKAZU AKAHORI
	國 籍	1.2.3.4.皆日本 JAPAN
三、申請人	住、居所	1.日本國京都府宇治市神明宮東23-100 2.日本國滋賀縣大津市比叡十1-25-1 3.日本國滋賀縣大津市衣川1-26-25-207 4.日本國滋賀縣大津市雄琴北2-23-6
	姓 名 (名 稱)	日商鐘淵化學工業股份有限公司 KANEKA CORPORATION
	國 籍	日本 JAPAN
	住、居所 (事務所)	日本國大阪府大阪市北區中之島3丁目2番4號
	代 表 人 姓 名	武田 正利 MASATOSHI TAKEDA

(由本局填寫)

承辦人代碼：

大類：

IPC分類：

A6

B6

本案已向：

國(地區)	申請專利，申請日期：	案號：	， ☐ 有 ☐ 無主張優先權
日本	2001年02月27日	特願2001-52235	☒ 有 ☐ 無 主張優先權
日本	2001年03月23日	特願2001-86452	☒ 有 ☐ 無 主張優先權
日本	2001年03月30日	特願2001-99369	☒ 有 ☐ 無 主張優先權
日本	2001年05月31日	特願2001-165791	☒ 有 ☐ 無 主張優先權
日本	2001年06月07日	特願2001-172893	☒ 有 ☐ 無 主張優先權
日本	2001年11月30日	特願2001-367440	☒ 有 ☐ 無 主張優先權
日本	2002年02月15日	特願2002-38287	☒ 有 ☐ 無 主張優先權

有關微生物已寄存於：

寄存日期：

，寄存號碼：

五、發明說明 (1)

技術範疇

本發明係關於高品質之聚醯亞胺膜及可將其適當地生產之製造方法。

又，本發明係關於生產性良好，並且具有高強度之聚醯亞胺膜之製造方法。

又，本發明係關於具有機械強度，且寬方向機械特性之偏差小之聚醯亞胺膜及其製造方法。

再者，本發明係關於面內等方性優良，更且具有改良之尺寸安定性之聚醯亞胺膜及其製造方法。

再者，本發明係關於具有高彈性及低線膨脹係數之聚醯亞胺膜及其製造方法。

背景技術

聚醯亞胺膜具備耐熱性、絕緣性、耐溶劑性及耐低溫性等，被廣泛地用做電腦及IC控制之電氣及電子機器零件材料，例如軟性印刷配線板、TAB用運載膠帶之基膜、航空器等之電線被覆劑、磁性記錄用膠帶之基膜、及超導線圈之線材被覆劑等。在此等各式各樣之用途中，係適當選擇適合各個用途之聚醯亞胺膜。

對此種聚醯亞胺膜之需要日益增多，因此具有更高生產性之聚醯亞胺膜之製造方法之開發變得十分急切。

再者，近年來攜帶式電話等小型泛用機器中，聚醯亞胺膜多被使用，隨著電氣及電子零件之小型化及薄層化，迴路朝細線化進展，使用材料之尺寸變化，對於細線化之迴路構造而言，有招致斷線及短路等故障之虞。因此，電氣及

五、發明說明(2)

電子零件所使用之材料中，被要求高精度之尺寸安定性。

然而，聚醯亞胺膜之製造方法，多數情況係藉由將為前驅體之聚醯胺酸有機溶媒溶液流延或塗佈於支持體上並使其固化，然後進而加熱處理之方法製造。此種方式製造之聚醯亞胺膜及其製造方法具有以下之問題。

通常在上述之製造方法中，可藉由熱硬化法或化學硬化法任一種方法製造。例如在熱硬化法之情況，係從為聚醯亞胺前驅體之聚醯胺酸清漆中將溶媒除去形成聚醯胺酸膜後，藉由加熱變換為聚醯亞胺膜。此方法中若縮短加熱時間，將無法表現充分之物性，因而出現薄膜裂開等問題。又，在化學硬化法之情況，係將化學醯亞胺化劑混合於聚醯胺酸清漆中，得到凝膠膜，然後進而使其硬化及乾燥，以得到聚醯亞胺膜；但是若為了提高生產性，縮短部分硬化及/或部分乾燥之聚醯胺酸膜(凝膠膜)之製成時間，則凝膠膜之化學醯亞胺化將變得不充分，結果所製出之聚醯亞胺膜有扯裂延展強度(Tear propagation strength)、引張強度及接著強度等基本機械強度降低等問題點。

再者，關於聚醯亞胺膜之製造態樣，多係將為聚醯亞胺前驅體之聚醯胺酸溶液組合物，如圖4所示之方式，於押出機102中與化學醯亞胺化劑混合，從押出機102向寬方向展開後，通過狹縫模頭104之狹縫狀間隙，在環式輸送帶上連續地押出至平滑薄膜上，一面進行醯亞胺化，一面藉由乾燥及冷卻使其固化至具有自撐性之程度，然後再藉由加熱處理之方法而製造。

五、發明說明 (3)

在將此種為聚醯亞胺前驅體之聚醯胺酸組合物，藉由利用T模頭之流延法，經膜成形、加熱及乾燥完成醯亞胺化，而做成聚醯亞胺膜之情況，在流延步驟中，若醯亞胺化反應激烈地進行，樹脂膜將發生部分醯亞胺化，一方面膜上產生凝膠化之缺陷，另一方面部分醯亞胺化之凝膠狀物堵塞在狹縫模頭，有形成塗工條紋之問題。為避免此問題而控制醯亞胺化反應之方法，雖將聚醯胺酸溶液組合物冷卻至0℃下有效，但如此將使得聚醯胺酸溶液組合物之黏度有變得特別高之傾向。

在使用上述黏度範圍(亦即此種黏度比較高之樹脂溶液組合物)之情況，樹脂溶液組合物具有彈性。但是，如圖5所示，從狹縫模頭120押出之具有流動性之樹脂溶液組合物之簾幕122，隨著輸送帶速度變為高速，將會沿著進行方向被拉伸。若簾幕122沿著進行方向被拉伸，則簾幕122與引取機輸送帶124間之著地角度(θ 角)變小，簾幕122著地在輸送帶124之表面時，會將周邊之空氣包入。

其結果，在樹脂膜126與輸送帶124間將空氣封入，而在樹脂膜126之表面，殘留大小泡狀之突起部分。此種氣泡捲入之現象，使樹脂膜之乾燥步驟中，一則使樹脂膜之膜厚變薄，再則捲入之空氣膨脹使樹脂膜破裂形成缺陷部分，而成為樹脂膜表面顯著破損之原因。

再者，如上述黏度高之簾幕與黏度低之簾幕比較，彈性力強，更且由於對輸送帶之接著力大，會隨著輸送帶之動作向進行方向拉伸。但是，當簾幕隨著輸送帶朝進行方向

五、發明說明(4)

拉伸一定距離，由於樹脂膜之彈性力產生與進行方向相反之力，使得簾幕之著地點週期性地變動。由於此種週期性變動，將使所製造之樹脂膜厚度變動，其結果，發生進行方向週期性之厚度不均，以致為最終製品之薄膜之形狀成為波紋狀，而產生問題。

針對此問題，在日本專利公開公報特開平11-198157號公報(公開日1999年7月27日)中，為防止樹脂膜流延時氣泡之捲入及改善厚度不均，揭示一種將模頭中之黏度低黏度化之流延製膜方法。關於將模頭中之黏度低黏度化之方法者，提出降低樹脂溶液組合物之聚合度之方法，及提高樹脂溶液組合物之溶劑比率之方法。

但是，特開平11-198157號公報中所揭示之降低聚合度之方法所得之聚醯亞胺膜，與從等莫耳量之二胺成分及四羧酸二酐成分所得之聚醯亞胺膜相較，薄膜之機械物性大幅降低。再者，特開平11-198157號公報中所揭示之提高樹脂溶液組合物之溶劑比率之方法，由於在環式輸送帶上要使其乾燥至具有自撐性為止，因此必須大幅提高輸送帶之溫度，結果使所得之聚醯亞胺膜之機械物性降低。

如以上所述，特開平11-198157號公報所揭示之為防止樹脂膜流延時氣泡之捲入及改善厚度不均之流延製膜方法，所得之聚醯亞胺膜之機械物性大幅降低。此種機械物性之降低，在軟性印刷配線板、TAB用運載膠帶之基膜、航空器等之電線被覆劑、磁性記錄用膠帶之基膜、及超導線圈之線材被覆劑等製造步驟中，由於薄膜延伸而發生鬆弛

五、發明說明 (5)

，因而妨礙安定生產。再者，該製品中之機械耐性降低，以及製品之可信賴性下降。

再者，在上述使其固化至具有自撐性之程度，再加熱處理之步驟中，多為藉由將端部以夾子或針固定後再加熱處理之方法而製造(亦稱為拉幅(Tenter)方式)。

但是，由於夾子或針等固定工具，薄膜端部之溫度變得難以上升，所製造之聚醯亞胺膜之寬度變大，高溫處理時爐內溫度變得不均，等等原因產生寬方向之燒成不均，尤其端部之燒成不足變得顯著。再者，若為彌補端部之燒成不足，則可能將中心部分燒成過頭，因而造成物性降低之問題。

再者，關於上述之拉幅方式，在加熱步驟之加熱爐內乾燥及硬化步驟中，雖已有適當之公知技術一面抵抗凝膠膜之硬化收縮，一面將寬度保持或延伸，但被把持之端部及未受拘束之中央部分之收縮比率容易發生變異。因此，特別在端部，聚醯亞胺分子鏈以約45°之傾斜方向配向之現象成為常年之問題。該分子配向之異方性，由於與尺寸安定性有關之特性緊密相關，成為因方向所造成特性差異之原因，無法符合做為日益高度精密化之軟性印刷配線板等材料之要求。

得到等方薄膜之手段已有如日本專利公開公報特開昭60-190314號公報(公開日1985年9月27日)、日本專利公開公報特開平5-237928號公報(公開日1993年9月17日)及日本國專利公開公報特開平8-81571號公報(公開日1996年3月26日)之

五、發明說明(6)

方法。

再者，所生產之薄膜原膜一般係被裁切成所期望之適當寬度，然而為了從一張薄膜原膜得到更多製品而使產率提升，製造寬度較大之薄膜亦在進行中。

同時，上述電氣及電子零件所使用之材料中，被要求之特性之一為尺寸安定性。為提高該尺寸安定性之重要特性之一之彈性率，二胺成分可使用如對苯二胺之具有剛直構造之單體，亦即直線性高之二胺，向來廣為人知；舉例而言，日本專利公開公報特開昭64-13242號公報(公開日1989年1月18日)中記載苯均四酸酐、4,4'-二胺基二苯醚及對苯二胺所組成之三成分系聚醯亞胺之實例。然而若大量使用剛直且直線性高之單體，會使得薄膜之線膨脹係數變得過低，而變得不適合用於與銅箔等金屬箔貼合。再者，若使用剛直且直線性高之單體，則薄膜之柔軟性喪失，難以實現為軟性印刷配線板有利點之一之「可彎曲」優點。更且，為提高彈性率，例如日本專利公開公報特開昭61-111359號公報(公開日1986年5月29日)中記載另外添加3,3'-4,4'-聯苯四羧酸二酐之四成分系聚醯亞胺。然而由於單體成分數之增加，為聚醯亞胺前驅體之聚醯胺酸之聚合步驟變得複雜，其生產上有困難。再者，必須使用特殊單體，不利於成本。再者，日本專利公開公報特開昭64-20238號公報(公開日1989年1月24日)中揭示藉由延伸而改良物性之試驗。然而，必須在製造步驟中導入煩雜之延伸裝置，再者視聚醯亞胺之種類，於延伸處理之過程中有所謂「薄膜容易破斷」

五、發明說明(7)

之問題。

發明之揭示

本發明之聚醯亞胺膜之製造方法，為達成上述目的，其特徵包含將聚醯胺酸有機溶媒溶液流延或塗佈於支持體上後乾燥，以製造部分硬化及/或部分乾燥之聚醯胺酸膜之步驟，將該聚醯胺酸膜浸漬於第三級胺或第三級胺溶液中，或將該聚醯胺酸膜以第三級胺或第三級胺溶液塗佈之步驟，以及隨後將聚醯胺酸予以醯亞胺化，同時將該膜乾燥之步驟。

本發明之聚醯亞胺膜，可藉由上述任一種方法製造。

再者，本發明之聚醯亞胺膜之製造方法，為達成上述目的，其特徵包含將化學轉化劑與觸媒在聚醯胺酸之有機溶媒溶液中混合後，將得到之聚醯胺酸組物流延於支持體上，並於支持體上以至少2種程度之溫度加熱後，從支持體上將聚醯胺酸膜剝離，得到部分硬化及/或部分乾燥之聚醯胺酸膜，然後將聚醯胺酸膜中所含有之殘留醯胺酸予以醯亞胺化，且將該膜乾燥。

本發明之聚醯亞胺膜，可藉由上述任一方法製造。

再者，本發明之聚醯亞胺膜之製造方法，為達成上述目的，其特徵為包含將化學轉化劑與觸媒在聚醯胺酸之有機溶媒溶液中混合後，流延於支持體上並加熱，然後在揮發份殘留之狀態下從支持體上剝離而得到部分硬化及/或部分乾燥之聚醯胺酸膜，其中當殘留揮發份當做100重量份時，50重量份以上為觸媒，30重量份以下為溶媒，以及20重量

五、發明說明(8)

份以下為化學轉化劑及/或來自化學轉化劑之成分，繼而將殘留醯胺酸予以醯亞胺化，並將該膜乾燥。

再者，本發明之聚醯亞胺膜，可為藉由上述方法製造之聚醯亞胺膜。

再者，本發明之聚醯亞胺膜之製造方法，為達成上述目的，其特徵為在將含有聚醯胺酸之組合物流延製膜而製造聚醯亞胺膜之聚醯亞胺膜製造方法中，於聚醯胺酸之有機溶媒溶液中添加硬化劑，該硬化劑含有對醯胺酸而言為1莫耳當量以上之脫水劑及對醯胺酸而言為0.2莫耳當量以上之醯亞胺化觸媒，且脫水劑與醯亞胺化觸媒之莫耳比為1：0.15~1：0.75比例。

再者，本發明之聚醯亞胺膜，可為藉由上述方法製造之聚醯亞胺膜。

再者，本發明之聚醯亞胺膜，為達成上述目的，其特徵為製造時寬度為1 m以上之聚醯亞胺膜，通過全寬所測定之扯裂延展強度最大值與最小值之比為0.7以上，且扯裂延展強度測定時之R值為0.6 g以下。

再者，本發明人等發現①將由聚醯胺酸、脫水劑、閉環觸媒及有機溶媒形成之聚醯胺酸混合溶液，於迴轉之支持體上鑄造，進行部分加熱/乾燥至具有自撐性時，會在支持體上發生凝膠膜收縮現象，②藉由以特定比例混合脫水劑及閉環觸媒，在支持體上加熱/乾燥過程中，藉由凝膠膜與支持體之適度密著力，可使凝膠膜在支持體上保持而抑制收縮，③更且，藉由將凝膠膜以含有控制量揮發份之狀態剝離，

五、發明說明(9)

以及在固定其之寬方向端部下運送至加熱爐以進行熱處理之步驟中，以特定溫度開始加熱，可得到面內等方性優良之聚醯亞胺膜，以致達成本發明。

亦即，本發明係藉由提供以下結構所形成之新穎聚醯亞胺膜及其製造方法而達成上述目的。

1) 一種聚醯亞胺膜，其以1250 mm以上之膜寬被生產，且膜中任何位置之分子配向度MOR-c均為1.30以下，引張彈性率為2.5 GPa以上，5.0 GPa以下。

2) 一種聚醯亞胺膜之製造方法，其特徵為將由聚醯胺酸、脫水劑、閉環觸媒及有機溶媒形成之聚醯胺酸混合溶液於支持體上鑄造，形成部分加熱/乾燥至具有自撐性之薄膜(以下稱為凝膠膜)，然後固定該凝膠膜之兩端及通過加熱爐以製造聚醯亞胺膜之方法中，

(1) 上述聚醯胺酸混合溶液中混合有相對於醯胺酸單位為1.0~5.0當量之脫水劑及0.2~2.0當量之閉環觸媒，以及

(2) 上述加熱爐之開始加熱溫度係在支持體溫度+100℃以下，且控制於150~250℃之範圍內。

3) 如第2)項記載之聚醯亞胺膜之製造方法，其特徵為上述凝膠膜之殘留揮發性成分比率為15~150%。

4) 如第2)項或第3)項記載之聚醯亞胺膜之製造方法，其特徵為聚醯胺酸係以二胺成分及酸二酐成分為原料單體，藉由將彼等聚縮合反應而得到，且該二胺成分中含有之對苯二胺為全二胺成分之20莫耳%以上。

再者，本發明之聚醯亞胺膜之製造方法，為達成上述目

五、發明說明 (10)

的，將為前驅體之聚醯胺酸形成部分硬化及/或乾燥，關於具有自撐性之所謂凝膠膜則著眼於(1)特定之殘留揮發成分比率完全硬化及/或乾燥，及(2)於隨後之加熱處理中以特定之溫度條件開始加熱，藉由上述(1)及(2)之條件，可控制彈性率及線膨脹係數。

亦即，本發明之聚醯亞胺膜之製造方法，為達成上述目的，其特徵為在包含將由聚醯胺酸、脫水劑、閉環觸媒及有機溶媒形成之聚醯胺酸混合溶液於支持體上鑄造，形成部分硬化及/或乾燥至具有自撐性之薄膜(以下稱為凝膠膜)之鑄造步驟，以及固定上述凝膠膜之端部並施行熱處理之拉幅加熱步驟之聚醯亞胺膜製造方法中，藉由控制上述凝膠膜之殘留揮發成分比率及拉幅加熱步驟中之初期溫度設定，以控制彈性率及線膨脹係數。

再者，本發明之聚醯亞胺膜之製造方法，其特徵為在包含將由聚醯胺酸、脫水劑、閉環觸媒及有機溶媒形成之聚醯胺酸混合溶液於支持體上鑄造，形成部分硬化及/或乾燥至具有自撐性之薄膜(以下稱為凝膠膜)之鑄造步驟，以及固定上述凝膠膜之端部並施行熱處理之拉幅加熱步驟之聚醯亞胺膜製造方法中，藉由控制上述凝膠膜之殘留揮發成分比率及拉幅加熱步驟中之初期溫度設定，以提高彈性率且提高程度在1.0 GPa範圍內，以及降低線膨脹係數且降低程度在4 ppm範圍內。

更且，本發明之聚醯亞胺膜，期特徵為藉由上述聚醯亞胺膜之製造方法得到，且雙折射率為0.15以上。

五、發明說明 (11)

