

公告本

申請日期：

96-08-18

案號：

90111974

類別：

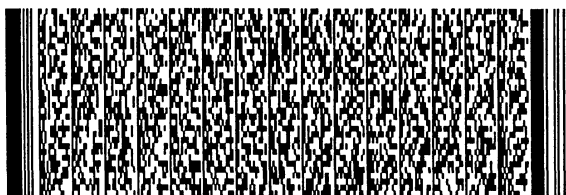
C08L79/08

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

567211

一、 發明名稱	中文	當黏合時，具有改良剝離強度之聚醞亞胺組合物
	英文	POLYIMIDE COMPOSITION HAVING IMPROVED PEEL STRENGTH WHEN CLAD
二、 發明人	姓名 (中文)	1. 梅樂迪 L. 敦芭 2. 詹姆士 艾德曼
	姓名 (英文)	1. MEREDITH L. DUNBAR 2. JAMES EDMAN
	國籍	1. 美國 2. 美國
	住、居所	1. 美國俄亥俄州坎諾溫徹斯特市北楚恩街69號 2. 美國俄亥俄州圓鎮市西克利路582號
三、 申請人	姓名 (名稱) (中文)	1. 美商杜邦股份有限公司
	姓名 (名稱) (英文)	1. E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY
	國籍	1. 美國
	住、居所 (事務所)	1. 美國德來懷州威明頓市馬卡第街1007號
	代表人 姓名 (中文)	1. 馬瑞安. 迪. 麥克奈海
	代表人 姓名 (英文)	1. MIRIAM D. MECONNAHEY



本案已向

國(地區)申請專利

美國 US

申請日期

2001/05/04 09/848,895

案號

主張優先權

有

有關微生物已寄存於

寄存日期

寄存號碼

無



五、發明說明 (1)

發明領域

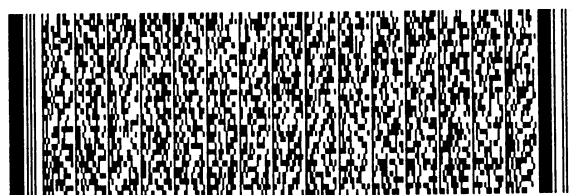
本發明一般係有關於聚醯亞胺組合物，而更特定言之，係有關於自其製成之金屬黏合層合物，其中層合物具有改良之剝離強度。

發明背景

聚醯亞胺構成一類具有高熱穩定性、惰性、強溶劑不溶性及高玻璃轉化溫度等特徵之有價值聚合物。聚醯亞胺前驅物係聚醯胺酸，其然後藉化學或熱處理予以醯亞胺化而形成聚醯亞胺。

聚醯亞胺膜在可撓電路工業之許多應運上隨處可見。這些膜主要係用作為製作可撓電路之基本介電材料。在製造電路層合物時，聚醯亞胺膜一般係和金屬層（通常為銅）黏合。如此處所用，"金屬層"一詞意指自單一金屬如銅，錫，鉻，鎳，鋁或金或金屬合金製成之層。金屬層可為預製造之金屬箔之形式，接著再黏合於聚醯亞胺膜基材之表面。黏合係藉熟知之方式完成，如使用各種黏著劑。也已知將可醯亞胺化之聚醯胺酸溶液直接澆鑄在金屬箔上，然後將聚醯胺酸予以醯亞胺化，並驅除溶劑，最後完成黏合。

金屬層黏合於聚醯亞胺膜之另一種方法包含將金屬濺鍍或蒸氣沉積於膜之表面。此一步驟之後，一般是電鍍或無電電鍍步驟。熟諳本技術者將了解，濺鍍與電鍍一般可用於沉積及黏合眾多不同金屬箔於聚醯胺基材之表面。例如，已知先濺鍍鉻層，接著銅層，接著電鍍銅以製造銅箔



五、發明說明 (2)

層合之聚醯亞胺膜。因此，如此處所用，"金屬層"一詞係包括單一層之單一金屬，或可包括合金，及可包括多層之不同金屬與合金。

電路系統係藉在聚醯亞胺/金屬層合物上施加已知之蝕刻技術而製作。

咸信電路層合物中最常故障的位置係在聚醯亞胺膜之外表面。理論上認為，聚醯亞胺膜之表面會存在弱邊界層，最後在層合物構造中變成"弱連接(weak link)"。咸信故障會在深入聚醯亞胺膜約10毫微米之深度發生。

聚醯亞胺膜加工技藝已知在聚醯亞胺組合物中利用錫添加物來改進金屬層黏合聚醯亞胺膜之剝離強度。然而，這些添加物經發現都會引起膜變色，此在電路系統工業實非所欲。因此，需要一種可改進金屬黏合聚醯亞胺膜層合物之剝離強度而聚醯亞胺膜不會變色之技術。