本發明之其他目的、特徵及優點，藉由以下所示之記載，可充分瞭解。再者本發明之益處，可參考附加之圖式，藉由以下之說明而明白。

圖式之簡單說明

圖1為表示求取扯裂延展強度R值之方式之圖。

圖2為表示藉由分子配向計所得到之微波透過曲線及配向主軸之圖。

圖3為表示雙折射測定之概要之圖。

圖4為表示聚醯亞胺膜之製造步驟之圖。

圖5為表示藉由流延製膜方法從模頭間隙押出之簾幕狀態之圖。

實施本發明之最佳形態

本發明之聚醯亞胺膜之製造方法，基本而言，亦可適用於任何聚醯亞胺膜之製造。

再者，「份」全部指重量份。

本發明所使用之聚醯胺酸為聚醯亞胺之前驅體，基本而言，可適用公知之所有聚醯胺酸。本發明中聚醯胺酸之聚合方法可使用所有之公知方法，不過特佳之聚合方法為如下所示之方法。亦即：

- (1)將芳香族二胺溶解於有機極性溶媒中，然後使其與實質上等莫耳之芳香族四羧酸二酐反應而聚合之方法。
- (2)將芳香族四羧酸二酐與對其而言為過小莫耳量之芳香族二胺化合物於有機極性溶媒中反應，得到於兩末端具有酸酐基之預聚物。繼而，使用芳香族二胺化合物並以使全步

五、發明說明 (12)

驟中芳香族四羧酸二酐與芳香族二胺化合物實質上成為等莫耳之方式進行聚合之方法。

(3)將芳香族四羧酸二酐與對其而言為過剩莫耳量之芳香族二胺化合物於有機極性溶媒中反應，得到於兩末端具有胺基之預聚物。繼而，於其中追加芳香族二胺化合物後，使用芳香族四羧酸二酐並使全步驟中芳香族四羧酸二酐與芳香族二胺化合物實質上成為等莫耳之方式進行聚合之方法。

(4)將芳香族四羧酸二酐溶解及/或分散於有機極性溶媒中後，使用芳香族二胺化合物並使二者成為實質上等莫耳之方式進行聚合之方法。

(5)將實質上等莫耳之芳香族四羧酸二酐與芳香族二胺化合物之混合物，於有機極性溶媒中反應而聚合之方法。

現在說明本發明中為聚醯亞胺前驅體之聚醯胺酸之製造中所使用之材料。

聚醯胺酸之製造中所使用之酸酐者，包含例如苯均四酸二酐、2,3,6,7-萘四羧酸二酐、3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐、1,2,5,6-萘四羧酸二酐、2,2',3,3'-聯苯四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐、2,2-貳(3,4-二羧苯基)丙烷二酐、3,4,9,10-二萘嵌苯四羧酸二酐、貳(3,4-二羧苯基)丙烷二酐、1,1-貳(2,3-二羧苯基)乙烷二酐、1,1-貳(3,4-二羧苯基)乙烷二酐、貳(2,3-二羧苯基)甲烷二酐、貳(3,4-二羧苯基)乙烷二酐、羥基二酐酸二酐、貳(3,4-二羧苯基)砒二酐、對伸苯基貳(偏苯三酸單酯酸酐)、伸乙基貳(偏苯三酸單酯酸酐)、雙酚A貳(偏苯三酸單酯酸酐)及彼等之類似物。彼等可單獨

五、發明說明 (13)

使用，或以任何比例之混合物使用。

彼等之中，本發明之為聚醯亞胺前驅體之聚醯胺酸中，所使用之酸二酐以苯均四酸二酐、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐、3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐及對伸苯基貳(偏苯三酸單酯酸酐)為最佳，彼等可單獨使用，或以任何比例之混合物使用。

本發明中為聚醯亞胺前驅體之聚醯胺酸之製造中可使用之適當二胺，包含4,4'-二胺基二苯基丙烷、4,4'-二胺基二苯基甲烷、聯苯胺、3,3'-二氯聯苯胺、4,4'-二胺基二苯基硫醚、3,3'-二胺基二苯基砒、4,4'-二胺基二苯基砒、4,4'-二胺基二苯基醚、3,3'-二胺基二苯基醚、3,4'-二胺基二苯基醚、1,5-二胺基萘、4,4'-二胺基二苯基二乙基矽烷、4,4'-二胺基二苯基矽烷、4,4'-二胺基二苯基乙基磷氧化物、4,4'-二胺基二苯基N-甲胺、4,4'-二胺基二苯基N-苯胺、1,4-二胺基苯(對苯二胺)、1,3-二胺基苯、1,2-二胺基苯及彼等之類似物，彼等可單獨使用，或以任何比例之混合物使用。

此等二胺中以4,4'-二胺基二苯基醚及對苯二胺為特佳，再者，可使用將彼等以100：0至0：100之比例混合，較佳以100：0至10：90之比例混合之混合物。

為合成聚醯胺酸可使用之較佳溶媒為醯胺系溶媒，亦即N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基-2-吡咯啉酮等，其中以將N,N-二甲基甲醯胺或N,N-二甲基乙醯胺單獨使用，或以任何比例之混合物使用為較佳。

聚醯胺酸溶液之濃度通常為5~35重量%，以10~30重量%

五、發明說明 (14)

為較佳。在此濃度範圍內，可得到適當之分子量及溶液黏度。

再者，聚醯亞胺可藉由將為前驅體之聚醯胺酸予以醯亞胺化而得到，而醯亞胺化可使用熱硬化法及化學硬化法中之任一種。熱硬化法為非藉由使脫水劑及醯亞胺化觸媒等作用，而僅係藉由加熱進行醯亞胺化之方法。再者，化學硬化法係於聚醯胺酸有機溶媒溶液中，使以醋酸酐等酸酐為代表之脫水劑及以異喹啉、 β -甲基吡啶及吡啶等第三級胺類等為代表之醯亞胺化觸媒作用之方法。化學硬化法中可併用熱硬化法。醯亞胺化之反應條件，可隨著聚醯胺酸之種類、膜之厚度、熱硬化法及/或化學硬化法之選擇等而變動。

在藉由化學硬化法進行醯亞胺化之情況，於本發明之聚醯亞胺膜之製造中，於聚醯胺酸中所添加之脫水劑可為例如脂肪族酸酐、芳香族酸酐、N,N'-二烷基碳化二亞胺、低級脂肪族鹵化物、鹵代低級脂肪族鹵化物、鹵代低級脂肪族酸酐、芳香族膦酸二鹵化物、亞硫醯基鹵化物或彼等2種以上之混合物。彼等之中以使用醋酸酐、丙酸酐、酪酸酐等脂肪族酸酐或彼等2種以上之混合物為較佳。

為了有效進行醯亞胺化，可將脫水劑與醯亞胺化觸媒合用。醯亞胺化觸媒可使用脂肪族第三級胺、芳香族第三級胺或雜環式第三級胺等。彼等之中以使用從雜環式第三級胺中選出者為特佳。具體而言，以使用喹啉、異喹啉、 β -甲基吡啶及吡啶等為較佳。

五、發明說明 (15)

本發明之聚醯亞胺膜之製造方法中，部分硬化及/或部分乾燥之聚醯胺酸膜(所謂凝膠膜)之製造步驟，可藉由公知之方法進行。亦即，將上述調整之聚醯胺酸有機溶媒溶液流延或塗佈於玻璃板、環式不銹鋼輸送帶或不銹鋼滾筒等支持體上，然後進行熱醯亞胺化。或者，將脫水劑及觸媒於低溫聚醯胺酸溶液中混合，繼而藉由將該聚醯胺酸溶液於支持體上鑄造成膜狀及加熱，而將脫水劑及醯亞胺化觸媒活性化。藉由此等熱或化學醯亞胺化，可製造部分硬化且具有自撐性之聚醯胺酸膜(凝膠膜)。再者，本說明書中之用語「部分硬化」或「部分乾燥」者，係指將初期之聚醯胺酸溶液中所含有之醯胺鍵之一部份予以醯亞胺化，或將初期之聚醯胺酸溶液中所含有之揮發份之一部份蒸發乾燥。對膜全體而言，所謂部分硬化或乾燥之意義有所不同。

凝膠膜為從聚醯胺酸至聚醯亞胺之硬化之中間階段，具有自撐性。凝膠膜之狀態，可藉由殘留揮發份含量及醯亞胺化率以表示。殘留揮發份含量及醯亞胺化率可藉由以下之公式算出。

殘留揮發份含量可從以下公式算出：

$$(A - B) \times 100 / B \cdots \cdots \text{式(1)}$$

(式(1)中，A及B表示以下項目，

A：凝膠膜之重量

B：將凝膠膜於450°C下加熱20分鐘後之重量)。

醯亞胺化率可使用紅外線吸光分析法，從以下公式算出：

$$(C/D) \times 100 / (E/F) \cdots \cdots \text{式(2)}$$

五、發明說明 (16)

(式(2)中，C、D、E及F表示以下項目，

C：凝膠膜在 1370 cm^{-1} 之吸收峰高度

D：凝膠膜在 1500 cm^{-1} 之吸收峰高度

E：聚醯亞胺膜在 1370 cm^{-1} 之吸收峰高度

F：聚醯亞胺膜在 1500 cm^{-1} 之吸收峰高度)。

然後，藉由針或夾子將凝膠膜寬方向之兩端固定，運送至加熱爐，將有機溶媒等揮發成分乾燥後，進行加熱處理，形成聚醯亞胺膜。

茲就本發明之聚醯亞胺膜之製造方法之一例加以說明。

本發明之用語「簾幕」者，係指具有流動性之樹脂組合物從狹縫模頭押出，至輸送帶上著地為止，於中空間隙存在之具有簾幕形狀之物。

本發明之聚醯亞胺膜之製造方法，係藉由於上述聚醯胺酸之有機溶媒溶液中添加硬化劑，該硬化劑含有對醯胺酸為1莫耳當量以上之脫水劑及對醯胺酸而言為0.2莫耳當量以上之醯亞胺化觸媒，且脫水劑與醯亞胺化觸媒之莫耳比為1：0.15~1：0.75比例，然後將形成之樹脂溶液組合物流延製膜，而構成本發明之聚醯亞胺膜之製造方法，其可得到不發生機械物性降低，且可防止樹脂膜流延時捲入氣泡並改善厚度不均之聚醯亞胺膜。

聚醯亞胺膜係將上述方法得到之聚醯胺酸清漆與硬化劑混合後，從狹縫模頭以呈平滑薄膜狀之簾幕連續地押出並於環狀輸送帶上鑄造，然後藉由乾燥冷卻形成具有自撐性之凝膠膜。將該凝膠膜進而加熱處理，成為具有目標機械

五、發明說明 (17)

物性之聚醯亞胺膜。

再者，關於脫水劑之量，相對於醯胺酸，可使用1~5莫耳當量之比例，而以1.2~4莫耳當量之比例為較佳，以1.5~3莫耳當量之比例為更佳。若在此範圍之外，一則化學醯亞胺化率降到最佳範圍以下，再則從支持體分離之離型性變差。

觸媒之量，相對於醯胺酸，可使用0.2~1.5莫耳當量之比例，而以0.25~1.2莫耳當量之比例為較佳，以0.3~1莫耳當量之比例為更佳。若在此範圍之外，一則化學醯亞胺化率降到最佳範圍以下，再則從支持體分離之離型性變差。

此等脫水劑及醯亞胺化觸媒之量達到上述最佳範圍，且莫耳比以使用1：0.15~1：0.75之比例為較佳，而以使用1：0.2~1：0.7之比例為更佳。醯亞胺化觸媒之量，若相對於脫水劑1莫耳，低於0.15莫耳，則化學醯亞胺化無法充分進行，一則成為造成強度降低之原因，再則從支持體分離變得困難。再者，醯亞胺化觸媒之量，若相對於脫水劑1莫耳，高於0.75莫耳，則硬化速度有變快傾向，於樹脂膜上將發生部分醯亞胺化，此一方面容易造成膜上之凝膠缺陷，另一方面部分醯亞胺化之凝膠狀物堵塞在狹縫模頭，而容易形成塗工條紋等問題。

再者，於100份聚醯胺酸溶液中添加之硬化劑量，可為30~80份，而以35~75份為較佳，以35~70份為更佳。若硬化劑之添加量少於30份，則添加硬化劑所形成之樹脂溶液組合物之黏度變高，會捲入氣泡，容易發生厚度不均增大等現象。再者，若硬化劑之添加量多於80份，則有因乾燥須

五、發明說明 (18)

耗費許多時間而使生產性降低，且由於溶劑使用量增加使得成本變高之問題。

添加硬化劑所形成之樹脂溶液組合物之黏度，在0℃以B型黏度計測定時，迴轉黏度以600泊(Poise)以下為較佳，而以400泊以下為更佳。當添加硬化劑所形成之樹脂溶液組合物之黏度高於600泊時，若仍維持高生產性之方式，則容易發生厚度不均增大，捲入氣泡之量增加等問題。

再者，本發明之聚醯亞胺膜製造方法之另一例，係包含將上述聚醯胺酸膜(凝膠膜)浸漬於第三級胺或第三級胺溶液中，或者將第三級胺或第三級胺溶液塗佈於聚醯胺酸膜上之步驟之製造方法。亦即，包含：

將聚醯胺酸有機溶媒溶液流延或塗佈於支持體上後乾燥，以製造部分硬化及/或部分乾燥之聚醯胺酸膜之步驟；

將該聚醯胺酸膜浸漬於第三級胺或第三級胺溶液中，或將第三級胺或第三級胺溶液塗佈於聚醯胺酸膜上之步驟；以及

隨後將聚醯胺酸予以醯亞胺化成聚醯亞胺，且將該膜乾燥之步驟。

該製造方法中，聚醯胺酸之醯亞胺化亦可使用化學硬化法，在此種情況中脫水劑之量，相對於聚醯胺酸溶液中之醯胺酸莫耳數而言，可使用0.5~5倍量，而以1~4倍量為較佳，以1.5~3倍量更佳。

醯亞胺化觸媒之量，相對於聚醯胺酸溶液中之醯胺酸莫耳數而言，可使用0.1~2倍量，而以0.2~1倍量為較佳。若過

五、發明說明 (19)

少則醯亞胺化率有變得比最佳範圍小之傾向，若過多則硬化變快，在支持體上流延變得困難。

凝膠膜之殘留揮發份含量在5~500%之範圍內，而以5~100%為較佳，以10~80%為更佳，又以30~60%之範圍為最佳。使用此範圍之薄膜為較佳，若在此範圍之外則很難出現期望之效果。再者，凝膠膜之醯亞胺化率為50%以上之範圍，而以80%以上為較佳，以85%以上為更佳，又以90%以上之範圍為最佳。使用此範圍之薄膜為較佳，若在此範圍之外則很難出現期望之效果。

若依照本發明之聚醯亞胺膜之製造方法，於上述殘留揮發份含量及醯亞胺化率之範圍內所得到凝膠膜之範圍中，凝膠膜之製成時間，可比以往之凝膠膜製造時間縮短10~70%，甚至20~70%。

再者，將藉由前述熱硬化法或化學硬化法得到之部分硬化及/或部分乾燥之聚醯胺酸膜用第三級胺或第三級胺溶液塗佈，或將該部分硬化及/或部分乾燥之聚醯胺酸膜，浸漬於第三級胺或第三級胺溶液中之步驟。

用於塗佈或浸漬該部分硬化及/或部分乾燥之聚醯胺酸膜(凝膠膜)之第三級胺，可使用脂肪族第三級胺、芳香族第三級胺或雜環式第三級胺等。其等之中以使用從雜環式第三級胺中選出者為特佳。具體而言，以使用喹啉、異喹啉、 β -甲基吡啶及吡啶等為較佳。此等第三級胺可單獨使用，或以2種以上之混合物使用。再者亦可做為有機溶劑溶液使用，此種情況用任何溶媒稀釋均無關係，例如可使用醯胺

五、發明說明 (20)

系溶媒，亦即N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基-2-吡咯啉酮等，其中以將N,N-二甲基甲醯胺或N,N-二甲基乙醯胺單獨使用，或以任何比例之混合物使用為較佳。稀釋使用之情況，使用任何濃度均可，但較佳使用第三級胺之濃度被調製成100~5重量%之溶液。若使用過度稀薄之溶液，則本發明目的之一之抑制強度降低之效果將會變小。

將第三級胺或第三級胺溶液塗佈於凝膠膜上之方法，可使用當業者能用之公知方法。例如，可利用凹版塗佈、噴霧塗佈或刀塗佈等塗佈方法，從塗佈量之控制均勻之觀點而言，以使用凹版塗佈機為特佳。塗佈量，以1 g/m²以上至40 g/m²為較佳，而以5 g/m²以上至30 g/m²為更佳。若塗佈量少於此範圍則抑制強度降低變得困難。若塗佈量多於此範圍則薄膜之外觀變差。

再者，對於浸漬於第三級胺或第三級胺溶液中之方法並無特別限制，一般可利用浸漬塗佈法。具體而言，可在注入上述溶液之槽中將凝膠膜連續地或批次地浸漬而進行。關於浸漬時間，為1秒以上至100秒，而以1~20秒為較佳。若比此範圍長，則薄膜之外觀變差，若浸漬時間過短，則抑制強度降低變得困難。

被第三級胺或第三級胺溶液塗佈或浸漬之凝膠膜，隨後雖增加除去薄膜表面多餘液滴之步驟，但以能得到薄膜表面沒有不均而外觀優良之聚醯亞胺膜為較佳。液滴之除去，可利用以壓輪擠壓溶液、氣刀、刮刀板、擦拭或吸取等

五、發明說明 (21)

公知方法，但從薄膜外觀、液體限制性及作業性之觀點而言，以使用壓輪為較佳。

如上述方式，被第三級胺或第三級胺溶液塗佈或浸漬之凝膠膜，為避免硬化時收縮，進行將端部固定之加熱步驟。將凝膠膜中之水分、殘留溶媒、殘存轉化劑及觸媒除去，將未醃亞胺化之醃胺酸完全醃亞胺化，得到聚醃亞胺膜。此乾燥步驟之溫度條件，係以最終升溫至500~580℃，並於此溫度範圍內加熱1~400秒為較佳。比此溫度高之溫度，及/或若加熱時間長，會引起薄膜熱劣化之問題。相反地，比此溫度低之溫度，及/或若加熱時間短，則無法呈現預定之效果。

藉由上述本發明之聚醃亞胺膜之製造方法所製造之聚醃亞胺膜，縱使縮短凝膠膜之製成時間，亦可得到能保持所期望機械強度之聚醃亞胺膜。因此，藉由縮短凝膠膜之製成時間可使生產性改善，並可得到能防止扯裂延展強度及接著強度降低，及使引張強度提高之聚醃亞胺膜。