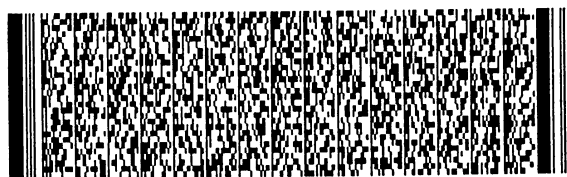
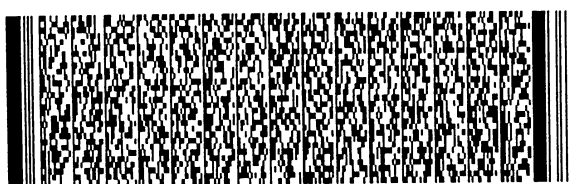
發明概述

根據本發明，其提供者為一種聚醯亞胺組合物，其在作成膜形式並與金屬層黏合時具有改良之膜與金屬層間之剝離強度。本發明之聚醯亞胺組合物包含以下組份之反應產物：

(a) 聚醯胺酸，該聚醯胺酸係溶解於溶劑中以便形成溶液；

該聚醯胺酸具有最低凝膠膜形成溫度及與其相關連之最低生膜形成溫度；

(b) 具有2至20個重複單元之酯化聚醯胺酸低聚物：



五、發明說明 (3)

該低聚物具有至少二個自羰基，氰基，羥基，炔基，亞來醯亞胺基，原冰片烯基及磺醯其所組成之族群中所選出之可交聯基；

該低聚物具有與其相關連之醯亞胺化溫度；及

該低聚物之醯亞胺化溫度為大於最低凝膠膜形成溫度或最低生膜形成溫度；及

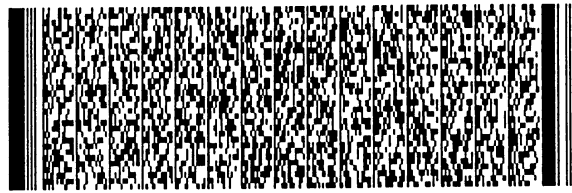
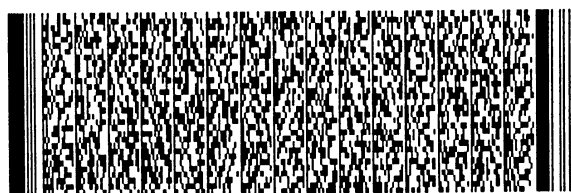
該酯化聚醯胺酸低聚物為可溶於該聚醯胺酸溶液中，且存在量為組份(a)與(b)合併重量之0.5至10重量%。

本發明之聚醯亞胺膜與銅金屬層黏合製成之層合物之剝離強度曾利用IPC Peel Strength, Flexible Printed Wiring Materials method 2.4.9, Revision C, Method B(當使用丙烯酸系黏著劑時)測定。層合物--當利用濺鍍及電鍍方法製作時--之剝離強度係藉IPC-TM-650之Method 2.4.9A測量。兩種測試結果均以磅/直線吋(pli)(N/厘米)表示。此處所示之測試結果顯示利用黏著劑或濺鍍及電鍍製成之層合物具有剝離強度至少8 pli(14 N/厘米)。已測到高達12-14 pli(21-24 N/厘米)之剝離強度。本發明也具有期望之特徵，即聚醯亞胺膜中看不出聚醯亞胺組合物變色，如與錫添加物有關連之變色。

發明之詳細說明

本發明之聚醯亞胺組合物包含聚醯胺酸(a)與酯化聚醯胺酸低聚物(b)之反應產物。

如本技藝所知，聚醯胺酸(a)係一或多種二酸酐單體與一或多種二胺單體之反應產物。聚醯胺酸(a)藉由化學或



五、發明說明 (4)

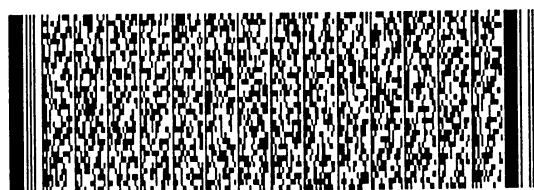
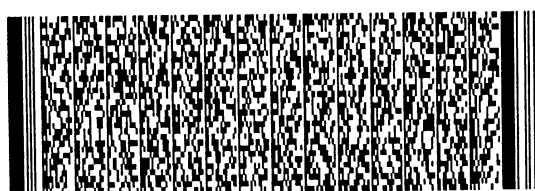
熱學轉化即可醃亞胺化而形成聚醃亞胺。

根據本發明，聚醃胺酸係溶解於溶劑中以便形成聚醃胺酸溶液。

當操作化學轉化方法時，聚醃胺酸溶液(a)具有與其相關連之"最低凝膠膜形成溫度"。如此處所用，"最低凝膠膜形成溫度"一詞意指在化學轉化方法中，聚醃胺酸之醃亞胺化進行至自撐凝膠膜在20分鐘內形成之程度之溫度。最低凝膠膜形成溫度可低至15℃。然而，熟諳本技藝者當然了解，較佳使用超過最低很多之凝膠膜形成溫度，俾自撐凝膠膜在更短的時間內形成。例如，在連續膜澆鑄作業中，自撐凝膠膜之形成較佳在不到2分鐘內發生。這相當於凝膠膜形成溫度介於60℃與125℃之間。在凝膠膜形成步驟中，凝膠膜之固形物含量一般為約20重量%。