本發明之聚醃亞胺膜，適合做為軟性印刷基板、一般磁性記錄用等之磁性膠帶、磁碟及太陽電池等半導體零件之鈍化膜等。

再者對於本發明之聚醃亞胺膜之製造方法之另一例加以說明。

該製造方法為在控制殘留揮發份之狀態下將凝膠膜從支持體上剝離，繼而將該膜醃亞胺化之方法，亦即：

將脫水劑及醃亞胺化觸媒在上述聚醃胺酸之有機溶媒溶

五、發明說明 (22)

液中混合後，流延於支持體上並加熱，然後在揮發份殘留之狀態下將其從支持體上剝離，得到部分硬化及/或部分乾燥之聚醯胺酸膜，其中當殘留揮發份當做100重量份時，50重量份以上為觸媒，30重量份以下為溶媒，且20重量份以下為脫水劑及/或來自脫水劑之成分，繼而將殘留醯胺酸予以醯亞胺化，並將該膜乾燥，而構成本發明之聚醯亞胺膜之製造方法。

相對於聚醯胺酸溶液之脫水劑添加量，可視溶液中聚醯胺酸濃度及聚醯胺酸分子中醯胺酸鍵結部位之密度適當地決定，例如在苯均四酸酐及4,4'-二胺基二苯醚形成濃度為18.5重量%之聚醯胺酸之情況，相對於聚醯胺酸溶液100份，可使用1~80份之脫水劑，以5~70份為較佳，以10~50份之比例為更佳。若該量過多，則容易混合不良，若過少，則化學醯亞胺化之進行(硬化)傾向於遲緩。

相對於聚醯胺酸溶液之醯亞胺化觸媒添加量，可視溶液中聚醯胺酸濃度及聚醯胺酸分子中醯胺酸鍵結部位之密度適當地決定，例如在苯均四酸酐及4,4'-二胺基二苯醚所形成濃度為18.5重量%之聚醯胺酸之情況，相對於聚醯胺酸溶液100份可使用0.1~30份之觸媒，而以0.5~20份為較佳，以1~15份之比例為更佳。若該量過少，則化學醯亞胺化之進行(硬化)有困難之傾向，若過多，則化學醯亞胺化之進行(硬化)變快，在支持體上流延變得困難。

將脫水劑與醯亞胺化觸媒於低溫聚醯胺酸溶液中混合，繼而將此聚醯胺酸溶液於玻璃板、鋁箔、環式不銹鋼輸送

五、發明說明 (23)

帶或不銹鋼滾筒等之支持體上鑄造成薄膜狀，在支持體上以 $80^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ (而以 $100^{\circ}\text{C} \sim 180^{\circ}\text{C}$ 為較佳)之溫度領域加熱，藉由將脫水劑及觸媒活性化，得到部分硬化及/或乾燥後從支持體上剝離之凝膠膜。

凝膠膜之殘留揮發份含量在5~500重量%之範圍內，而以10~200重量%為較佳，以10~80%重量為更佳，又以30~60重量%之範圍為最佳。宜使用此範圍之薄膜，現實上較佳以100重量%以下為目標來製造。若在此範圍之外，將很難出現期望之效果。

又關於此處之加熱條件，將上述所得到之凝膠膜一面於N-甲基-2-吡咯酮中震盪48小時一面浸漬後，藉由氣體層析法測定，以定量凝膠膜中殘存之觸媒及主要溶媒含量，當將總殘留揮發份當做100重量份(但不考慮水份含量)時，使用之條件為：觸媒量為50重量份以上，以60重量份以上為較佳，以70重量份以上為更佳，溶媒量為30重量份以下，以25重量份以下為較佳，以20重量份以下為更佳，以及脫水劑及/或來自脫水劑之成分為20重量份以下，但以15重量份以下為較佳，以10重量份以下為更佳。具體而言，有主要溶媒與觸媒重量比之變更，乾燥溫度之變更，熱風量之變更，熱風風速之變更，加熱時間之變更，支持體溫度之變更等。此等條件隨著觸媒及主要溶媒之沸點、觸媒之添加量、膜厚度、聚醯胺酸之種類及生產速度等而變動。

觸媒、溶媒、脫水劑及/或來自脫水劑之成分之含量在上述範圍之外時，為本發明目的之提高生產性及抑制強度降

五、發明說明 (24)

低若要同時達成，將變得困難。

將上述凝膠膜之端部固定並加熱，以將殘留之醯胺酸完全醯亞胺化，可以改善本發明製造方法之生產性，防止扯裂延展強度及接著強度降低，以及得到引張強度提高之聚醯亞胺膜。

此時，最後在500~580℃之溫度加熱15~400秒為較佳。若比此溫度高及/或時間長，會引起薄膜熱劣化之問題。相反地，若比此溫度低及/或加熱時間短，則無法呈現預定之效果。

再者，以此方式得到之聚醯亞胺膜，藉式(3)；

$$(\text{加熱減量率}) = (X - Y) / Y \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \text{式(3)}$$

(X：在150℃加熱10分鐘後之膜質量，及

Y：在450℃加熱20分鐘後之膜質量)

計算之加熱減量率為0.2~2.5重量%，而以0.3~2.0重量%為較佳，以0.3~1.5重量%為更佳，以0.5~1.5重量%為最佳；並且在加熱減量份中，觸媒為膜之總重量之0.01重量%以上，以0.05重量%以上為較佳，以0.1重量%以上為更佳，在本製造方法之所有加熱階段中，加熱溫度及加熱時間可適當地調節。若加熱減量率及加熱減量成分在上述範圍之外，則無法呈現預定之效果。

加熱減量之測定方法如以下所示。亦即，用已測定空重之鋁箔將膜包裝，在150℃加熱10分鐘。經過10分鐘後從烘箱中取出，迅速移入乾燥器。冷卻2分鐘後，測定每個鋁箔之重量，減去鋁箔之空重，得到初期重量X。測定初期重量

五、發明說明 (25)

X後，繼而在450℃加熱20分鐘。經過20分鐘後從烘箱中取出，迅速移入乾燥器。冷卻2分鐘後，測定每個鋁箔之重量，減去鋁箔之空重，得到加熱後之重量Y。本測定方法中，所有操作均需迅速進行。

再者，說明本發明之聚醯亞胺膜之製造方法之另一例。該製造方法為包含將聚醯胺酸之組合物流延於支持體上，然後於支持體上將聚醯胺酸組合物以至少2種程度之溫度連續加熱之步驟之製造方法，亦即：

將脫水劑與醯亞胺化觸媒在上述聚醯胺酸之有機溶媒溶液中混合後，將得到之聚醯胺酸組合物流延於支持體上，並於支持體上以至少2種程度以上之溫度加熱後，從支持體上將膜剝離，而得到部分硬化及/或部分乾燥之聚醯胺酸膜，然後將殘留醯胺酸予以醯亞胺化，並將該膜乾燥，藉此構成本發明之聚醯亞胺膜之製造方法。

關於脫水劑之量，相對於聚醯胺酸溶液100份，可使用1~80份之脫水劑，而以5~70份為較佳，以10~50份之比例為更佳。若該量過少，則醯亞胺化率有變得比適當範圍小之傾向，若過多，則硬化速度變快，在支持體上之流延將變得困難。

關於醯亞胺化觸媒之添加量，相對於聚醯胺酸溶液100份，可使用0.1~30份，而以0.5~20份為較佳，以1~15份之比例為更佳。若該量過少，則醯亞胺化率有變得比適當範圍小之傾向，若過多，則硬化速度變快，在支持體上之流延將變得困難。

五、發明說明 (26)

再者，將脫水劑與醯亞胺化觸媒於低溫聚醯胺酸溶液中混合，繼而將此聚醯胺酸溶液於玻璃板、鋁箔、環式不銹鋼輸送帶或不銹鋼滾筒等支持體上鑄造成薄膜狀，然後在支持體上以 $80^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$ (而以 $100^{\circ}\text{C}\sim 180^{\circ}\text{C}$ 為較佳)之溫度領域中之至少2種程度之溫度進行分段式加熱，藉由活性化脫水劑及觸媒，部分硬化及/或乾燥後從支持體上剝離，得到凝膠膜。

凝膠膜之揮發份含量在5~500重量%之範圍，而以5~100重量%為較佳，以10~80%重量為更佳，又以30~60重量%之範圍為最佳。使用此範圍之薄膜為較佳，若在此範圍之外則很難出現期望之效果。

以至少2種程度之溫度進行分段式加熱時，最初之加熱階段可在 $80^{\circ}\text{C}\sim 160^{\circ}\text{C}$ ，而以 $100^{\circ}\text{C}\sim 140^{\circ}\text{C}$ 之溫度領域下加熱為較佳。此時，第1階段之溫度T1若過低，則凝膠膜之揮發份含量有變大之傾向，若過高，則脫水劑及觸媒之揮發速度變快，化學醯亞胺化變得難以進行。

以至少2種程度之溫度進行分段式加熱時，最後之加熱階段可在 $120^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$ ，而以 $140^{\circ}\text{C}\sim 180^{\circ}\text{C}$ 之溫度領域下加熱為較佳。此時，若溫度T2過低，則凝膠膜之揮發份含量有變大之傾向，亦即使生產性降低。再者，若溫度T2過高，則凝膠膜中之揮發份含量變得比適當範圍小，很難呈現預定之效果。

再者，以3種程度以上之溫度進行分段式加熱時，除最後與最後之加熱階段外，中間之加熱階段可在 $80^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$ ，

五、發明說明 (27)

而以 $100^{\circ}\text{C} \sim 180^{\circ}\text{C}$ 之溫度領域下加熱為較佳。

再者，以至少2種程度以上之溫度狀況進行分段式加熱時，加熱之初期階段中，必須抑制脫水劑及觸媒之揮發，同時使脫水劑及觸媒活性化以進行硬化，而在後期階段中，由於必須進行乾燥，以隨著加熱階段之進行而將溫度升高為較佳。

上述第1階段之溫度 T_1 之溫度變動幅度以 $-10^{\circ}\text{C} \sim +10^{\circ}\text{C}$ 為較佳，而以 $-5^{\circ}\text{C} \sim +5^{\circ}\text{C}$ 為更佳。同樣地，第2階段之溫度 T_2 之溫度變動幅度以 $-10^{\circ}\text{C} \sim +10^{\circ}\text{C}$ 為較佳，而以 $-5^{\circ}\text{C} \sim +5^{\circ}\text{C}$ 為更佳。依照需要，以第3階段以上之溫度加熱之情況，亦可採用同樣之溫度變動幅度。

為縮短生產時間，在溫度 T_1 加熱後，可於短時間內升溫至 T_2 溫度。

將如上述方式得到之凝膠膜之端部固定，以避免硬化時收縮，以及乾燥除去水、殘留溶媒、殘存轉化劑及觸媒，然後使殘留之醯胺酸完全醯亞胺化，可以改善本發明之製造方法之生產性，防止扯裂延展強度及接著強度降低，以及得到引張強度提高之聚醯亞胺膜。

此時，最後較佳在 $500 \sim 580^{\circ}\text{C}$ 之溫度加熱 $5 \sim 400$ 秒。若比此溫度高及/或時間長，會引起薄膜熱劣化之問題。相反地，若比此溫度低及/或加熱時間短，則無法呈現預定之效果。

再者，以此方式得到之聚醯亞胺膜，依上述式(3)計算之加熱減量率為 $0.2 \sim 2.5$ 重量%，而以 $0.3 \sim 2.0$ 重量%為較佳，以 $0.3 \sim 1.5$ 重量%為更佳，以 $0.5 \sim 1.5$ 重量%為最佳；並且，

五、發明說明 (28)

在加熱減量份中，觸媒為膜之總重量之0.01重量%以上，而以0.05重量%以上為較佳，以0.1重量%以上為更佳，在本製造方法之所有加熱階段中，可適當地調節加熱溫度及加熱時間。若加熱減量率及加熱減量成分在上述範圍之外，則無法呈現預定之效果。

再者，本發明之聚醯亞胺膜，若製造時寬度為1 m以上，通過全寬所測定之扯裂延展強度最大值與最小值之比為0.7以上，且最端部之扯裂延展強度測定時之R值為0.6 g以下，則最端部之燒成充分，且其與中心部之燒成不均變小。

此處扯裂延展強度最大值與最小值之比較佳為0.7以上，而以0.75以上為更佳，以0.80以上為特佳。最佳燒成溫度，雖可隨聚醯亞胺之種類而適當變更或設定，但一般扯裂延展強度在燒成不足之情況，有變大之傾向，而過度燒成之情況，則有變小之傾向。因此，若扯裂延展強度最大值與最小值之比低於0.7，將見到在寬方向物理特性多半顯著變差。通過全寬所測定之扯裂延展強度最大值與最小值之比，為對於在膜之寬方向每隔10 cm採取之樣品，依據ASTM D-1938測定扯裂延展強度，然後計算(最小值)/(最大值)之比而求得之值。

再者，最端部之扯裂延展強度測定時之R值為0.6 g以下，而以0.4 g以下為較佳，以0.3 g以下為更佳。此值若高於0.6 g，多半有過度之燒成不足或燒成過度之情況。最端部之扯裂延展強度測定時之R值，為從用針或夾子固定之處，以膜內側10 mm之處做為基點，採取寬2.5 cm x 7.5 cm之樣品，

五、發明說明 (29)

於該樣品之測定中，求取最大值與最小值差之值。

本發明之聚醯亞胺膜，例如係藉由將在聚醯胺酸之有機溶媒溶液中添加硬化劑而成之樹脂溶液流延製膜之方法而得到，其中該硬化劑，相對於醯胺酸，含有1.0~3.0莫耳當量之脫水劑及0.3莫耳當量以上之醯亞胺化觸媒。

脫水劑之量，相對於醯胺酸，可使用1.0~3.0莫耳當量，而以1.5~2.5莫耳當量為較佳；醯亞胺化觸媒之量，相對於醯胺酸，可使用0.3莫耳當量以上，而以0.4莫耳當量以上為較佳。脫水劑之量若在此範圍之外，聚醯亞胺膜各種特性將降低。再者，醯亞胺化觸媒過少，則化學醯亞胺化將變得不充分，所得到之聚醯亞胺膜之各種特性有降低之傾向。

聚醯亞胺膜係將上述方法得到之聚醯胺酸清漆與硬化劑混合後，從狹縫模頭以平滑薄膜狀之簾幕連續地押出，並在不銹鋼製滾筒或環狀輸送帶等支持體上鑄造，在支持體上以80℃~200℃(而以100℃~180℃為較佳)之溫度領域加熱，藉由將脫水劑及醯亞胺化觸媒活性化，並於部分硬化及/或乾燥後從支持體上剝離，得到凝膠膜。

凝膠膜之揮發份含量在5~500%之範圍內，而以5~100%為較佳，以10~80%為更佳，又以30~60%之範圍為最佳。使用此範圍之薄膜為較佳，若在此範圍之外則很難得到具有優良機械強度之薄膜。

將上述凝膠膜之端部固定，以避免硬化時收縮，且乾燥除去水、殘留溶媒、殘存轉化劑及觸媒，然後使殘留之醯胺酸完全醯亞胺化，可得到通過全寬時機械特性之偏差少

五、發明說明 (30)

之聚醯亞胺膜。

此時，最後較佳在 $500\sim 580^{\circ}\text{C}$ 之溫度加熱 $5\sim 400$ 秒。若比此溫度高及/或時間長，容易引起薄膜熱劣化之問題，寬方向燒成不均增加之場合頗多。

再者，說明本發明之聚醯亞胺膜之另一例。

本發明之聚醯亞胺膜為以 1250 mm 以上膜寬生產，且膜中任何位置之分子配向度MOR-c均為 1.30 以下，引張彈性率為 2.5 GPa 以上， 5.0 GPa 以下之聚醯亞胺膜。

此種膜係由以下製造方法得到：將由聚醯胺酸、脫水劑、醯亞胺化觸媒及有機溶媒形成之聚醯胺酸混合溶液於支持體上鑄造，形成部分硬化及/或乾燥至具有自撐性之薄膜（以下稱為凝膠膜），然後固定該凝膠膜之兩端並通過加熱爐，而製得聚醯亞胺膜，在該製造方法中，

(1) 上述聚醯胺酸混合溶液係由，相對於醯胺酸單位， $1.0\sim 5.0$ 當量之脫水劑與 $0.2\sim 2.0$ 當量之醯亞胺化觸媒混合而形成，並且，

(2) 上述加熱爐之開始加熱溫度係在支持體溫度 $+100^{\circ}\text{C}$ 以下，且控制於 $150\sim 250^{\circ}\text{C}$ 之範圍。

脫水劑之添加量，係從可將支持體上加熱/乾燥階段之膜收縮抑制於最小程度之觀點考量，相對於聚醯胺酸之醯胺酸單元，以添加 $1.0\sim 5.0$ 當量為較佳，而以 $2.0\sim 4.0$ 當量為更佳，以 $1.5\sim 3.0$ 當量之範圍調製為最佳。若在此範圍之外，傾向於無法得到等方性優良之膜，再者，若低於 1.0 之範圍，則醯亞胺化未充分進行，無法得到有充分強度之凝膠膜

五、發明說明 (31)

。又，凝膠膜從支持體上之剝離將變得困難。再者，若高於5.0，則聚醯胺酸之醯亞胺化變快，使凝膠膜與支持體之適度密著性受損，凝膠膜有於支持體上收縮之傾向。

醯亞胺化觸媒之量，相對於聚醯胺酸之醯胺酸單元，以添加0.1~2.0當量為較佳，而以0.3~1.5當量為更佳，以0.5~1.0當量調製為最佳。

醯亞胺化觸媒之量若高於2.0，則聚醯胺酸之醯亞胺化變快，支持體上或與聚醯胺酸之混合過程中發生部分醯亞胺化，於薄膜中發生凝膠狀缺陷物。再者，凝膠狀缺陷物於狹縫模頭堵塞，有產生條紋狀缺陷之傾向。再者，若低於0.1之範圍，則支持體上之硬化/乾燥未充分進行，有引起強度降低之傾向。

將脫水劑及醯亞胺化觸媒以上述適當之範圍混合之聚醯胺酸混合溶液，從狹縫模頭流出而在迴轉之金屬滾筒或環式輸送帶等支持體上呈薄膜狀流延，藉由在支持體上加熱，使部分硬化及/或乾燥，得到具有自撐性之凝膠膜。在支持體上將鑄造之聚醯胺酸混合溶液加熱之情況，可使用熱風或遠紅外線放射熱。再者，於支持體本身加熱亦可。更且，若為使用熱風或遠紅外線放射熱之手法，其亦可與支持體本身加熱之手法組合使用。

此處，醯亞胺化率為50%以上，而以80%以上為較佳，又以90%以上之範圍為最佳。上述「部分醯亞胺化」者，以此範圍之薄膜為較佳，若在此範圍之外則有難以出現期望效果之情況。

五、發明說明 (32)

再者，殘留揮發成分率，其範圍為15~300%，而以15~150%為較佳，以30~80%為更佳，又以30~60%為最佳。使用此殘留揮發成分率範圍之薄膜為較佳，若在低於此範圍下於支持體上加熱，則薄膜不只醃亞胺化及乾燥，而且進行熱劣化，所得到之聚醃亞胺膜很難保持充分之強度。再者，若高於此範圍，則後段之加熱步驟中會發生膜破斷等問題，損及生產性。

然後，將凝膠膜之寬方向兩端藉由針或夾子固持，運送至加熱爐，使有機溶媒等揮發成分乾燥後，進行熱處理，成為聚醃亞胺膜。加熱爐依照運送方式可採取連續性升溫，或階段性升溫之構造，然而兩者本質上並無差異，任何一種情況，其加熱開始溫度以上述支持體上蒙氣溫度+100℃以下為較佳，而以支持體上蒙氣溫度+80℃以下為更佳。並且控制在150~250℃，較佳180℃~200℃之溫度範圍內甚為重要。支持體與加熱爐之溫度差若在此範圍之外，則有得不到等方性良好之膜之傾向。再者，加熱開始溫度若在上述適合範圍之外，凝膠膜中所含有之揮發成分由於突沸使膜表面發生發泡缺陷，有損及膜平滑性之情況。

然後，最後經由在450℃~580℃(以500~580℃為較佳)之溫度加熱15~400秒之步驟，構成本發明之聚醃亞胺膜之製造方法。

本發明中以1250 mm以上之膜寬生產之膜，係以1250 mm以上之膜寬通過加熱爐而製造之膜，此種寬度較大之膜之製造步驟中呈現顯著之效果，不過無庸置疑地可裁切成所

五、發明說明 (33)

需要寬度之膜。

以此種方式製造之等方性聚醯亞胺膜，寬方向之任意點中分子配向之異方性很小。亦即，藉由寬方向之任意點中分子配向度MOR-c值為1.3以下(以1.2以下為較佳)，可將彈性率、抗張力及線膨脹係數等特性因測定方向造成之差異抑制於最小限度。尤其適合做為要求高尺寸安定性之金屬箔或金屬薄膜積層軟性印刷配線板、TAB用運載膠帶或軟性印刷配線板用之覆蓋膜(Coverlay film)等。

再者，說明本發明之聚醯亞胺膜製造之另一例。

本發明中所使用之聚醯胺酸，通常，藉由將芳香族酸二酐至少1種及芳香族二胺至少1種以實質上等莫耳量於有機溶媒中溶解，將得到之聚醯胺酸有機溶媒溶液在控制溫度之條件下攪拌至上述酸二酐與二胺之聚合完畢為止而製造。此等聚醯胺酸溶液，通常以15~25重量%之濃度被得到。在此範圍之濃度下，可得到適當之分子量及溶液黏度。

又，在本發明中之醯亞胺化，可適當地使用化學硬化法。

上述之二胺中，對本例而言，以併用4,4'-二胺基二苯醚及對苯二胺為較佳，不過為了使彈性率提升及實現與金屬同等之低線膨脹係數，對苯二胺在全部二胺成分中，以使用20莫耳%以上65莫耳%以下為較佳，而以使用25莫耳%以上50莫耳%以下為更佳。若低於此範圍，有無法得到本發明效果之傾向。再者，若低於此範圍，有線膨脹係數變得過小之傾向，因此在將金屬層經由接著劑或直接積層而形成軟性印刷配線板等用途上不適用。

五、發明說明 (34)

在本例中，上述脫水劑之量，相對於聚醯胺酸溶液100份，可使用1~80份之脫水劑，而以5~70份為較佳，以10~50份之比例為更佳。

本例中，上述醯亞胺化觸媒之量，相對於聚醯胺酸有機溶液100份，可使用0.1~30份，而以0.5~20份為較佳，以1~15份之比例為更佳。若該量過少，則醯亞胺化率有變得比適當範圍小之傾向，若過多，則硬化速度變快，在支持體上流延變得困難。

在本例中，上述之式(2)算出之醯亞胺化率為50%以上，而以70%以上為較佳，又以80%以上之範圍為最佳。上述「部分醯亞胺化」者，以此範圍者為較佳。低於此範圍，則從支持體上剝離變難，或者自撐性有發生問題之情況。

再者，本例中上述之式(1)所算出凝膠膜之殘留揮發成分率，其值在50~300%之範圍內，而以80~250%為較佳，又以100~200%為最佳。使用此範圍之薄膜為較佳，若使用高於此殘留揮發成分率之薄膜，則缺乏自撐性，當薄膜運送至加熱爐時，有可能發生拉伸及破斷等問題，無法進行安定之生產性。再者，若使用低於此殘留揮發成分率之凝膠膜，則有難以呈現預定效果之傾向。

更且，將上述凝膠膜加熱除去殘存溶劑(乾燥)，理當同時使硬化(醯亞胺化)完成，然而為避免乾燥及硬化時凝膠膜之收縮，必須將凝膠膜之端部用針或拉幅夾挾持於拉幅框處，再運送至加熱爐。此時，上述加熱爐之初期溫度以200~400℃為較佳，而且，若在250~350℃將更能發揮預定

五、發明說明 (35)

之效果。若在比該溫高之溫度範圍，由於急遽加熱，薄膜易於爐內破斷。或者，由於溶媒等殘留揮發成分之突沸，有可能在薄膜表面產生發泡狀之缺陷。又，若在比該溫低之溫度範圍，則有難以呈現預定效果之傾向。

如上所述，本發明人等發現將凝膠膜之殘留揮發成分率與拉幅加熱爐之初期溫度設定控制於特定之範圍內，對於最後得到之聚醯亞胺膜之彈性率及線膨脹係數將直接帶來良好的效果。更且，為避免凝膠膜之破斷及膜表面之發泡，不損及生產性，使此等效果得到最大發揮，詳細步驟如下所述。

在上述較佳範圍之殘留揮發成分率中比較低之殘留揮發成分率，亦即50~150重量%，更佳80~150重量%，最佳100~150重量%，拉幅加熱爐之初期溫度可設定為250~400℃，較佳300~400℃，最佳350~400℃。此種情況中由於凝膠膜之殘留揮發成分低且自撐性優良，薄膜之破斷及殘留揮發成分之突沸難以發生，拉幅加熱爐之初期溫度可設定較高。

另一方面，上述較佳範圍之殘留揮發成分率中比較高之殘留揮發成分率，亦即150~300重量%，更佳150~250重量%為更佳，最佳150~200重量%之情況，拉幅加熱爐之初期溫度可設定為200~350℃，而以200~300℃為較佳，以200~250℃之範圍為最佳。此種情況中由於凝膠膜之殘留揮發成分多且自撐性差，為了不降低生產性且得到本發明之效果，可將拉幅加熱爐之初期溫度設定於上述較佳範圍中比較低者。

五、發明說明 (36)

凝膠膜之殘留揮發成分率，雖受聚醯亞胺樹脂之種類、厚度、所用之溶媒、支持體之加熱時間及加熱能量等而有某些程度之控制，但總而言之，在如上述之較佳範圍內控制殘留揮發成分率上，以設定拉幅加熱爐之初期溫度為較佳。

之後，最後經由在 $450^{\circ}\text{C} \sim 600^{\circ}\text{C}$ (而以 $500 \sim 600^{\circ}\text{C}$ 之溫度為較佳)之溫度加熱 $15 \sim 400$ 秒之步驟，構成本發明之聚醯亞胺膜之製造方法。在該加熱爐中，上述較佳範圍之溫度至所謂最高燒成溫度為止，連續地(無階段地)升溫上去之構造或者階段地升溫上去之構造所能獲得的結果，兩者本質上並無差異。在任一情況，將加熱開始溫度設定於上述之最佳範圍甚為重要。

如以上方式所製造之聚醯亞胺膜，與使用同一種原料(以同樣方式製造為前驅體之聚醯胺酸)之其他製膜方法所得到之醯亞胺膜相比，可達到雙折射大，高彈性且低線膨脹係數。舉例而言，可得到雙折射為 0.15 以上之聚醯亞胺膜。更詳細而言，若藉由本發明之方法，可在不損失生產性下，提高彈性率且提高程度在 1.0 GPa 範圍內，以及降低線膨脹係數且降低程度在 4 ppm 範圍內。因此，若藉由本發明，可得到適合使用於軟性印刷配線板之基板、覆蓋膜、或TAB用運載膠帶之基膜之聚醯亞胺膜。

以下舉出實施例，具體地說明本發明之效果，然而本發明不被以下之實施例所限定，本技藝人士可在不超脫本發明之範圍下進行各種變更、修正及改變。

五、發明說明 (37)

聚醯亞胺膜之扯裂延展強度，係依據ASTM D-1938，引張強度係依據JIS C-2318而測定。

接著強度係使用尼龍·環氧系接著劑，將電解銅箔(三井金屬礦業社製，商品名3ECVLP，厚度35 μm)與聚醯亞胺膜貼合，製作3層銅箔貼合積層板，依照JIS C-6481以銅樣片3 mm寬，呈90°剝下而評價。

關於凝膠膜加熱步驟之溫度條件，比較例及實施例係在相同條件下進行。

(比較例1)

將苯均四酸二酐/4,4'-二氨基二苯醚/對苯二胺以莫耳比4/3/1之比例合成聚醯胺酸。調製含有該聚醯胺酸18.5重量%之DMF溶液100 g，混合從醋酸酐35g及 β -甲基吡啶5 g所形成之轉化劑，攪拌，藉由離心脫泡後，於鋁箔上以厚度400 μm 流延塗佈。於攪拌至脫泡期間，同時冷卻至0°C。將該鋁箔與聚醯胺酸溶液之積層體，在120°C加熱150秒，得到具有自撐性之凝膠膜。該凝膠膜之殘留揮發份含量為41重量%，醯亞胺化率為81%。將該凝膠膜從鋁箔剝下，於框上固定。將該凝膠膜於300°C、400°C及500°C各加熱30秒，製造厚度25 μm 之聚醯亞胺膜。該聚醯亞胺膜之基本機械特性如表1所示。

(比較例2)

除將鋁箔與聚醯胺酸溶液之積層體在160°C加熱75秒之外，與比較例1完全同樣之方式處理，製造厚度25 μm 之聚醯亞胺膜。在中間階段得到之凝膠膜之殘留揮發份含量為36

五、發明說明 (38)

重量%，醯亞胺化率為78%。該聚醯亞胺膜之基本機械特性如表1所示。

(比較例3)

除苯均四酸二酐與4,4'-二胺基二苯醚係使用莫耳比1/1之比例之外，與比較例1完全同樣之方式處理，製造厚度25 μm 之聚醯亞胺膜。在中間階段得到之凝膠膜之殘留揮發份含量為40重量%，醯亞胺化率為89%。該聚醯亞胺膜之扯裂延展強度如表1所示。

(比較例4)

除將鋁箔與聚醯胺酸溶液之積層體在160℃加熱75秒之外，與比較例3完全同樣之方式處理，製造厚度25 μm 之聚醯亞胺膜。在中間階段得到之凝膠膜之殘留揮發份含量為38重量%，醯亞胺化率為87%。該聚醯亞胺膜之基本機械特性如表1所示。

比較比較例1與2，及比較例3與4，可知若縮短凝膠膜之製成時間，則扯裂延展強度、引張強度、接著強度等機械強度之任一者均降低。

(實施例1)

以與比較例2同樣之方式處理，得到殘留揮發份含量為48重量%，醯亞胺化率為78%之凝膠膜。將該凝膠膜浸漬於異喹啉，藉由通過壓輪除去多餘之液滴後，在300℃、400℃及500℃各加熱30秒，製造厚度25 μm 之聚醯亞胺膜。該聚醯亞胺膜之基本機械特性如表1所示。

(實施例2)

五、發明說明 (39)

以與比較例2同樣之方式處理，得到殘留揮發份含量為53重量%，醯亞胺化率為78%之凝膠膜。將該凝膠膜浸漬於異喹啉之35重量%DMF溶液，以壓縮空氣猛吹，除去多餘之液滴後，以與比較例2相同條件加熱，得到厚度25 μm 之聚醯亞胺膜。該聚醯亞胺膜之基本機械特性如表1所示。

(實施例3)

以與比較例4同樣之方式處理，得到殘留揮發份含量為49重量%，醯亞胺化率為87%之凝膠膜。將該凝膠膜浸漬於異喹啉，以壓縮空氣猛吹，除去多餘之液滴後，以與比較例4相同條件加熱，得到厚度25 μm 之聚醯亞胺膜。該聚醯亞胺膜之基本機械特性如表1所示。

(實施例4)

以與比較例4同樣之方式處理，得到殘留揮發份含量為52重量%，醯亞胺化率為87%之凝膠膜。將該凝膠膜浸漬於異喹啉之35重量%DMF溶液，以壓縮空氣猛吹，除去多餘之液滴後，以與比較例2相同條件加熱，得到聚醯亞胺膜。該聚醯亞胺膜之基本機械特性如表1所示。

(實施例5)

以與比較例4同樣之方式處理，得到殘留揮發份含量為51重量%，醯亞胺化率為85%之凝膠膜。將該凝膠膜浸漬於 β -甲基吡啶，以壓縮空氣猛吹，除去多餘之液滴後，以與比較例2相同條件加熱，得到聚醯亞胺膜。該聚醯亞胺膜之基本機械特性如表1所示。

(實施例6)

五、發明說明 (40)

使用苯均四酸二酐/4,4'-二氨基二苯醚，以莫耳比1/1之比例合成聚醯胺酸。調製含有該聚醯胺酸18.5重量%之DMF溶液100 g，混合從醋酸酐35 g及 β -甲基吡啶5 g所形成之轉化劑，攪拌，藉由離心脫泡後，於鋁箔上以厚度400 μm 流延塗佈。在攪拌至脫泡期間，同時冷卻至0°C。將該鋁箔與聚醯胺酸溶液之積層體在140°C加熱110秒，得到具有自撐性之凝膠膜。該凝膠膜之殘留揮發份含量為46重量%，醯亞胺化率為82%。將該凝膠膜浸漬於異喹啉，藉由通過壓輪除去多餘之液滴後，在300°C、400°C及500°C各加熱30秒，製造厚度25 μm 之聚醯亞胺膜。該聚醯亞胺膜之基本機械特性如表1所示。

(實施例7)

使用苯均四酸二酐/4,4'-二氨基二苯醚，以莫耳比1/1之比例合成聚醯胺酸。調製含有該聚醯胺酸18.5重量%之DMF溶液100 g，混合從醋酸酐35 g及 β -甲基吡啶5 g所形成之轉化劑，攪拌，藉由離心脫泡後，於鋁箔上以厚度400 μm 流延塗佈。於攪拌至脫泡期間，同時冷卻至0°C。將該鋁箔與聚醯胺酸溶液之積層體在170°C加熱60秒，得到具有自撐性之凝膠膜。該凝膠膜之殘留揮發份含量為42重量%，醯亞胺化率為88%。將該凝膠膜浸漬於異喹啉，藉由通過壓輪除去多餘之液滴後，在300°C、400°C及500°C各加熱30秒，製造厚度25 μm 之聚醯亞胺膜。該聚醯亞胺膜之基本機械特性如表1所示。

表 1

	聚醯亞胺構 造	第三級胺	加熱溫度 (°C)	凝膠膜製成 時間(秒)	扯裂延展強 度(g/mm)	引張強度 (kg/mm ²)	引張破斷時 伸長率(%)	接著強度 (N/cm)
比較例 1	PMDA/4,4'	無	120	150	267	285	70	11.0
比較例 2	ODA/p-PDA		160	75	220	263	71	8.9
比較例 3	PMDA/4,4'		120	150	325	240	99	11.1
比較例 4	ODA		160	75	253	222	101	9.2
實施例 1	PMDA/4,4'	異喹啉	160	75	265	310	71	10.9
實施例 2	ODA/p-PDA	異喹啉/35 重量%DMF			263	307	72	11.3
實施例 3		異喹啉			331	258	103	10.9
實施例 4		異喹啉/35 重量%DMF	160	75	323	265	98	11.2
實施例 5	PMDA/4,4'	β -甲基吡啶			320	263	100	11.0
實施例 6	ODA	異喹啉	140	110	318	256	100	11.0
實施例 7		異喹啉	170	60	315	260	98	10.8

五、發明說明 (41)

五、發明說明 (42)

表中，PMDA表示苯均四酸二酐，4,4'-ODA表示4,4'-二胺基二苯醚，p-PDA表示對苯二胺。

實施例1~7中，儘管縮短凝膠膜製成時間，亦可得到與藉由比較例1及3（凝膠膜製成時間長）所形成之聚醯亞胺膜同等之機械強度。

藉由本發明，可製造生產性良好，且具有高機械特性之聚醯亞胺膜。

再者，在以下之實施例及比較例中，聚醯亞胺膜之扯裂延展強度係依據ASTM D-1938測定，引張強度係依據JIS C-2318測定。接著強度係使用尼龍・環氧系接著劑，將電解銅箔（三井金屬礦業社製，商品名3ECVLP，厚度35 μm ）與聚醯亞胺膜貼合，製作3層銅箔貼合積層板，然後依照JIS C-6481以銅樣片3 mm寬，呈90°剝下而評價。

再者，有關加熱減量份中之觸媒量，係藉由熱分解氣體層析法（惠普公司製HP-5890-II，分解條件：445°C，20秒）而決定。

（比較例5）

在苯均四酸二酐/4,4'-二胺基二苯醚/對苯二胺以莫耳比4/3/1之比例合成之聚醯胺酸之18.5重量%之DMF溶液100 g中，混合從醋酸酐35 g及 β -甲基吡啶5 g所形成之轉化劑，攪拌，藉由離心脫泡後，於鋁箔上以厚度400 μm 流延塗佈。於攪拌至脫泡期間，同時冷卻至0°C。將該鋁箔與聚醯胺酸溶液之積層體，在120°C加熱150秒，得到具有自撐性之凝膠膜。該凝膠膜之殘留揮發份含量為38重量%。將該凝膠

五、發明說明 (43)

膜從鋁箔剝下，於框上固定。將該凝膠膜於300℃、400℃繼而500℃各加熱30秒，製造厚度25 μm之聚醯亞胺膜。該聚醯亞胺膜之基本機械特性如表2所示。

(比較例6)