當使用熱學轉化方法時，聚醃胺酸溶液(a)具有與其相關連之"最低生膜形成溫度"。如此處所用"最低生膜形成溫度"一詞意指在熱學轉化方法中，聚醃胺酸之溶劑損失及醃亞胺化進行至自撐生膜在60分鐘或以下內形成之程度之溫度。最低生膜形成溫度可低至50℃。可使用更高的溫度以在更短約時間內形成自撐膜。然而，實際上，一般並不使用超過200℃之生膜形成溫度，因為所形成的膜的品質會很差。生膜之固形物含量一般為約75重量%，而醃亞胺化之程度一般則僅達完全醃亞胺化之25至30%。

酯化聚醃胺酸低聚物(b)可溶於聚醃胺酸溶液(a)且具有與其相關連之醃亞胺化溫度。如此處有關酯化聚醃胺酸低



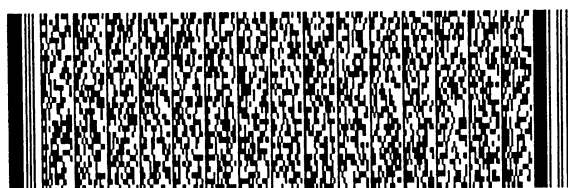
五、發明說明 (5)

聚物(b)所用，"醯亞胺化溫度"一詞意指在酯位置發生實質醯亞胺化，產生醇副產物之溫度。酯化聚醯胺酸低聚物(b)之醯亞胺化溫度較佳為至少140℃，不管是使用化學或熱學轉化。這與簡單聚醯胺酸截然不同，其利用化學轉化甚至可在室溫下進行醯亞胺化。因此，聚醯胺酸溶液(a)之最低凝膠膜及/或生膜形成溫度及所用實際凝膠膜及/或生膜形成溫度均低於酯化聚醯胺酸低聚物(b)之醯亞胺化溫度。

酯化聚醯胺酸低聚物(b)具有至少二個自羰基，氰基，羥基，炔基，亞來醯亞胺基，原冰片烯基及磺醯基所組成之族群中所選出之可交聯基。雖然無意受任何特定理論所約束，咸信在聚醯亞胺膜製造之乾燥及醯亞胺化步驟時，低聚物(b)會向膜之表面擴散並因形成交聯黏合之故而賦予膜之該部分更大的強度。

酯化聚醯胺酸低聚物(b)可具有2至20個重複單元，較佳2至7個重複單元。少於2個重複單元不會構成低聚物。超過約20個重複單元時，低聚物開始擁有聚合物之特徵。不超過20個單元之酯化聚醯胺酸低聚物可確保其在片材完全醯亞胺化之前可輕易地擴散至聚醯胺酸(a)之表面，不論是在凝膠膜或生膜狀態。

為有效賦予本發明聚醯亞胺與金屬層黏合所製成之層合物改良之抗剝離性，酯化聚醯胺酸低聚物之存在量為0.5至10重量%，較佳為1.0至3.0重量%，以聚醯胺酸與酯化聚醯胺酸低聚物之合併乾重量為準。



五、發明說明 (6)

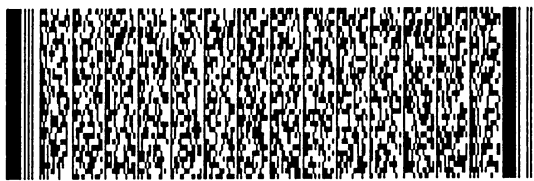
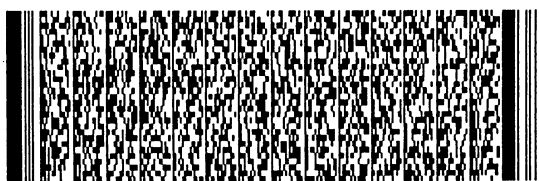
聚醯胺酸溶液

聚醯胺酸溶液(a)包含由四羧酸或二酸酐組份與二胺組份製備之聚醯胺酸。此一製備係在極性、質子惰性溶劑之存在下進行。聚醯胺酸之最低凝膠膜形成溫度或最低生膜形成溫度較佳為在140℃以下。

聚醯胺酸單體選擇

本發明所用之聚醯胺酸係由實質等莫耳量之有機四羧酸(或其二酸酐)與二胺共聚合而製備。可使用芳族四羧酸及二胺。芳族四羧酸組份可包括二苯基四羧酸或其官能衍生物, 苯均四酸或其他官能衍生物, 或兩者之組合。芳族四羧酸組份之一些適當實例包括苯均四酸及其二酸酐; 3,4,9,10-萘四羧酸二酐; 萘-2,3,6,7-四羧酸二酐; 萘-1,4,5,8-四羧酸二酐; 4,4'-氧二苯二酸二酐; 3,3',4,4'-二苯基砒四羧酸二酐; 2,3,2',3'-二苯甲酮四羧酸二酐; 3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐; 雙(3,4-二羧基苯基)硫二酸酐; 雙(3,4-二羧基苯基)甲烷二酸酐; 2,2-雙(3,4-二羧基苯基)丙烷二酸酐; 2,2-雙(3,4-二羧基苯基)六氟丙烷; 2,2',3,3'-二苯基四羧酸二酐; 3,3',4,4'-二苯基四羧二酐; 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-1,4,5,8-四羧酸二酐; 菲-8,9,10-四羧酸二酐; 吡咻-2,3,5,6-四羧酸二酐; 苯-1,2,3,4-四羧酸二酐; 及噻吩-2,3,4,5-四羧酸二酐。