除將鋁箔與聚醯胺酸溶液之積層體在160℃加熱75秒之外，與比較例5完全同樣之方式處理，製造厚度25 μm之聚醯亞胺膜。在中間階段得到之凝膠膜之殘留揮發份含量為39重量%。該聚醯亞胺膜之基本機械特性如表2所示。

(實施例8)

以與比較例5同樣之方式處理，於鋁箔上將聚醯胺酸流延塗佈。將鋁箔與聚醯胺酸溶液之積層體在120℃加熱10秒，在140℃加熱10秒及在160℃加熱55秒，得到具有自撐性之凝膠膜。該凝膠膜之殘留揮發份含量為56重量%。將該凝膠膜於300℃、400℃及500℃各加熱30秒，製造厚度25 μm之聚醯亞胺膜。該聚醯亞胺膜之基本機械特性如表2所示。

(比較例7)

除苯均四酸二酐與4,4'-二胺基二苯醚係使用莫耳比1/1之比例之外，與比較例5完全同樣之方式處理，製造厚度25 μm之聚醯亞胺膜。在中間階段得到之凝膠膜之殘留揮發份含量為35重量%。該聚醯亞胺膜之基本機械特性如表2所示。

(比較例8)

除將鋁箔與聚醯胺酸溶液之積層體在160℃加熱75秒之外，與比較例7完全同樣之方式處理，製造厚度25 μm之聚醯

五、發明說明 (44)

亞胺膜。在中間階段得到之凝膠膜之殘留揮發份含量為37重量%。該聚醯亞胺膜之基本機械特性如表2所示。

(實施例9)

以與比較例2同樣之方式處理，於鋁箔上將聚醯胺酸流延塗佈。將鋁箔與聚醯胺酸溶液之積層體在120℃加熱10秒，在140℃加熱10秒及在160℃加熱55秒，得到具有自撐性之凝膠膜。該凝膠膜之殘留揮發份含量為54重量%。將該凝膠膜於300℃、400℃及500℃各加熱30秒，製造厚度25 μm之聚醯亞胺膜。該聚醯亞胺膜之基本機械特性如表2所示。

表 2

	聚醯亞胺構造	凝膠膜製成時間(秒)	扯裂延展強度(g/mm)	引張強度(kg/mm ²)	引張破斷時伸長率(%)	接著強度(N/cm)	加熱減量率(wt%)	觸媒殘量(wt%)
比較例 5	PMDA/4,4'	150	267	285	70	11.0	0.76	N.D.
比較例 6	ODA/p-PDA	75	220	263	71	8.9	0.68	N.D.
實施例 8		75	225	312	68	12.1	0.82	0.005
比較例 7	PMDA/4,4'	150	325	240	99	11.1	0.78	N.D.
比較例 8	ODA	75	253	222	101	9.2	0.80	N.D.
實施例 9		75	318	268	100	12.9	0.83	0.008

N.D. : 無法檢測出

五、發明說明 (45)

五、發明說明 (46)

藉由本發明，可製造生產性良好，且具有高機械特性之聚醯亞胺膜。

再者，在以下之實施例及比較例中，聚醯亞胺膜之扯裂延展強度係依據ASTM D-1938測定，引張強度係依據JIS C-2318測定。接著強度係使用尼龍・環氧系接著劑，將電解銅箔(三井金屬礦業社製，商品名3ECVLP，厚度35 μm)與聚醯亞胺膜貼合，製作3層銅箔貼合積層板，依照JIS C-6481以銅樣片3 mm寬，呈90°剝下而評價。

再者，凝膠膜中殘留觸媒量及主要溶媒量，係將凝膠膜浸漬於N-甲基-2-吡咯啉酮中48小時，將該液藉由氣體層析法分析而決定。但是，關於殘留揮發份中之水分除從計算而來之外，可將醋酸酐浸漬於N-甲基-2-吡咯啉酮中並加水分解，然後定量生成之醋酸而得到。

(比較例9)

在苯均四酸二酐/4,4'-二胺基二苯醚/對苯二胺以莫耳比4/3/1之比例合成之聚醯胺酸之18.5重量%之DMF溶液100g中，混合從醋酸酐38 g、異喹啉4.5 g及DMF15 g所形成之轉化劑，攪拌，藉由離心脫泡後，於鋁箔上流延塗佈。於攪拌至脫泡期間，同時冷卻至0°C。將該鋁箔與聚醯胺酸溶液之積層體在120°C加熱150秒，得到具有自撐性之凝膠膜。該凝膠膜之殘留揮發份含量為40重量%，殘留揮發份中之DMF為39重量%，異喹啉為51重量%以及醋酸為10重量%。將該凝膠膜從鋁箔剝下，於框上固定。將該凝膠膜於300°C、400°C及500°C各加熱30秒，製造厚度25 μm 之聚醯亞胺膜

五、發明說明 (47)

。該聚醯亞胺膜之基本機械特性如表3所示。

(比較例10)

除將鋁箔與聚醯胺酸溶液之積層體在160℃加熱75秒之外，以與比較例9完全同樣之方式處理，製造厚度25 μm之聚醯亞胺膜。在中間階段得到之凝膠膜之殘留揮發份含量為39重量%，殘留揮發份中之DMF為38重量%，異喹啉為45重量%及醋酸為17重量%。該聚醯亞胺膜之基本機械特性如表3所示。

(實施例10)

除使用醋酸酐20 g、異喹啉10 g及DMF 30 g所組成之添加劑，且將鋁箔與聚醯胺酸溶液之積層體在160℃加熱75秒之外，以與比較例9完全同樣之方式處理，製造厚度25 μm之聚醯亞胺膜。在中間階段得到之凝膠膜之殘留揮發份含量為44重量%，殘留揮發份中之DMF為17重量%，異喹啉為75重量%，醋酸為8重量%。該聚醯亞胺膜之基本機械特性如表3所示。

(比較例11)

除使用苯均四酸二酐與4,4'-二胺基二苯醚以莫耳比1/1之比例合成之聚醯胺酸外，以與比較例9完全同樣之方式處理，得到聚醯亞胺膜。中間階段得到之凝膠膜之殘留揮發份含量為35重量%，殘留揮發份中之DMF為37重量%，異喹啉為56重量%，醋酸為7重量%。該聚醯亞胺膜之基本機械特性如表3所示。

(比較例12)

五、發明說明 (48)

除將鋁箔與聚醯胺酸溶液之積層體在160℃加熱75秒之外，以與比較例9完全同樣之方式處理，製造厚度25 μm之聚醯亞胺膜。在中間階段得到之凝膠膜之殘留揮發份含量為38重量%，殘留揮發份中之DMF為36重量%，異喹啉為43重量%以及醋酸為21重量%。該聚醯亞胺膜之基本機械特性如表3所示。

(實施例11)

除使用醋酸酐20 g、異喹啉10 g及DMF 30 g所組成之添加劑，且將鋁箔與聚醯胺酸溶液之積層體在160℃加熱75秒之外，以與比較例3完全同樣之方式處理，製造厚度25 μm之聚醯亞胺膜。在中間階段得到之凝膠膜之殘留揮發份含量為50重量%，殘留揮發份中之DMF為18重量%，異喹啉為72重量%，醋酸為10重量%。該聚醯亞胺膜之基本機械特性如表3所示。

表 3

	聚醯亞胺構造	凝膠膜製成 時間(秒)	扯裂延展 強度(g/mm)	引張強度 (kg/mm ²)	引張破斷時 伸長率(%)	接著強度 (N/cm)	加熱減量 率(wt%)	觸媒殘量 (wt%)
比較例 9	PMDA/4,4' ODA/p-PDA	150	265	283	71	11.3	0.75	N.D.
比較例 10		75	235	263	71	8.9	0.68	N.D.
實施例 10	PMDA/4,4' ODA	75	268	307	69	11.8	0.83	0.11
比較例 11		150	325	240	99	11.1	0.79	N.D.
比較例 12		75	265	225	100	9.2	0.81	N.D.
實施例 11		75	318	268	102	12.1	0.82	0.12

N.D. : 無法檢測出

五、發明說明 (49)

五、發明說明 (50)

藉由本發明，可製造生產性良好，且具有高機械特性之聚醯亞胺膜。

再者，在以下之實施例及比較例中，實施例中之「份」表示重量份，「%」表示重量%。

(評價方法)

1) 抗張力之測定

依據ASTM D882測定。

2) MD方向之R值之測定

將所得到聚醯亞胺膜之中央部分沿MD方向取樣5 m，使用接觸式之連續厚度計進行連續厚度測定，從圖中讀取最高厚度及最低厚度。

$R \text{ 值} = [\text{最高厚度}] - [\text{最低厚度}]$

求取R值，單位為 μm 。

(比較例13)

在苯均四酸二酐/4,4'-二氨基二苯醚/對苯二胺以莫耳比4/3/1之比例合成之聚醯胺酸之18.5重量%之DMF溶液中，將醋酸酐573 g、異喹啉73 g及DMF 154 g所組成之硬化劑，以相對於聚醯胺酸之DMF溶液之重量比為40%之比例迅速於混合機中攪拌，從T型模頭押出，流延在模頭下方25 mm處以12 m/分鐘速度行進之不銹鋼製環式輸送帶上。此時T型模頭中樹脂溶液之黏度於0°C下為750泊。再者，此時做為脫水劑之醋酸酐相對於聚醯胺酸清漆中醯胺酸1莫耳之莫耳比為3.0倍，做為觸媒之異喹啉為0.3倍。將此樹脂膜以130°C × 100秒、300°C × 20秒、450°C × 20秒及500°C × 20秒乾燥

五、發明說明 (51)

及醯亞胺化，得到厚度25 μm 之聚醯亞胺膜。該聚醯亞胺膜之特性如表4所示。再者，檢查該膜時，發現該膜兩端有無數直徑約5 mm之氣泡被捲入。

(比較例14)

在苯均四酸二酐/4,4'-二胺基二苯醚/對苯二胺以莫耳比4/3/1之比例合成之聚醯胺酸之18.5重量%之DMF溶液中，將醋酸酐764 g、異喹啉97 g及DMF 336 g組成之硬化劑，以對聚醯胺酸DMF溶液重量比為60 %之比例迅速於混合機中攪拌，從T型模頭押出，流延在模頭下方25 mm處以16 m/分鐘速度行進之不銹鋼製環式輸送帶上。此時T型模頭中樹脂溶液之黏度於0°C下為460泊。再者，此時做為脫水劑之醋酸酐相對於聚醯胺酸清漆中醯胺酸1莫耳之莫耳比為4.0倍，做為觸媒之異喹啉則為0.4倍。將此樹脂膜以140°C $\times$ 100秒、300°C $\times$ 20秒、450°C $\times$ 20秒及500°C $\times$ 20秒乾燥及醯亞胺化，得到厚度25 μm 之聚醯亞胺膜。該聚醯亞胺膜之特性如表4所示。再者，檢查該膜時，發現該膜兩端有無數直徑約5 mm之氣泡被捲入。

(比較例15)

在苯均四酸二酐/4,4'-二胺基二苯醚以莫耳比1/1之比例合成之聚醯胺酸之18.5重量%之DMF溶液中，將醋酸酐632 g、異喹啉80 g及DMF 88 g所組成之硬化劑，以對聚醯胺酸DMF溶液重量比為40%之比例迅速於混合機中攪拌，從T型模頭押出，流延在模頭下方25 mm處以12 m/分鐘速度行進之不銹鋼製環式輸送帶上。此時T型模頭中樹脂溶液之黏度

五、發明說明 (52)

於0℃下為790泊。再者，此時做為脫水劑之醋酸酐相對於聚醯胺酸清漆中醯胺酸1莫耳之莫耳比為3.5倍，做為觸媒之異喹啉則為0.35倍。將此樹脂膜以130℃×100秒、300℃×20秒、450℃×20秒及500℃×20秒乾燥及醯亞胺化，得到厚度25 μm之聚醯亞胺膜。該聚醯亞胺膜之特性如表4所示。再者，檢查該膜時，發現該膜兩端有無數直徑約5 mm之氣泡被捲入。

(比較例16)

在苯均四酸二酐/4,4'-二胺基二苯醚以莫耳比1/1之比例合成之聚醯胺酸之18.5重量%之DMF溶液中，將醋酸酐813 g、異喹啉103 g及DMF 285 g所組成之硬化劑，以對聚醯胺酸DMF溶液重量比為60 %之比例迅速於混合機中攪拌，從T型模頭押出，流延在模頭下方25 mm處以16 m/分鐘速度行進之不銹鋼製環式輸送帶上。此時T型模頭中樹脂溶液之黏度於0℃下為480泊。再者，此時做為脫水劑之醋酸酐相對於聚醯胺酸清漆中醯胺酸1莫耳之莫耳比為4.5倍，做為觸媒之異喹啉則為0.45倍。將此樹脂膜以140℃×100秒、300℃×20秒、450℃×20秒及500℃×20秒乾燥及醯亞胺化，得到厚度25 μm之聚醯亞胺膜。該聚醯亞胺膜之特性如表4所示。再者，檢查該膜時，發現該膜兩端有無數直徑約5 mm之氣泡被捲入。

(實施例12)

在苯均四酸二酐/4,4'-二胺基二苯醚/對苯二胺以莫耳比4/3/1之比例合成之聚醯胺酸之18.5重量%之DMF溶液中，將

五、發明說明 (53)

醋酸酐382 g、異喹啉97 g及DMF 318 g所組成之硬化劑，以對聚醯胺酸DMF溶液重量比為40 %之比例迅速於混合機中攪拌，從T型模頭押出，流延在模頭下方25 mm處以12 m/分鐘速度行進之不銹鋼製環式輸送帶上。此時T型模頭中樹脂溶液之黏度於0°C下為520泊。再者，此時做為脫水劑之醋酸酐相對於聚醯胺酸清漆中醯胺酸1莫耳之莫耳比為2.0倍，做為觸媒之異喹啉則為0.4倍。將此樹脂膜以130°C × 100秒、300°C × 20秒、450°C × 20秒及500°C × 20秒乾燥及醯亞胺化，得到厚度25 μm之聚醯亞胺膜。該聚醯亞胺膜之特性如表4所示。

(實施例13)

在苯均四酸二酐/4,4'-二氨基二苯醚/對苯二胺以莫耳比4/3/1之比例合成之聚醯胺酸之18.5重量%之DMF溶液中，將醋酸酐382 g、異喹啉169 g及DMF 249 g所組成之硬化劑，以對聚醯胺酸DMF溶液重量比為60 %之比例迅速於混合機中攪拌，從T型模頭押出，流延在模頭下方25 mm處以16 m/分鐘速度行進之不銹鋼製環式輸送帶上。此時T型模頭中樹脂溶液之黏度於0°C下為320泊。再者，此時做為脫水劑之醋酸酐相對於聚醯胺酸清漆中醯胺酸1莫耳之莫耳比為2.0倍，做為觸媒之異喹啉則為0.7倍。將此樹脂膜以140°C × 100秒、300°C × 20秒、450°C × 20秒及500°C × 20秒乾燥及醯亞胺化，得到厚度25 μm之聚醯亞胺膜。該聚醯亞胺膜之特性如表4所示。

五、發明說明 (54)

(實施例14)

在苯均四酸二酐/4,4'-二胺基二苯醚以莫耳比1/1之比例合成之聚醯胺酸之18.5重量%之DMF溶液中，將醋酸酐361 g、異喹啉103 g及DMF 336 g所組成之硬化劑，以對聚醯胺酸DMF溶液重量比為40 %之比例迅速於混合機中攪拌，從T型模頭押出，流延在模頭下方25 mm處以12 m/分鐘速度行進之不銹鋼製環式輸送帶上。此時T型模頭中樹脂溶液之黏度於0℃下為580泊。再者，此時做為脫水劑之醋酸酐對聚醯胺酸清漆中醯胺酸1莫耳之莫耳比為2.0倍，做為觸媒之異喹啉則為0.45倍。將此樹脂膜以130℃×100秒、300℃×20秒、450℃×20秒及500℃×20秒乾燥及醯亞胺化，得到厚度25 μm之聚醯亞胺膜。該聚醯亞胺膜之特性如表4所示。

(實施例15)

在苯均四酸二酐/4,4'-二胺基二苯醚以莫耳比1/1之比例合成之聚醯胺酸之18.5重量%之DMF溶液中，將醋酸酐271 g、異喹啉228 g及DMF 301 g所組成之硬化劑，以對聚醯胺酸DMF溶液重量比為60 %之比例迅速於混合機中攪拌，從T型模頭押出，流延在模頭下方25 mm處以16 m/分鐘速度行進之不銹鋼製環式輸送帶上。此時T型模頭中樹脂溶液之黏度於0℃下為360泊。再者，此時做為脫水劑之醋酸酐相對於聚醯胺酸清漆中醯胺酸1莫耳之莫耳比為1.5倍，做為觸媒之異喹啉則為1.0倍。將此樹脂膜以

五、發明說明 (55)

140℃ × 100秒、300℃ × 20秒、450℃ × 20秒及500℃ × 20秒乾燥及醯亞胺化，得到厚度25 μm之聚醯亞胺膜。該聚醯亞胺膜之特性如表4所示。

表 4

	聚醯亞胺構造	脫水劑/觸媒 (莫耳比)	引張強度 (kg/mm ²)	引張破斷時 伸長率(%)	厚度不均 (μm)	捲入氣泡
比較例 13	PMDA/4,4'	1/0.1	307	70	2.8	有
比較例 14	ODA/p-PDA		285	71	3.3	有
比較例 15	PMDA/4,4'		260	105	3.0	有
比較例 16	ODA		223	106	3.5	有
實施例 12	PMDA/4,4'	1/0.2	310	72	1.5	無
實施例 13	ODA/p-PDA	1/0.35	313	75	1.8	無
實施例 14	PMDA/4,4'	1/0.23	265	110	1.6	無
實施例 15	ODA	1/0.67	270	108	1.9	無

(N.D. : 無法檢測出)

五、發明說明 (56)

五、發明說明 (57)

據本發明，藉由調整硬化劑組成，由於押出時T型模頭中之溶液黏度變低，可防止高速製膜中氣泡捲入，且防止MD方向之厚度不均，同時製造機械特性優良之聚醯亞胺膜。

以下之實施例及比較例中，各測定係以下述之方式進行。

(評價方法)

1) 抗張力之測定

依據ASTM D 882測定。

2) 扯裂延展強度之測定

依據ASTM D 1938測定。

3) 扯裂延展強度最大值與最小值之比之測定

沿膜之寬方向，以10 cm之間隔採取測試樣本，測定扯裂延展強度，計算(最小值)/(最大值)之比。

4) 扯裂延展強度R值

在一個樣本測定中讀取最大值與最小值之差而評價(參考圖1)。

再者，膜之最端部者，係指從藉由針或夾子等固定之處算起膜內側10 mm之處。

5) 接著強度

使用尼龍・環氧系接著劑，將電解銅箔(三井金屬礦業社製，商品名3ECVLP，厚度35 μm)與聚醯亞胺膜貼合，製作3層銅箔貼合積層板，依照JIS C-6481以銅樣片3 mm寬，呈90°剝下而評價。

再者，膜之加熱，於所有實施例及比較例中係以同一條件進行。

五、發明說明 (58)

(實施例16)

在苯均四酸二酐/4,4'-二胺基二苯醚/對苯二胺以莫耳比4/3/1之比例合成之聚醯胺酸之18.5重量%之DMF溶液中，將醋酸酐38份、異喹啉10份及DMF 52份所組成之硬化劑，以每100份聚醯胺酸DMF溶液使用50份之比例迅速於混合機中攪拌，從T型模頭押出，流延在模頭下方20 mm處行進之不銹鋼製環式輸送帶上。此時做為脫水劑之醋酸酐對聚醯胺酸清漆中醯胺酸1莫耳之莫耳比為2.0倍，做為觸媒之異喹啉則為0.4倍。將此樹脂膜以130°C × 100秒加熱後，從支持體剝離，將端部用針固定，進而以300°C × 20秒、450°C × 20秒及500°C × 20秒乾燥及醯亞胺化，得到厚度25 μm，寬1500 mm之聚醯亞胺膜。該聚醯亞胺膜之特性如表5所示。

(實施例17)

在苯均四酸二酐/4,4'-二胺基二苯醚/對苯二胺以莫耳比4/3/1之比例合成之聚醯胺酸之18.5重量%之DMF溶液中，將醋酸酐38份、異喹啉19份及DMF 43份所組成之硬化劑，以每100份聚醯胺酸DMF溶液使用50份之比例迅速於混合機中攪拌，從T型模頭押出，流延在模頭下方20 mm處行進之不銹鋼製環式輸送帶上。此時做為脫水劑之醋酸酐相對於聚醯胺酸清漆中醯胺酸1莫耳之莫耳比為2.0倍，做為觸媒之異喹啉則為0.8倍。將此樹脂膜以130°C × 100秒加熱後，從支持體剝離，將端部用針固定，進而以300°C × 20秒、450°C × 20秒及500°C × 20秒乾燥及醯亞胺化，得到厚度25 μm，寬1500 mm之聚醯亞胺膜。該聚醯亞胺膜之特性

五、發明說明 (59)

如表5所示。

(實施例18)

在苯均四酸二酐/4,4'-二氨基二苯醚以莫耳比1/1之比例合成之聚醯胺酸之18.5重量%之DMF溶液中，將醋酸酐28份、異喹啉14份及DMF 58份所組成之硬化劑，以每100份聚醯胺酸DMF溶液使用65份之比例迅速於混合機中攪拌，從T型模頭押出，流延在模頭下方20 mm處行進之不銹鋼製環式輸送帶上。此時做為脫水劑之醋酸酐相對於聚醯胺酸清漆中醯胺酸1莫耳之莫耳比為2.0倍，做為觸媒之異喹啉則為0.8倍。將此樹脂膜以130℃×100秒加熱後，從支持體剝離，將端部用針固定，進而以300℃×20秒、450℃×20秒及500℃×20秒乾燥及醯亞胺化，得到厚度25 μm，寬1500 mm之聚醯亞胺膜。該聚醯亞胺膜之特性如表5所示。

(比較例17)

在苯均四酸二酐/4,4'-二氨基二苯醚/對苯二胺以莫耳比4/3/1之比例合成之聚醯胺酸之18.5重量%之DMF溶液中，將醋酸酐67份、異喹啉8份及DMF 25份所組成之硬化劑，以每100份聚醯胺酸DMF溶液使用50份之比例迅速於混合機中攪拌，從T型模頭押出，流延在模頭下方20 mm處行進之不銹鋼製環式輸送帶上。此時做為脫水劑之醋酸酐相對於聚醯胺酸清漆中醯胺酸1莫耳之莫耳比為3.5倍，做為觸媒之異喹啉則為0.35倍。將此樹脂膜以130℃×100秒加熱後，從支持體剝離，將端部用針固定，進而以300℃×20秒、450℃×20秒及500℃×20秒乾燥及醯亞胺化，得到

五、發明說明 (60)

厚度 25 μm ，寬 1500 mm 之聚醯亞胺膜。該聚醯亞胺膜之特性如表 5 所示。

(比較例 18)

在苯均四酸二酐/4,4'-二胺基二苯醚以莫耳比 1/1 之比例合成之聚醯胺酸之 18.5 重量 % 之 DMF 溶液中，將醋酸酐 36 份、異喹啉 5 份及 DMF 59 份組成之硬化劑，以每 100 份聚醯胺酸 DMF 溶液使用 50 份之比例迅速於混合機中攪拌，從 T 型模頭押出，流延在模頭下方 20 mm 處行進之不銹鋼製環式輸送帶上。此時做為脫水劑之醋酸酐相對於聚醯胺酸清漆中醯胺酸 1 莫耳之莫耳比為 2.0 倍，做為觸媒之異喹啉則為 0.2 倍。將此樹脂膜以 $130^{\circ}\text{C} \times 100$ 秒加熱後，從支持體剝離時，無法從支持體上剝下。

五、發明說明 (61)

表 5

	扯裂延展強度 (g)				引張特性		接著強度 (N/cm)
	最大值	最小值	最端部 R 值		彈性率(GPa)	伸長率(%)	
實施例 16	7.15	6.47	0.21	中央部	4.22	80	11.3
				最端部	4.16	89	11.5
實施例 17	7.31	6.53	0.15	中央部	4.21	78	11.8
				最端部	4.18	84	11.5
實施例 18	8.21	7.74	0.22	中央部	3.31	129	10.5
				最端部	3.20	136	10.8
比較例 17	8.80	6.53	1.33	中央部	4.13	82	12.2
				最端部	4.38	99	8.36

五、發明說明 (62)

根據本發明，藉由調節硬化劑組成，可使得連續製膜時寬方向之機械強度及接著強度之偏差小。

(實施例19)

將苯均四酸二酐/4,4'-二胺基二苯醚/對苯二胺以莫耳比4/3/1之比例合成之聚醯胺酸之18.5重量%之DMF溶液，與醋酸酐、異喹啉及DMF所形成之轉化劑混合及攪拌，其中轉化劑為上述聚醯胺酸之DMF溶液之50重量%。此時，醋酸酐及異喹啉被分別調製成相當於聚醯胺酸中之醯胺酸基之2.0及0.4莫耳當量。將此混合物從T型狹縫模頭澆鑄在迴轉之不銹鋼製環式輸送帶上，將被鑄造之樹脂膜用150℃之熱風加熱，得到殘留揮發成分為55重量%，厚度約0.20 mm且具有自撐性之凝膠膜。將此凝膠膜從環式輸送帶上剝下，其兩端以拉幅框固定，並運送至220℃、370℃及550℃之加熱爐，經端部切割步驟，得到寬1500 mm，厚度25 μm 之聚醯亞胺膜。將該聚醯亞胺膜之分子配向度MOR-c、彈性率、抗張力及線膨脹係數如下述進行評價，結果如表6所示。

(分子配向度MOR-c)

在所得之寬1500 mm膜之中央部分、從中央算起375 mm處、及端部亦即中央算起750 mm部分，分別切出40 mm $\times$ 40 mm之正方形。分子配向度MOR-c，係使用KS系統社製之微波分子配向計MOA2012A型測定。再者，本測定器所得之MOR值為表示膜面內分子配向異方性尺度之數值，由MOR值於與厚度成比例，所以其係藉由下式換算成厚度為75 μm 者。再者，MOR-c表示近似於1.0之膜為等方。

五、發明說明 (63)

$$\text{MOR-c} = 1 + (\text{MOR} - 1) \times t/75$$

式中，MOR及t表示以下者。亦即，

MOR：為分子換算前之分子配向度

t：為被測定物之厚度(μm)。

本測定裝置，係以測定膜面與微波進行方向成為垂直之方式，將測定試料插入微波共振導波管中，使試料迴轉，然後測定微波透過強度。圖2表示所得到之透過強度曲線之概況，而以該透過強度成為最小之方位做為配位主軸。針對與該配位主軸平行及垂直之方向，如以下所示測定彈性率及線膨脹係數。再者，1為分子配向之配向主軸，2為微波透過強度曲線，3為配向角。

(彈性率)

針對所得到之寬1500 mm膜之中央部分、從中央算起375 mm處、及端部亦即中央算起750 mm部分合計5點，根據JIS C-2318評價彈性率及抗張力。沿著以上述分子配向計所得到之配向主軸之平行及垂直方向切出樣本，進行測定。

(線膨脹係數)

針對所得到之寬1500 mm膜之中央部分、從中央算起375 mm處、及端部亦即中央算起750 mm部分合計5點，使用理學電氣公司製之熱物理試驗機TMA-8140測定線膨脹係數。首先，以10℃/分鐘之條件從室溫加熱至400℃，然後冷卻至室溫。再度以同條件升溫，求取100~200℃溫度範圍之線膨脹係數。

(比較例19)

五、發明說明 (64)

除了將醋酸酐及異喹啉分別調製成相當於聚醯胺酸之醯胺酸基之5.5及2.0莫耳當量外，藉由與實施例19同樣之方法，得到殘留揮發成分為45重量%，厚度約0.20 mm之凝膠膜。將此凝膠膜從環式輸送帶上剝下，其兩端以拉幅框固定，並運送至200℃、350℃及550℃之加熱爐，經過端部切割步驟，得到寬1500 mm，厚度25 μm之聚醯亞胺膜。該聚醯亞胺膜之分子配向度MOR-c、彈性率、抗張力及線膨脹係數如表6所示。

(比較例20)

除運送至設定為300℃、450℃及550℃之加熱爐及加熱以外，藉由與實施例19同樣之方法，得到寬1500 mm，厚度25 μm之聚醯亞胺膜。該聚醯亞胺膜之分子配向度MOR-c、彈性率、抗張力及線膨脹係數如表6所示。

(實施例20)

將苯均四酸二酐/4,4'-二胺基二苯醚/對苯二胺以莫耳比4/3/1之比例合成之聚醯胺酸之18.5重量%之DMF溶液，與醋酸酐、異喹啉及DMF所形成之轉化劑混合及攪拌，其中轉化劑為上述聚醯胺酸之DMF溶液之50重量%。此時，醋酸酐及異喹啉被分別調製成相當於聚醯胺酸中之醯胺酸基之2.0及0.4莫耳當量。將此混合物從T型狹縫模頭澆鑄在迴轉之不銹鋼製環式輸送帶上，將被鑄造之樹脂膜用150℃之熱風加熱，得到殘留揮發成分為50重量%，厚度約0.10 mm且具有自撐性之凝膠膜。將此凝膠膜從環式輸送帶上剝下，其兩端以拉幅框固定，並運送至200℃、350℃及550℃之加

五、發明說明 (65)

熱爐。經過端部切割步驟，得到寬1500 mm，厚度12.5 μm 之聚醯亞胺膜。該聚醯亞胺膜之分子配向度MOR-c、彈性率、抗張力及線膨脹係數如表7所示。

(比較例21)

除了將醋酸酐及異喹啉分別調製成相當於聚醯胺酸之醯胺酸基之5.5及2.0莫耳當量外，藉由與實施例19同樣之方法，得到殘留揮發成分為45重量%，厚度約0.10 mm之凝膠膜。將此凝膠膜從環式輸送帶上剝下，其兩端以拉幅框固定，並運送至200°C、350°C及550°C之加熱爐。經過端部切割步驟，得到寬1500 mm，厚度25 μm 之聚醯亞胺膜。該聚醯亞胺膜之分子配向度MOR-c、彈性率、抗張力及線膨脹係數如表7所示。

(比較例22)

除了運送至設定為300°C、450°C及550°C之加熱爐及加熱以外，藉由與實施例19同樣之方法，得到寬1500 mm，厚度25 μm 之聚醯亞胺膜。該聚醯亞胺膜之分子配向度MOR-c、彈性率、抗張力及線膨脹係數如表7所示。

從表6及表7，得知若膜之寬方向任何部位中之分子配向度MOR-c均為1.30以下，甚至1.20以下，則配向主軸及與配向主軸垂直方向之特性偏差極小，亦即其為等方性之膜。

表 6

從中央之位置		750 mm		375 mm		0 mm		375 mm		750 mm	
MOR-c值		1.20		1.12		1.05		1.13		1.13	
實施例 19	彈性率 (GPa)	4.2	4.1	4.2	4.2	4.2	4.2	4.1	4.0	4.2	4.1
	抗張力 (MPa)	311	308	304	300	305	301	300	298	310	290
	線膨脹係數 (ppm)	15	16	15	16	16	16	15	16	15	16
	MOR-c值	1.40		1.20		1.03		1.22		1.35	
比較例 19	彈性率 (GPa)	4.7	3.6	4.3	3.9	4.1	4.0	4.3	3.9	4.6	3.7
	抗張力 (MPa)	343	281	315	298	305	301	310	290	340	275
	線膨脹係數 (ppm)	13	18	15	18	16	16	15	17	13	19
	MOR-c值	1.48		1.29		1.11		1.28		1.43	
比較例 20	彈性率 (GPa)	4.6	3.5	4.4	3.8	4.1	3.9	4.2	3.8	4.5	3.6
	抗張力 (MPa)	351	288	318	295	310	300	309	289	340	271
	線膨脹係數 (ppm)	13	20	15	18	16	17	14	18	13	19
	MOR-c值	1.48		1.29		1.11		1.28		1.43	

(左欄:配向主軸方向 右欄:與配向主軸垂直之方向)

五、發明說明 (66)

五、發明說明 (67)

表 7

從中央之位置	750mm	375mm	0mm	375mm	750mm
MOR-c值	1.18	1.15	1.10	1.13	1.15
彈性率 (GPa)	4.3	4.2	4.3	4.2	4.3
抗張力 (MPa)	320	305	311	307	305
線膨脹係數 (ppm)	15	16	16	16	15
MOR-c值	1.46	1.19	1.02	1.15	1.40
彈性率 (GPa)	4.8	3.5	4.4	4.0	4.3
抗張力 (MPa)	350	293	327	300	310
線膨脹係數 (ppm)	12	19	13	17	16
MOR-c值	1.50	1.25	1.15	1.28	1.43
彈性率 (GPa)	4.6	3.5	4.4	3.8	4.1
抗張力 (MPa)	351	288	318	295	310
線膨脹係數 (ppm)	13	20	15	18	16
比較例 22	1.3	2.0	1.7	1.4	1.8
比較例 21	1.3	2.0	1.7	1.4	1.8

(左欄:配向主軸方向 右欄:與配向主軸垂直之方向)

五、發明說明 (68)

藉由本發明，可提供特別可改善面內等方性，任何位置之力學性質特性偏差極小之等方性膜。其適合用於軟性印刷配線板、TAB用運載膠帶或軟性印刷配線板用覆蓋膜等要求精密尺寸精度之用途。

在以下之實施例及比較例中，聚醯亞胺膜之彈性率及抗張力係依據JIS C-2318而評價。

線膨脹係數之測定係使用理學電氣公司製之熱物理試驗機TMA-8140。首先，以10°C/分鐘之條件從室溫加熱至400°C，然後進行一次冷卻至室溫。再度以同條件升溫，求取100~200°C溫度範圍之線膨脹係數。

再者，本發明中之雙折射，係指膜面內任何方向之折射率與厚度方向折射率之差，可用下式表示。

$$\text{雙折射 } \Delta n = (\text{面內方向折射率 } N_x) - (\text{厚度方向折射率 } N_z)$$

簡單地舉例說明具體之測定方法，如圖3所示，將膜試料21以楔形22切出，從楔形之底面(亦即與膜面平行面)，以鈉光24照射，若以偏光顯微鏡觀察，可發現干擾條紋25。若此種干擾條紋之數為n，則雙折射 Δn 以下式表示。

$$\Delta n = n \times \lambda / d$$

此處， λ 為鈉D光線之波長589 nm，d為試料之寬(nm)。詳細情形如「新實驗化學講座」第19卷(丸善(股)公司)等所記載者。

(比較例23)

於苯均四酸二酐/4,4'-二胺基二苯醚/對苯二胺以莫耳比4/3/1之比例合成之聚醯胺酸之18.5重量%之N,N-二甲基甲醯

五、發明說明 (69)

胺溶液100 g中，混合醋酸酐35 g及異喹啉5 g並攪拌，藉由離心脫泡後，於鋁箔上以形成厚度400 μm 樹脂膜之方式流延塗佈。於攪拌至脫泡期間，同時冷卻至0℃。將該樹脂膜在100℃加熱120秒後，從鋁箔剝下，得到具有自撐性之凝膠膜。此時凝膠膜之殘留揮發份含率為160%，醯亞胺化率為81%。然後將該凝膠膜之端部藉由針框固定，在150℃、250℃、450℃及500℃各加熱30秒，以製造厚度25 μm 之聚醯亞胺膜。該聚醯亞胺膜之物性如表8所示。

(比較例24)

於苯均四酸二酐/4,4'-二胺基二苯醚/對苯二胺以莫耳比4/3/1之比例合成之聚醯胺酸之18.5重量%之N,N-二甲基甲醯胺溶液100 g中，混合醋酸酐40 g及異喹啉8 g並攪拌，藉由離心脫泡後，於鋁箔上以形成厚度400 μm 樹脂膜之方式流延塗佈。於攪拌至脫泡期間，同時冷卻至0℃。將該樹脂膜在140℃加熱150秒後，從鋁箔剝下，得到具有自撐性之凝膠膜。此時凝膠膜之殘留揮發份含率為35%，醯亞胺化率為92%。然後將該凝膠膜之端部藉由針框固定，在350℃、400℃、450℃及500℃各加熱30秒，以製造厚度25 μm 之聚醯亞胺膜。該聚醯亞胺膜之物性如表8所示。

(實施例21)

使用與比較例23完全相同之方法得到之殘留揮發成份率為160%，醯亞胺化率為81%之凝膠膜，將其端部藉由針框固定，在350℃、400℃、450℃及500℃各加熱30秒，製造厚度25 μm 之聚醯亞胺膜。該聚醯亞胺膜之物性如

五、發明說明 (70)

表 8 所示。

(比較例 25)