一些適當的有機二胺包括間-伸苯二胺; 對-伸苯二胺;

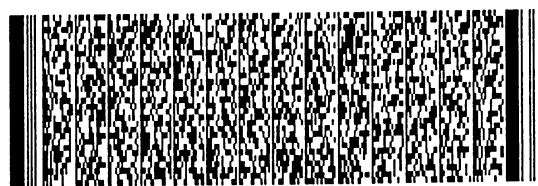
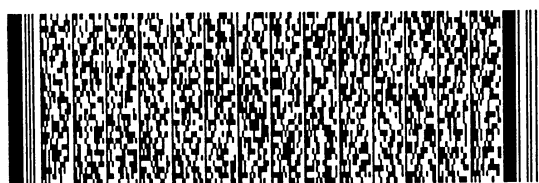


五、發明說明 (7)

1, 2-二胺基苯；4, 4'-二胺基二苯基甲烷；2, 2-雙(4-胺基苯基)丙烷；4, 4'-二胺基二苯基丙烷；4, 4'-二胺基二苯基硫；4, 4'-二胺基二苯基砒；3, 3'-二胺基二苯基砒；3, 4'-二胺基二苯基醚；4, 4'-二胺基二苯基醚；2, 6-二胺基吡啶；雙(3-胺基苯基)二乙基矽烷；4, 4'-二胺基二苯基二乙基矽烷；聯苯胺；3, 3'-二氯聯苯胺；3, 3'-二甲氧基聯苯胺；4, 4'-二胺基二苯甲酮；N, N-雙(4-胺基苯基)-n-丁胺；N, N-雙(4-胺基苯基)甲胺；1, 5-二胺基萘；3, 3'-二甲基-4, 4'-二胺基二苯基；4-胺基苯基-3-胺基苯甲酸酯；N, N-雙(4-胺基苯基)苯胺；2, 4-雙(貝他-胺基-t-丁基)甲苯；雙(對-貝他-胺基-t-丁基苯基)醚；對-雙-2-(2-甲基-4-胺基戊基)苯；對-雙(1, 1-二甲基-5-胺基戊基)苯；1, 3-雙(4-胺基苯氧基)苯；間-伸二甲苯二胺；對-伸二甲苯二胺；氧化4, 4'-二胺基二苯基醚磷；4, 4'-二胺基二苯基N-甲胺；及4, 4'-二胺基二苯基N-苯基胺。

聚醯亞胺及聚醯胺酸之製備在美國專利第3, 179, 614, 3, 179, 630及3, 179, 634號中有更詳細之說明；該等專利之揭示內容均併於此以供參考。

用於本發明之最佳聚醯胺酸係自包含苯均四酸二酐，單獨或多達70莫耳%二苯基二酸酐，較佳20-70莫耳%二苯基二酸酐混合之二酸酐單體製備。較佳二胺包含氧二苯胺，單獨或多達90莫耳%對-伸苯二胺，較佳10-90莫耳%對-伸苯二胺混合使用。二酸酐和二胺之共聚合作用係在惰性溶劑中在溫度不高於140℃，較佳不高於90℃下進行



五、發明說明 (8)

約1分鐘至數天。各組份可單獨、以混合物或以溶液加至有機溶劑中，或有機溶劑可加至各組份中。

四羧酸(或其二酐)與二胺組份不必以絕對等莫耳量使用。為調整分子量，四羧酸與二胺組份之莫耳比可在0.90至1.10之範圍內。

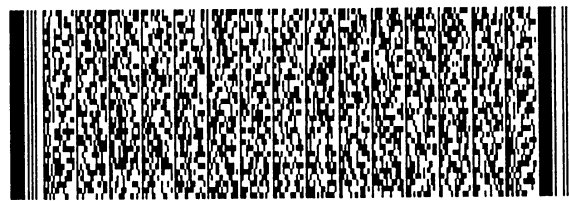
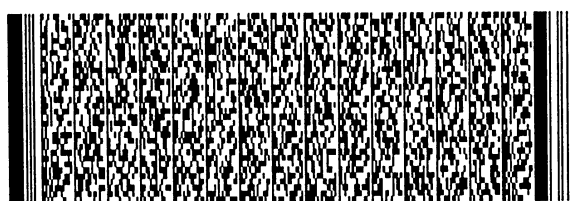
如上所述製備之聚醯胺酸溶液可在溶劑中含有量約5至40重量%，較佳10至25重量%之聚醯胺酸聚合物。