在對伸苯基貳(偏苯三酸單酯酸酐)/苯均四酸二酐/4,4'-二氨基二苯醚/對苯二胺以莫耳比 3/1/3/1 之比例合成之聚醯胺酸之 18.5 重量 % 之 N,N-二甲基甲醯胺溶液 100 g 中，混合醋酸酐 35 g 及 β -甲基吡啶 3.5 g 並攪拌，藉由離心脫泡後，於鋁箔上以形成厚度 400 μm 樹脂膜之方式流延塗佈。於攪拌至脫泡期間，同時冷卻至 0°C。將該樹脂膜在 90°C 加熱 120 秒後，從鋁箔剝下，得到具有自撐性之凝膠膜。此時凝膠膜之殘留揮發份含率為 140%，醯亞胺化率為 80%。然後將該凝膠膜之端部藉由針框固定，在 180°C、370°C 及 520°C 各加熱 45 秒，製造厚度 25 μm 之聚醯亞胺膜。該聚醯亞胺膜之物性如表 8 所示。

(比較例 26)

在對伸苯基貳(偏苯三酸單酯酸酐)/苯均四酸二酐/4,4'-二氨基二苯醚/對苯二胺以莫耳比 3/1/3/1 之比例合成之聚醯胺酸之 18.5 重量 % 之 N,N-二甲基甲醯胺溶液 100 g 中，混合醋酸酐 35 g 及 β -甲基吡啶 4.2 g 並攪拌，藉由離心脫泡後，於鋁箔上以形成厚度 400 μm 樹脂膜之方式流延塗佈。於攪拌至脫泡期間，同時冷卻至 0°C。將該樹脂膜在 90°C 加熱 120 秒後，從鋁箔剝下，得到具有自撐性之凝膠膜。此時凝膠膜之殘留揮發份含率為 33%，醯亞胺化率為 95%。然後將該凝膠膜之端部藉由針框固定，在 350°C、450°C 及 520°C 各加熱 45 秒，製造厚度 25 μm 之聚醯亞胺膜。該聚醯亞胺膜之物

五、發明說明 (71)

性如表8所示。

(實施例22)

使用與比較例25完全相同之方法所得之殘留揮發成份率為140%，醯亞胺化率為80%之凝膠膜，將其端部藉由針框固定，在350℃、400℃、450℃及520℃各加熱45秒，製造厚度25 μm之聚醯亞胺膜。該聚醯亞胺膜之物性如表8所示。

裝

訂

線

五、發明說明 (72)

表 8

	比較例23	比較例24	實施例21	比較例25	比較例26	實施例22
殘揮發成份率 (%)	160	35	160	140	33	140
加熱開始溫度(℃)	150	350	350	180	350	350
雙折射	0.12	0.13	0.15	0.13	0.13	0.16
彈性率 (GPa)	4.0	4.1	4.5	4.6	4.9	5.4
抗張力 (MPa)	270	277	328	300	304	319
線膨脹係數 (ppm)	16.8	15.9	14.0	15.0	14.5	13.3

五、發明說明 (73)

藉由本發明，可不增加單體成分數，或導入高價之剛直單體或煩雜之延伸設備，而藉由以往技術未有之方法，便宜且安定地提供具備高彈性率及低線膨脹係數之聚醯亞胺膜。藉由本發明，適用於軟性印刷配線板、TAB用運載膠帶或軟性印刷配線板之覆蓋膜等要求精密尺寸精度之用途。

本發明之聚醯亞胺膜之製造方法，包含將聚醯胺酸有機溶媒溶液流延或塗佈於支持體上後乾燥，以製造部分硬化及/或部分乾燥之聚醯胺酸膜之步驟；將該聚醯胺酸膜浸漬於第三級胺或第三級胺溶液中，或將該聚醯胺酸膜以第三級胺或第三級胺溶液塗佈之步驟；以及隨後將聚醯胺酸予以醯亞胺化，同時將該膜乾燥之步驟。

再者，本發明之聚醯亞胺膜之製造方法，可包含除去薄膜表面殘存之多餘液滴之步驟。

又，在本發明之聚醯亞胺膜之製造方法中，部分硬化及/或部分乾燥之聚醯胺酸膜之殘留揮發份含量可為5~100重量%以下，醯亞胺化率可為50%以上。

又，在本發明之聚醯亞胺膜之製造方法中，上述第三級胺可從喹啉、異喹啉、 β -甲基吡啶及吡啶所形成之組群中選出。

本發明之聚醯亞胺膜，可藉由上述之任何方法製造。

再者，本發明之聚醯亞胺膜之製造方法，為達成上述目的，其構成項目包含在聚醯胺酸之有機溶媒溶液中將化學轉化劑及觸媒混合後，將得到之聚醯胺酸組合物流延於支持體上，並於支持體上以至少2種程度之溫度加熱後，從支

五、發明說明 (74)

持體上將聚醯胺酸膜剝離，得到部分硬化及/或部分乾燥之聚醯胺酸膜，然後將聚醯胺酸膜中所含有之殘留醯胺酸予以醯亞胺化，且將該膜乾燥。

再者，本發明之聚醯亞胺膜，可藉由上述任一方法製造。

更且，本發明之聚醯亞胺膜，藉由在聚醯胺酸之有機溶媒溶液中將化學轉化劑及觸媒混合後，將得到之聚醯胺酸組合物流延於支持體上，並於支持體上以至少2種程度之溫度加熱後，從支持體上將聚醯胺酸膜剝離，得到部分硬化及/或部分乾燥之聚醯胺酸膜，然後將殘留之醯胺酸予以醯亞胺化並將該膜乾燥而得到，其之加熱減量率為0.2~2.5重量%，並且，該加熱減量之中，膜總重之0.01重量%以上為觸媒。

再者，本發明之聚醯亞胺膜之製造方法，為達成上述目的，包含在聚醯胺酸之有機溶媒溶液中將化學轉化劑及觸媒混合後，流延於支持體上並加熱後，在揮發份殘留之狀態下從支持體上剝離，得到部分硬化及/或部分乾燥之聚醯胺酸膜，其中當殘留揮發份被當做100重量份時，50重量份以上為觸媒，30重量份以下為溶媒，且20重量份以下為化學轉化劑及/或來自化學轉化劑之成分，繼而將殘留醯胺酸予以醯亞胺化，並將該膜乾燥。

又，在本發明之聚醯亞胺膜之製造方法中，部分硬化及/或部分乾燥之聚醯胺酸膜之殘留揮發份率，係以該聚醯胺酸膜在450℃加熱20分鐘後之重量為基準，為100重量%以下之方式。

五、發明說明 (75)

又，在本發明之聚醯亞胺膜之製造方法中，可使用第三級胺做為觸媒。

再者，本發明之聚醯亞胺膜，可為藉由上述方法製造之聚醯亞胺膜。

更且，本發明之聚醯亞胺膜，其由下式所決定之加熱減量率為0.2~2.5重量%，而且該加熱減量之中，膜總重之0.01重量%以上為觸媒：

$$(\text{加熱減量率}) = (X - Y) / Y$$

(X：在150°C加熱10分鐘後之膜質量，以及

Y：在450°C加熱20分鐘後之膜質量)。

再者，本發明之聚醯亞胺膜之製造方法，為達成上述目的，其包含在將含有聚醯胺酸之組合物流延製膜而製造聚醯亞胺膜之聚醯亞胺膜製造方法中，於聚醯胺酸之有機溶媒溶液中添加硬化劑，該硬化劑含有相對於醯胺酸為1莫耳當量以上之脫水劑，以及相對於醯胺酸為0.2莫耳當量以上之醯亞胺化觸媒，而且脫水劑與醯亞胺化觸媒之莫耳比為1：0.15~1：0.75。

又，本發明之聚醯亞胺膜之製造方法，在上述之聚醯亞胺膜製造方法中，可於100份聚醯胺酸之有機溶劑溶液中添加30~70份之硬化劑。

又，本發明之聚醯亞胺膜之製造方法，在上述之聚醯亞胺膜製造方法中，於聚醯胺酸之有機溶劑溶液中添加硬化劑所形成之樹脂溶液組合物在0°C之黏度可為600泊以下。

又，本發明之聚醯亞胺膜之製造方法，在上述之聚醯亞

五、發明說明 (76)

胺膜製造方法中，於聚醯胺酸之有機溶劑溶液中添加硬化劑所形成之樹脂溶液組合物在0°C之黏度可為400泊以下。

又，在本發明之聚醯亞胺膜之製造方法中，醯亞胺化觸媒可為第三級胺。

再者，本發明之聚醯亞胺膜，可為藉由上述方法製造之聚醯亞胺膜。

再者，本發明之聚醯亞胺膜，為達成上述目的，其為於製造時寬度為1 m以上之聚醯亞胺膜，通過全寬所測定之扯裂延展強度最大值與最小值之比為0.7以上，且扯裂延展強度測定時之R值為0.6 g以下。

再者，本發明之聚醯亞胺膜之製造方法，包含將於聚醯胺酸之有機溶媒溶液中添加硬化劑所形成之樹脂溶液予以流延製膜，其中該硬化劑含有相對於醯胺酸為1.0~3.0莫耳當量之脫水劑及0.3莫耳當量以上之醯亞胺化觸媒。

又，本發明之聚醯亞胺膜之製造方法，其中該醯亞胺化觸媒可為第三級胺。

再者，本發明為下述結構形成之新穎聚醯亞胺膜及其製造方法。

- 1) 一種以1250 mm以上膜寬生產，且膜中任何位置之分子配向度MOR-c均為1.30以下，引張彈性率為2.5 GPa以上，5.0 GPa以下之聚醯亞胺膜。
- 2) 一種聚醯亞胺膜之製造方法，其特徵為在藉由將聚醯胺酸、脫水劑、閉環觸媒及有機溶媒所組成之聚醯胺酸混合溶液於支持體上鑄造，形成部分硬化及/或乾燥至具有自撐

五、發明說明 (77)

性之薄膜(以下稱為凝膠膜)，然後固定該凝膠膜之兩端並通過加熱爐，以製造聚醯亞胺膜之方法中，

(1) 上述聚醯胺酸混合溶液中混合有相對於醯胺酸單位為1.0~5.0當量之脫水劑及0.2~2.0當量之閉環觸媒，以及

(2) 上述加熱爐之開始加熱溫度係在支持體溫度+100℃以下，且控制於150~250℃之範圍內。

3) 如第2)項記載之聚醯亞胺膜製造方法，其特徵為上述凝膠膜之殘留揮發性成分比率為15~150%。

4) 如第2)項或第3)項記載之聚醯亞胺膜製造方法，其特徵為該聚醯胺酸係以二胺成分及酸二酐成分為原料單體，藉由將彼等進行聚縮合反應而得到，且該二胺成分中含有之對苯二胺為全二胺成分之20莫耳%以上。

再者，本發明之聚醯亞胺膜之製造方法，包含在將聚醯胺酸、脫水劑、閉環觸媒及有機溶媒組成之聚醯胺酸混合溶液於支持體上鑄造，形成部分硬化及/或乾燥至具有自撐性之薄膜(以下稱為凝膠膜)之鑄造步驟，以及從固定上述凝膠膜之端部施行熱處理之拉幅加熱步驟所構成之聚醯亞胺膜之製造方法中，經由控制上述凝膠膜之殘留揮發成分比率及拉幅加熱步驟中之初期溫度設定，而控制彈性率及線膨脹係數。

再者，本發明之聚醯亞胺膜之製造方法，包含在將聚醯胺酸、脫水劑、閉環觸媒及有機溶媒組成之聚醯胺酸混合溶液於支持體上鑄造，形成部分硬化及/或乾燥至具有自撐性之薄膜(以下稱為凝膠膜)之鑄造步驟，以及從固定上述凝

五、發明說明 (78)

膠膜之端部施行熱處理之拉幅加熱步驟所構成之聚醯亞胺膜之製造方法中，經由控制上述凝膠膜之殘留揮發成分比率及拉幅加熱步驟中之初期溫度設定，以提高彈性率且提高程度在1.0 GPa範圍內，以及降低線膨脹係數且降低程度在4 ppm範圍內。

又，上述聚醯亞胺膜之製造方法，包含凝膠膜之殘留揮發成分比率為50~300重量%，並且可將拉幅加熱步驟中之初期溫度設定為200~400℃。

又，上述聚醯亞胺膜之製造方法，包含凝膠膜之殘留揮發成分比率為50~150重量%之情況，且上述之拉幅加熱步驟中之初期溫度可設定為250~400℃；或者，凝膠膜之殘留揮發成分比率為150~300重量%之情況，且上述之拉幅加熱步驟中之初期溫度可設定為200~350℃。

再者，上述聚醯亞胺膜之製造方法，包含聚醯亞胺前驅體之聚醯胺酸主要以芳香族四羧酸二酐及二胺做為原料單體，藉由彼等之聚縮合反應而得到，其中對苯二胺在全部二胺成分中，可使用20莫耳%以上，65莫耳%以下之比例。

再者，本發明之聚醯亞胺膜，可藉由上述之聚醯亞胺膜之製造方法而得到，且其雙折射為0.15以上。

更且，為實施本發明之最佳形態之項目中所執行之具體實施形態或實施例，更明白言之，係明示本發明之技術內容，然而不能狹義地解釋為本發明只限定於上述之具體例，事實上在本發明之精神及以下記載之申請專利範圍內，可有各式各樣變更之實施方式。

五、發明說明 (79)

產業上利用之可能性

本發明為關於生產性良好且具有高機械強度之聚醯亞胺膜及該聚醯亞胺膜之製造方法，可適用於電腦及IC控制之電氣及電子機器零件材料等之範疇。

符號之說明

- | | |
|----|-----------|
| 1 | 分子配向之配向主軸 |
| 2 | 微波透過強度曲線 |
| 3 | 配向角 |
| 21 | 膜面 |
| 22 | 楔形試料 |
| 23 | 試料厚度d |
| 24 | 鈉光之入射方向 |
| 25 | 干擾條紋 |

四、中文發明摘要（發明之名稱：聚醯亞胺膜及其製造方法）

本發明係關於一種聚醯亞胺膜之製造方法，其包含將聚醯胺酸有機溶媒溶液流延或塗佈於支持體上後乾燥，以製造部分硬化及/或部分乾燥之聚醯胺酸膜之步驟，將該聚醯胺酸膜用第三級胺或第三級胺溶液浸漬或塗佈之步驟，以及將聚醯胺酸予以醯亞胺化之同時將該膜乾燥之步驟。再者，將化學轉化劑與觸媒在聚醯胺酸之有機溶媒溶液中混合後，流延於支持體上並加熱後，從支持體上剝離，得到部分硬化及/或部分乾燥之聚醯胺酸膜，其中殘留揮發份之50重量份以上為觸媒，30重量份以下為溶媒以及20重量份以下為化學轉化劑及/或來自化學轉化劑之成分，繼而將殘留醯胺酸予以醯亞胺化，且將該膜乾燥。

日文發明摘要（發明之名稱：POLYIMIDE FILM AND MANUFACTURING METHOD THEREOF）

ポリアミド酸有機溶媒溶液を支持体上に流延しまたは塗布して乾燥し、部分的に硬化及び/または部分的に乾燥されたポリアミド酸フィルムを製造する工程、このポリアミド酸フィルムを第3級アミンまたは第3級アミンの溶液に浸漬し、あるいは塗布する工程、ポリアミド酸をイミド化しつつ、このフィルムを乾燥する工程を含む。また、ポリアミド酸の有機溶剤溶液に化学的転化剤と触媒を混合後、支持体上に流延、加熱した後支持体から剝離して残留揮発分の50重量部以上が触媒であり、30重量部以下が溶媒であり、かつ20重量部以下が化学的転化剤及び/または化学的転化剤由来成分である部分的に硬化及び/または部分的に乾燥されたポリアミド酸フィルムを得、引き続き残ったアミド酸をイミド化し、かつこのフィルムを乾燥する。