有機溶劑

有機溶劑應會溶解各單體組份及自彼等形成之聚醯胺酸。溶劑與全部之單體組份及聚醯胺酸必須實質不起反應。較佳溶劑包括通常為液體之N, N-二烷基羧基醯胺如N, N-二乙基甲醯胺及N, N-二乙基乙醯胺。可用的其他溶劑為二甲基亞砷，N-甲基吡咯烷酮，N-環己基-2-吡咯烷酮，四甲基脲，二甲基砷，六甲基磷醯胺，四亞甲砷，二乙二醇二甲醚，吡啶及類似物。溶劑可單獨或和本身混合或和劣質溶劑如苯，苧腈及二噁烷混合使用。

酯化聚醯胺酸低聚物

酯化聚醯胺酸低聚物(b)可溶於聚醯胺酸溶液(a)，且其醯亞胺化溫度大於聚醯胺酸聚合物之最低生膜或最低凝膠膜形成溫度。低聚物包括至少二個自羧基，氰基，羥基，炔基，馬來醯亞胺基，原冰片烯基及磺醯基自組成之族群中所選出之可交聯基(熱固性聚醯亞胺工業一般專用之基)。可交聯基可源自二酸酐或二胺組份或封端劑，如以下解釋。



五、發明說明 (9)

用於製備酯化聚醯胺酸低聚物(b)之適當二酸酐包括苯均四酸二酐，2, 2', 3, 3'-二苯基四羧酸二酐，3, 3', 4, 4'-二苯基四羧酸二酐；4, 4'-氧二苯二酸酐；2, 3, 2', 3'-二苯甲酮四羧酸二酐；3, 3', 4, 4'-二苯基酞四羧酸二酐；雙(3, 4-二羧基苯基)甲烷二酸酐；2, 2-雙(3, 4-二羧基苯基)丙烷二酸酐；及最佳為3, 3', 4, 4'-二苯甲酮四羧酸二酐。

用於製備酯化聚醯胺酸低聚物(b)之適當二胺包括間-伸苯二胺；對-伸苯二胺；二胺基二苯甲酮，及4, 4'-氧二苯胺；3, 4'-氧二苯胺；4, 4'-二胺基二苯基甲烷；2, 2-雙(4-胺基苯基)丙烷；4, 4'-二胺基二苯基丙烷；4, 4'-二胺基二苯基酞；3, 3'-二胺基二苯基酞；雙(3-胺基苯基)二乙基矽烷；4, 4'-二胺基二苯基二乙基矽烷；聯苯胺；1, 3-雙(4-胺基苯氧基)苯；對-二胺基二苯基乙炔；3, 3'-二羥基-4, 4'-二胺基-二苯基；3, 3'-二胺基-4, 4'-二羥基-二苯基；1, 3-雙(3-胺基苯氧基)-5-氰基-苯；最佳者為間-伸苯二胺。

酯化聚醯胺酸低聚物(b)之分子量可以二種方式控制。在第一種方式中，醇或胺化合物可加至二酸酐以形成單酸酐。例如，在醇加至二酸酐之情形時，所形成之單酸酐將具有一酸基及一酯基，或可具有二個酯基。一般而言，所需醇或胺化合物之量為約10-70莫耳%，較佳50莫耳%，以酸酐基之總數為準。總之，稍後將防止與二胺進行聚合作用的是酸酐上酯基之形成。然而，此一方法並不佳，因為低聚物之最後鏈長度很難控制。



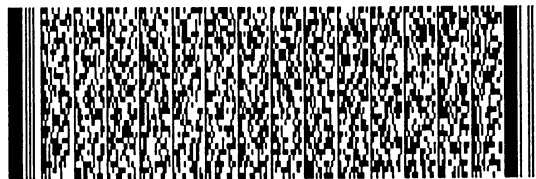
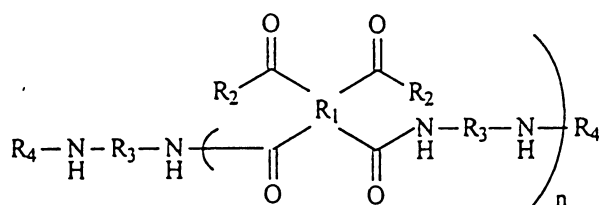
五、發明說明 (10)

低聚物鏈長度控制之較佳方法為將封端化合物如nadic酸酐，馬來酸酐，苯基乙炔基苯二酸酐，而最佳苯二酸酐加至低聚物之二胺中。封端化合物之量應為10-70莫耳%，較佳50莫耳%，以胺基之總數為準。在與二酸酐反應之前將二胺封端，即可控制最佳低聚物鏈長度。在使用上述任一方法之後，幾乎全部之酸酐與二胺物種都會一起反應形成聚醯胺酸低聚物。

為能使聚醯胺酸低聚物進行酯化作用，將觸媒，如三氟醋酸酐加入使聚醯胺酸低聚物前驅物"閉環"(ring close)以形成低聚(異-醯亞胺)。在形成低聚(異-醯亞胺)之後，即將對異-醯亞胺基之量化學計量過量之醇加至低聚(異-醯亞胺)以獲得本發明之酯化聚醯胺酸低聚物(b)。

乙醇是用以酯化聚醯胺酸低聚物前驅物之較佳醇。然而，咸信具有少於約10個碳原子之脂族醇都可使用。實行本發明之人士應注意，當加入理論上應提供完全酯化作用所需之過量之醇時，仍會有相當量之醯胺酸基存在。本發明人等已發現，最少應有至少10%之異-醯亞胺基被酯化。酯化程度自30%至40%為較佳。

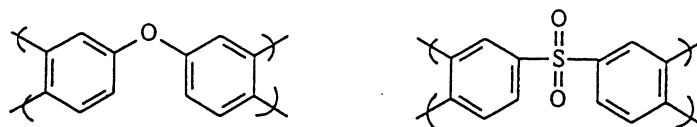
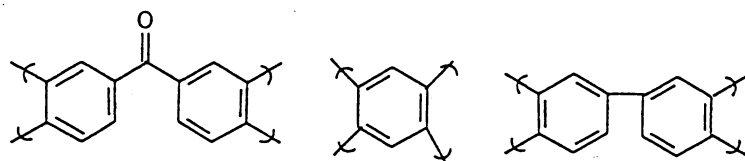
酯化聚醯胺酸低聚物(b)較佳係藉以下化學式表示



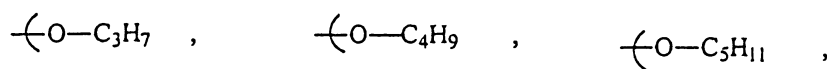
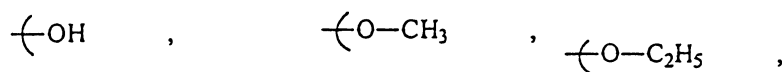
五、發明說明 (11)

其中 n 等於 2 至 20 ；

其中每一 R_1 係獨立自以下所組成之族群中所選出：

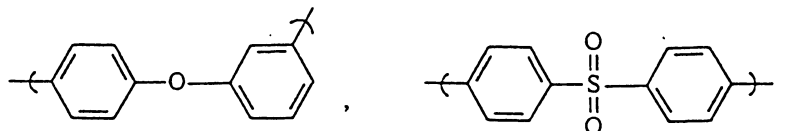
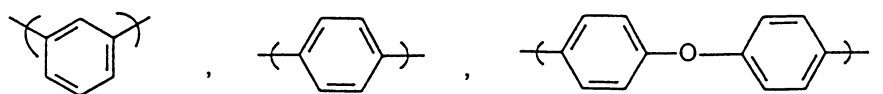


其中每一 R_2 係獨立自以下所組成之族群中所選出：

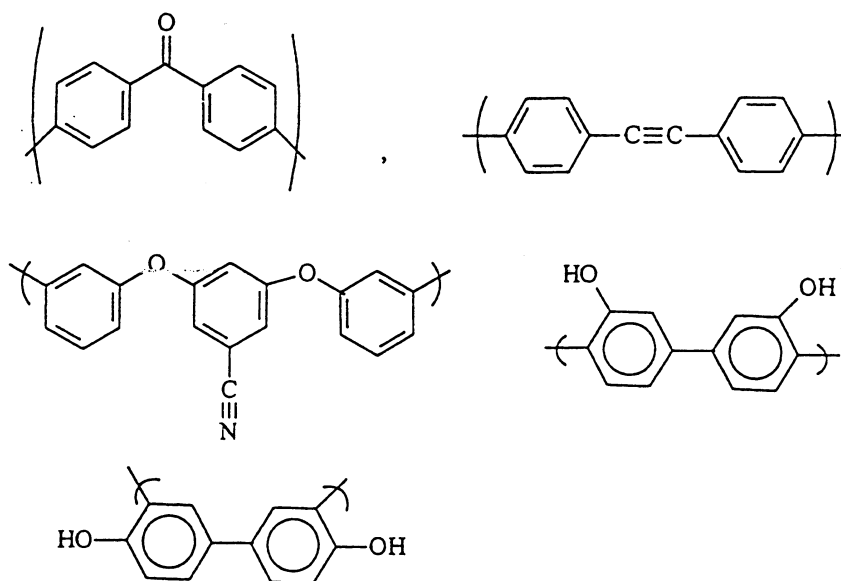


但條件是該 R_2 基不得有 90% 以上為 -OH 基；

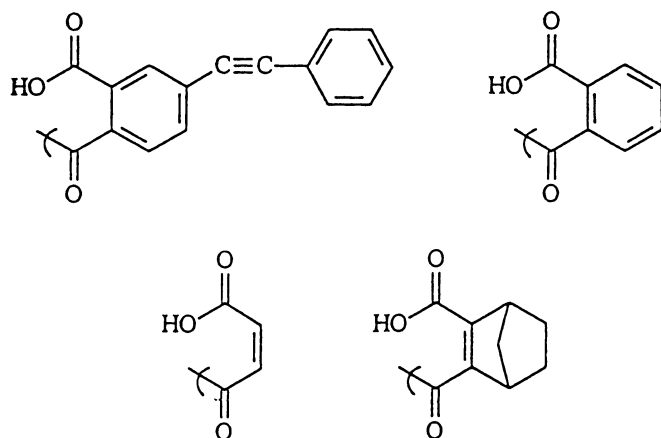
其中每一 R_3 係獨立自以下所組成之族群中所選出：



五、發明說明 (12)