公告本

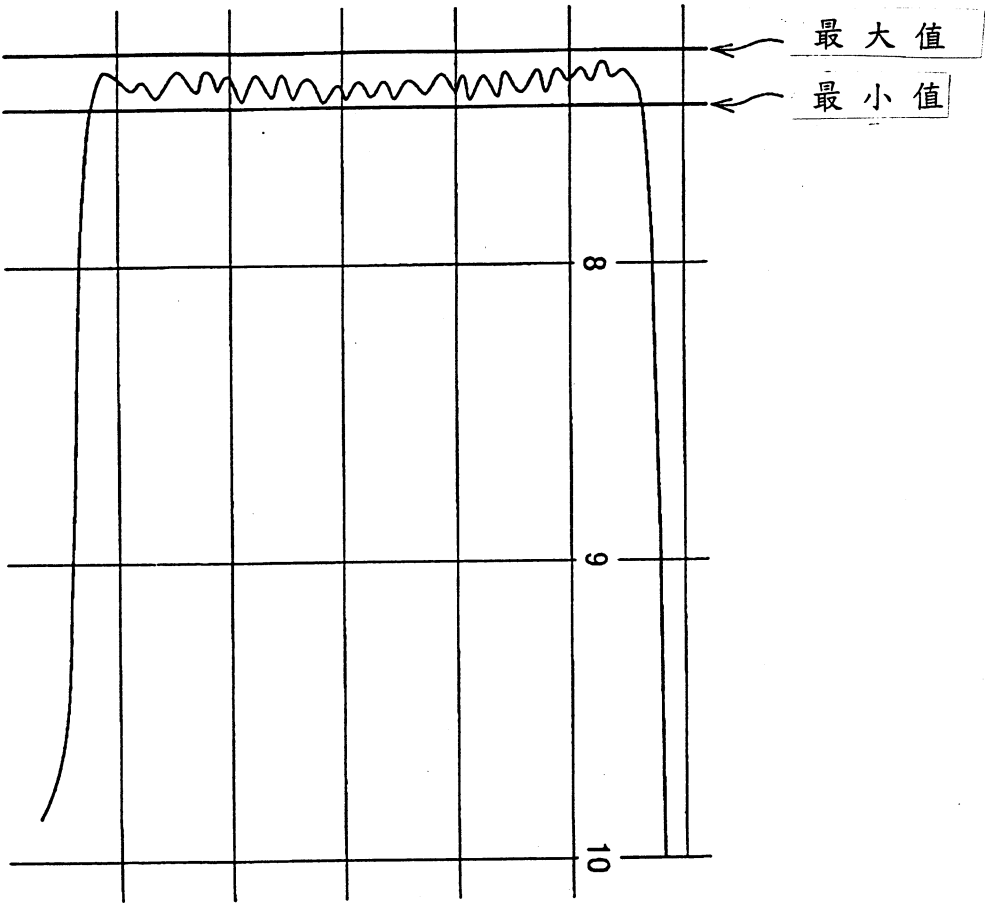


圖 1

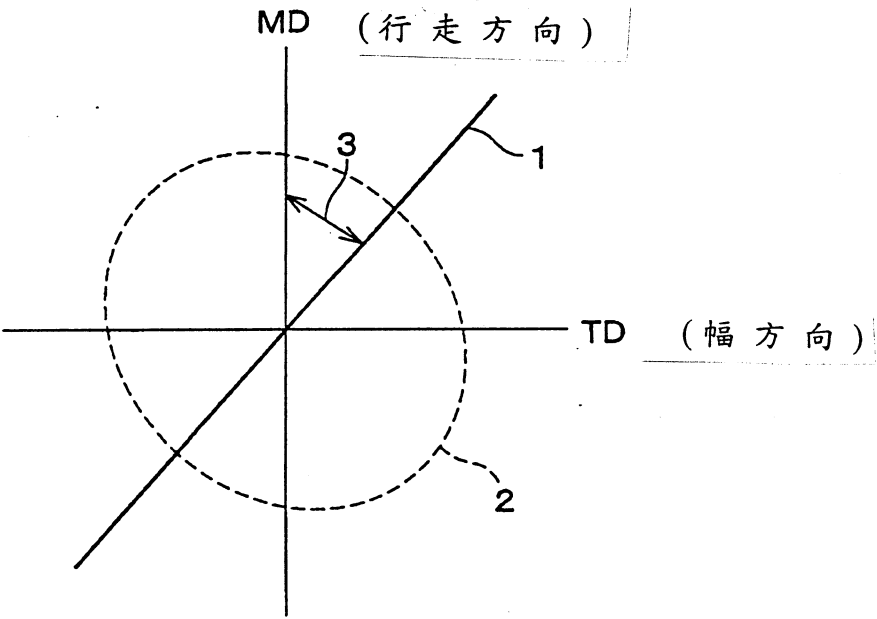


圖 2

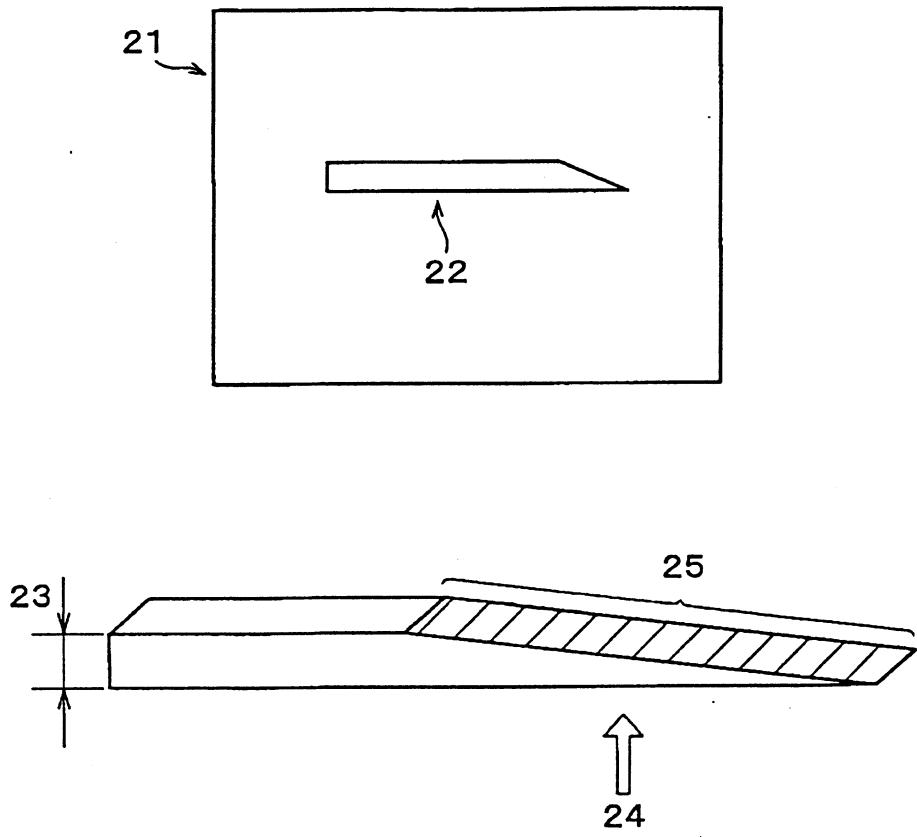


圖 3

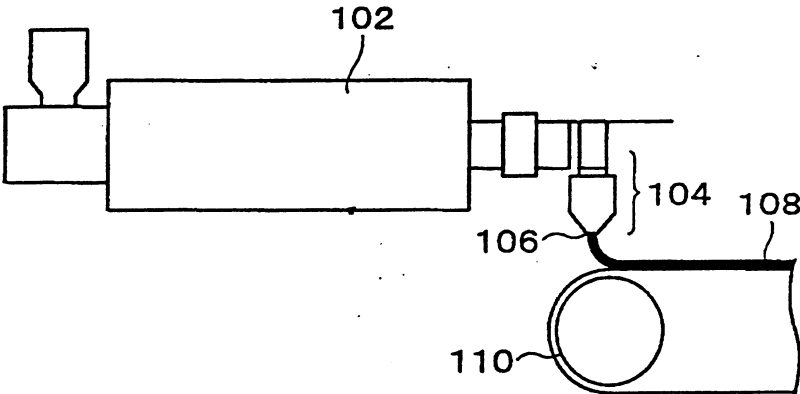


圖 4

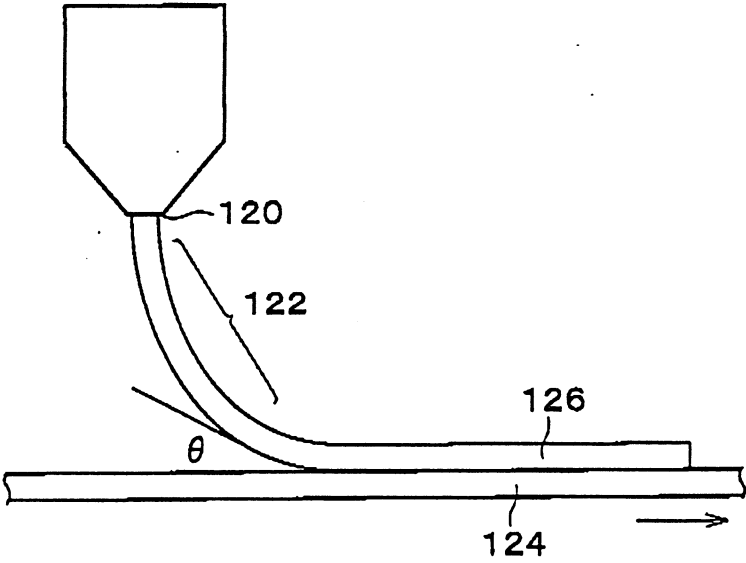


圖 5

六、申請專利範圍

公告本

97.5.14

修正

1. 一種聚醯亞胺膜之製造方法，其特徵為在將含有聚醯胺酸之組合物流延及/或塗佈，製造部分硬化及/或部分乾燥之聚醯胺酸膜，進而製造聚醯亞胺膜之聚醯亞胺膜製造方法中，於含有聚醯胺酸之組合物中添加硬化劑，該硬化劑含有相對於聚醯胺酸為1莫耳當量以上之脫水劑及相對於聚醯胺酸為0.2莫耳當量以上之醯亞胺化觸媒；且該添加之脫水劑與醯亞胺化觸媒之莫耳比為1：0.15~1：0.75之比例；

其中醯亞胺化觸媒係選自脂肪族第三級胺、芳香族第三級胺及雜環式第三級胺所成群之至少1種者。

2. 如申請專利範圍第1項之聚醯亞胺膜之製造方法，其中脫水劑之含量，相對於聚醯胺酸，為1~5莫耳當量；以及醯亞胺化觸媒之含量，相對於聚醯胺酸，為0.2~1.5莫耳當量。
3. 如申請專利範圍第1項之聚醯亞胺膜之製造方法，其特徵為對於100份之聚醯胺酸，添加30~70重量份之硬化劑。
4. 如申請專利範圍第2項之聚醯亞胺膜之製造方法，其特徵為對於100份之聚醯胺酸，添加30~70重量份之硬化劑。
5. 如申請專利範圍第1至4項中任一項之聚醯亞胺膜之製造方法，其特徵為在聚醯胺酸之有機溶劑溶液中添加硬化劑所形成之樹脂溶液組合物在0℃之黏度為600泊以下。

六、申請專利範圍

6. 如申請專利範圍第1至4項中任一項之聚醯亞胺膜之製造方法，其特徵為在聚醯胺酸之有機溶劑溶液中添加硬化劑所形成之樹脂溶液組合物在0°C之黏度為400泊以下。
7. 一種聚醯亞胺膜，其係如申請專利範圍第1至6項中任一項之方法所製造者，其特徵為進行方向之厚度不均，在2.0 μm 以下。
8. 一種聚醯亞胺膜之製造方法，其特徵為在將含有聚醯胺酸之組物流延及/或塗佈製膜，而製造聚醯亞胺膜之聚醯亞胺膜製造方法中，在含聚醯胺酸之組成物中，添加相對於聚醯胺酸，為1.0~3.0莫耳當量之脫水劑，以及相對於聚醯胺酸，為0.3莫耳當量以上之醯亞胺化觸媒；
經由將聚醯胺酸之有機溶劑溶液以寬1 m以上之方式連續地流延於支持體上之步驟而製造聚醯亞胺膜，該聚醯亞胺膜之特徵為通過全寬所測定之扯裂延展強度最大值與最小值之比為0.7以上，且最端部之扯裂延展強度測定時之R值為0.6 g以下。
9. 如申請專利範圍第8項之聚醯亞胺膜之製造方法，其中該醯亞胺化觸媒為第三級胺。
10. 一種聚醯亞胺膜，其為經由將聚醯胺酸之有機溶劑溶液以寬1 m以上之方式連續地流延於支持體上之步驟所製造之聚醯亞胺膜，該聚醯亞胺膜之特徵為通過全寬所測定

六、申請專利範圍

之扯裂延展強度最大值與最小值之比為0.7以上，且最端部之扯裂延展強度測定時之R值為0.6 g以下。

11. 如申請專利範圍第1項之聚醯亞胺膜之製造方法，其中將含有上述聚醯胺酸之組合物流延及/或塗佈製膜而製造聚醯亞胺膜之聚醯亞胺膜製造方法，係將含有聚醯胺酸之組合物流延及/或塗佈於支持體上，形成部分硬化及/或乾燥至具有自撐性薄膜之凝膠膜，然後固定該凝膠膜之兩端並通過加熱爐之如申請專利範圍第1項之聚醯亞胺膜之製造方法，其特徵為：

(1) 上述脫水劑之含量，相對於醯胺酸單位，為1.0~5.0當量，以及醯亞胺化觸媒之含量，相對於醯胺酸單位，為0.2~2.0當量；以及

(2) 上述加熱爐之開始加熱溫度係在支持體溫度+100℃以下，且控制於150~250℃之範圍內。

12. 如申請專利範圍第11項之聚醯亞胺膜之製造方法，其特徵為上述凝膠膜之殘留揮發性成分比率為15~150%。
13. 如申請專利範圍第11項之聚醯亞胺膜之製造方法，其特徵為上述聚醯胺酸係以二胺成分及酸二酐成分為原料單體，藉由將彼等進行聚縮合反應而得到，且該二胺成分中含有之對苯二胺為全二胺成分之20莫耳%以上。
14. 如申請專利範圍第12項之聚醯亞胺膜之製造方法，其特

六、申請專利範圍

徵為上述聚醯胺酸係以二胺成分及酸二酐成分為原料單體，藉由將彼等進行聚縮合反應而得到，且該二胺成分中含有之對苯二胺為全二胺成分之20莫耳%以上。

15. 如申請專利範圍第11至14項中任一項之聚醯亞胺膜之製造方法，其係製造上述聚醯亞胺膜以1250 mm以上之膜寬生產之膜，且膜中任何位置之分子配向度MOR-c均為1.30以下，以及引張彈性率為2.5 GPa以上，5.0 GPa以下。
16. 一種聚醯亞胺膜，其以1250 mm以上膜寬被生產，且膜中任何位置之分子配向度MOR-c均為1.30以下，以及引張彈性率為2.5 GPa以上，5.0 GPa以下。
17. 一種聚醯亞胺膜之製造方法，其為至少包含將聚醯胺酸有機溶媒溶液流延或塗佈於支持體上後乾燥，以製造部分硬化及/或部分乾燥之聚醯胺酸膜之凝膠膜製造步驟，及將該凝膠膜醯亞胺化以得到聚醯亞胺膜之步驟之聚醯亞胺膜之製造方法，

且為藉由對於凝膠膜設定以下(1)~(4)之任一條件之製造方法而得到聚醯亞胺膜之聚醯亞胺膜製造方法：

(1)包含將凝膠膜浸漬於第三級胺或第三級胺溶液中，或者將該聚醯胺酸膜用第三級胺或第三級胺溶液塗佈之步驟，以及隨後將凝膠膜醯亞胺化成聚醯亞胺且將該膜乾燥之步驟之聚醯亞胺膜製造方法；

六、申請專利範圍

(2)包含將上述支持體上之聚醯胺酸組合物以至少2種程度之溫度進行連續性加熱之步驟，從該支持體將凝膠膜剝離之步驟，以及將凝膠膜之醯胺酸予以醯亞胺化且將該膜乾燥之步驟之聚醯亞胺膜製造方法；

(3)將上述支持體上之聚醯胺酸組合物，以揮發份殘留之狀態從支持體上剝離，得到將殘留揮發份當做100重量份時，50重量份以上為醯亞胺化觸媒，30重量份以下為溶媒，且20重量份以下為脫水劑之凝膠膜，繼而將殘留之醯胺酸予以醯亞胺化且將該膜乾燥之聚醯亞胺膜製造方法；以及

(4)將上述凝膠膜醯亞胺化以得到聚醯亞胺膜之步驟，係從固定上述凝膠膜之端部施行熱處理之拉幅加熱步驟所形成，藉由控制上述凝膠膜之殘留揮發成分比率及拉幅加熱步驟中之初期溫度設定，可以控制彈性率及線膨脹係數之聚醯亞胺膜製造方法。

18. 如申請專利範圍第17項之聚醯亞胺膜之製造方法，其中凝膠膜之製造條件為(1)時，包含用上述第三級胺或第三級胺溶液浸漬或塗佈後，除去薄膜表面殘存之多餘液滴之步驟。

19. 如申請專利範圍第17項之聚醯亞胺膜之製造方法，其中上述凝膠膜之殘留揮發份含量為5~100重量%以下。

六、申請專利範圍

20. 如申請專利範圍第18項之聚醯亞胺膜之製造方法，其中上述凝膠膜之殘留揮發份含量為5~100重量%以下。
21. 如申請專利範圍第17至20項中任一項之聚醯亞胺膜之製造方法，其中上述凝膠膜之醯亞胺化率為50%以上。
22. 如申請專利範圍第17至20項中任一項之聚醯亞胺膜之製造方法，其中上述第三級胺係從喹啉、異喹啉、 β -甲基吡啶及吡啶所組成之組群中選出。
23. 如申請專利範圍第21項之聚醯亞胺膜之製造方法，其中上述第三級胺係從喹啉、異喹啉、 β -甲基吡啶及吡啶所組成之組群中選出。
24. 一種聚醯亞胺膜，其係藉由申請專利範圍第17至23項中任一項之方法製造者。
25. 如申請專利範圍第17項之聚醯亞胺膜之製造方法，其中凝膠膜之製造條件為(2)時，上述醯亞胺化觸媒為第三級胺。
26. 如申請專利範圍第17項之聚醯亞胺膜之製造方法，其中凝膠膜之製造條件為(2)時，於上述支持體上將聚醯胺酸組合物以至少2種程度之溫度進行連續加熱之步驟，包含以溫度T1加熱之步驟，及以比溫度T1高之溫度T2加熱之步驟，該溫度T1為80°C~160°C，溫度T2為120°C~200°C。

六、申請專利範圍

27. 如申請專利範圍第25項之聚醯亞胺膜之製造方法，其中凝膠膜之製造條件為(2)時，於上述支持體上將聚醯胺酸組合物以至少2種程度之溫度進行連續加熱之步驟，包含以溫度T1加熱之步驟，及以比溫度T1高之溫度T2加熱之步驟，該溫度T1為80℃~160℃，溫度T2為120℃~200℃。
28. 一種聚醯亞胺膜，其係藉由申請專利範圍第25至27項中任一項之方法製造。
29. 一種聚醯亞胺膜，其由下式所決定之加熱減量率為0.2~2.5重量%，而且該加熱減量中，膜總重之0.01重量%以上為觸媒。
- $$(\text{加熱減量率}) = (X - Y) / Y$$
- (式中，X表示在150℃加熱10分鐘後之膜質量，Y表示在450℃加熱20分鐘後之膜質量)
30. 如申請專利範圍第17項之聚醯亞胺膜之製造方法，其中凝膠膜之製造條件為(3)時，上述凝膠膜之殘留揮發份率，以該聚醯胺酸膜在450℃加熱20分鐘後之重量為基準計算，在100重量%以下。
31. 如申請專利範圍第17項之聚醯亞胺膜之製造方法，其特徵為上述醯亞胺化觸媒為第三級胺。
32. 如申請專利範圍第30項之聚醯亞胺膜之製造方法，其特

六、申請專利範圍

徵為上述醯亞胺化觸媒為第三級胺。

33. 一種聚醯亞胺膜，其係如申請專利範圍第30至32項中任一項之方法製造者。
34. 如申請專利範圍第17項之聚醯亞胺膜之製造方法，其中凝膠膜之製造條件為(4)時，上述凝膠膜之殘留揮發成分比率為50~300重量%，並且上述拉幅加熱步驟中之初期溫度設定為200~400℃。
35. 如申請專利範圍第34項之聚醯亞胺膜之製造方法，其特徵為上述凝膠膜之殘留揮發成分比率為50~150重量%之情況，上述拉幅加熱步驟中之初期溫度設定為250~400℃。
36. 如申請專利範圍第34項之聚醯亞胺膜之製造方法，其特徵為在上述凝膠膜之殘留揮發成分比率為150~300重量%之情況，將上述拉幅加熱步驟中之初期溫度設定為200~350℃。
37. 如申請專利範圍第17、34、35及36項中任一項之聚醯亞胺膜之製造方法，其特徵為該聚醯胺酸主要係以芳香族四酸二酐及芳香族二胺為原料單體，藉由將彼等進行聚縮合反應而得到，且使用之對苯二胺佔全芳香族二胺成分之20莫耳%以上，65莫耳%以下之比例。
38. 一種聚醯亞胺膜，其特徵為藉由申請專利範圍第34~37項中任一項之方法製造，且其雙折射為0.15以上。