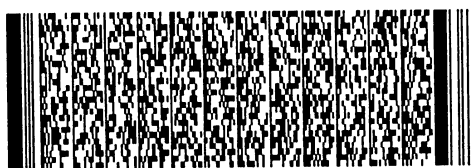


其中每一 R_4 係獨立自以下所組成之族群中所選出：

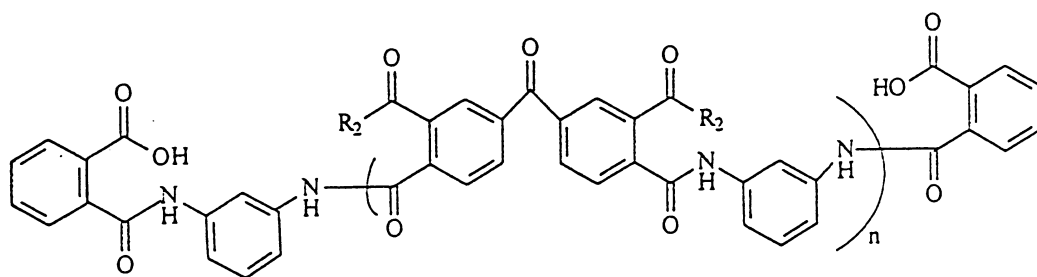


但條件是低聚物具有至少二個自羰基，氰基，羥基，炔基，馬來醯亞胺基，原冰片烯基及磺醯基所組成之族群中所選出之可交聯基。

酯化聚醯胺酸低聚物(b)最佳係藉以下化學式表示



五、發明說明 (13)



其中 n 為2至7，每一 R_2 係獨立自乙氧基及羥基所組成之族群中所選出，但條件為該 R_2 基不得有超過90%以上為羥基。

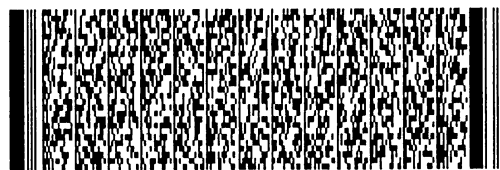
根據本發明，酯化聚醯胺酸低聚物(b)之量可在約0.5至10重量%不等，以醯胺酸與酯化聚醯胺酸低聚物之合併乾重為準。酯化聚醯胺酸低聚物(b)之量較佳係自1.0至3.0重量%，以醯胺酸與酯化聚醯胺酸低聚物之合併乾重為準。

製造膜之方法

聚醯胺酸(a)與酯化聚醯胺酸低聚物(b)可利用化學或熱學轉化膜方法轉化。

化學轉化

在化學轉化方法中，聚醯胺酸溶液(a)(包括酯化聚醯胺酸低聚物(b))或係浸入或與轉化化學物混合。聚醯胺酸轉化化學物一般係酸酐脫水物質及第三胺觸媒。較佳酸酐脫水物質係醋酸酐，且常以對聚醯胺酸中醯胺酸基之量莫耳過量使用。一般而言，每一重複單元之聚醯胺酸使用約2至2.4莫耳之酸酐脫水物質。也常使用同等量之第三胺觸媒。



五、發明說明 (14)

可替代醋酸酐使用之其他有用低碳酯族酸酐，包括丙酸酐，丁酸酐，戊酸酐及其混合物。這些酸酐之混合物也可和芳族單羧酸如苯甲酸或萘甲酸之混合物，或和碳酸及甲酸之酐以及脂族烯酮(烯酮及二甲基烯酮)之混合物混合。烯酮可視為自羧酸深度脫水衍生而得之羧酸之酐。

較佳之第三胺觸媒為吡啶及貝他皮考啉(picoline)。彼等以每莫耳酸酐脫水物質多達若干莫耳之不等量使用。具有與較佳吡啶及貝他皮考啉約略相同活性之其他第三胺也可使用。這些包括阿爾發皮考啉，3,4-二甲基吡啶，3,5-二甲基吡啶，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-二甲基十二烷胺及三乙胺。

在化學轉化方法中，係將聚醯胺酸溶液(a)(包括酯化聚醯胺酸低聚物(b)及轉化化學物)澆鑄於表面上，如金屬筒或帶上，再加熱至聚醯胺酸(a)之最低凝膠膜形成溫度或以上，但低於酯化聚醯胺酸低聚物(b)之醯亞胺化溫度之溫度。自表面剝除自撐凝膠膜，並送至拉幅機烘箱中以在高溫處理下完成醯亞胺化。在拉幅機烘箱中，膜被加熱至超過酯化聚醯胺酸低聚物(b)之醯亞胺化溫度。因此，膜即烘乾剩餘溶劑，變成完全醯亞胺化，同時低聚物與其餘聚醯亞胺膜之交聯即告完成。

聚醯胺酸溶液(a)(包括酯化聚醯胺酸低聚物(b))化學轉化之另一方法係將酸溶液擠壓進入轉化化學物之浴中。浴含有酸酐及第三胺組份，且可含或不含稀釋溶劑。擠出之



五、發明說明 (15)

酸溶液然經歷最低凝膠膜形成溫度或以上之溫度，但不經歷大於酯化聚醯胺酸低聚物(b)之醯亞胺化溫度之溫度。同樣地，即形成自撐凝膠膜。

接著，在拉幅機烘箱中，將凝膠膜加熱至超過酯化聚醯胺酸低聚物(b)之醯亞胺化溫度之溫度。此時揮發物全部移除，完全醯亞胺化達成且低聚物交聯完成。因為化學轉化方法之凝膠膜具有高液體含量，故其在加熱步驟中必須予以約制以避免非所欲之收縮。

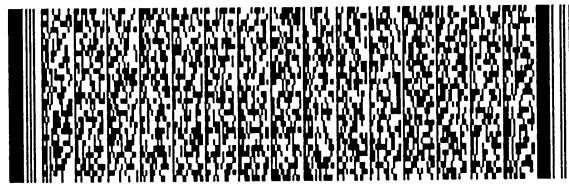
在膜連續製造中，膜係在邊部夾住或釘住以約制。作為製程之一部分，膜可在最後加熱時在機器直向或橫向拉伸。獲得最適膜性質之最後膜溫度必須在400℃與500℃之間。

熱學轉化

在熱學轉化中，係將聚醯胺酸溶液(a)(包括酯化聚醯胺酸低聚物(b))澆鑄在一表面上並加熱至最低生膜形成溫度或以上之溫度。所用最高澆鑄溫度應低於酯化聚醯胺酸低聚物(b)之醯亞胺化溫度。

自澆鑄表面剝除自撐生膜，並送至拉幅機烘箱中作高溫處理及完全醯亞胺化。在拉幅機烘箱中，膜被加熱至超過酯化聚醯胺酸低聚物(b)之醯亞胺化溫度之溫度，俾膜烘乾剩餘溶劑，完全醯亞胺化及低聚物交聯完成。

本發明之有利性質可藉參閱以下證明但不限制本發明之實例得知。全部份數及百分比皆以重量計，除非另有註明。在以上討論及在實例中，RH意指相對濕度。



五、發明說明 (16)

實例測定增加之剝離強度之方法：

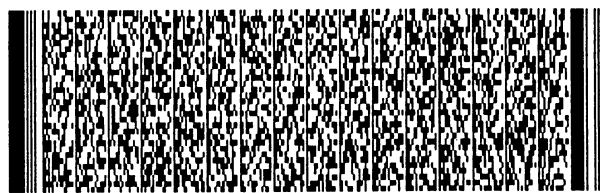
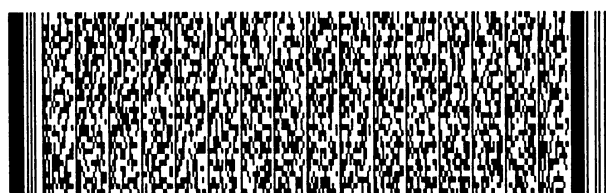
剝離強度之增加係利用IPC Peel Strength, Flexible Printed Wiring Materials method 2.4.9, Revision C, Method B, 以具有以下組成之丙烯酸系黏著劑測定：

<u>成分</u>	<u>量(重量%)</u>
三聚物--35重量%丙烯酸腈, 60重量%	95
丙烯酸丁酯及5重量%甲基丙烯酸之反應產物	
酚甲醛樹脂	5

Method(方法)B要求黏合可撓材料應為試樣型。包含1呷(28.375克)RA銅, 丙烯酸系黏著劑, 聚醯亞胺, 丙烯酸系黏著劑, RA銅之5層黏合可撓材料係由各層在壓力350 psi(2412 kPa)及溫度350 °F(180 °C)下層合一起而製備。最適加熱速度為10-15 °F/分(5-8 °C/分)。

對該5層層合物進行IPC試驗號2.4.9, Revision C, Method B。用Thwing-Albert(史恩-愛伯特)樣本切刀將黏合試樣切成1/2吋(1.27厘米)寬及9吋(22.86厘米)長之長條。製備至少四個試樣作測試。進行剝離試驗前, 將試樣置於23 °C, 50% RH下調控24小時。

然後用雙面膠帶, 將試樣貼在直徑6吋(15.24厘米)之德國輪測試夾具上。利用2吋/分(5.08厘米/分)之十字頭速度將銅箔剝開並剝離。連續記錄最少2.25吋(5.72厘米)之剝離負荷。所呈現數據即為剝離強度, 單位為磅/直線吋



五、發明說明 (17)

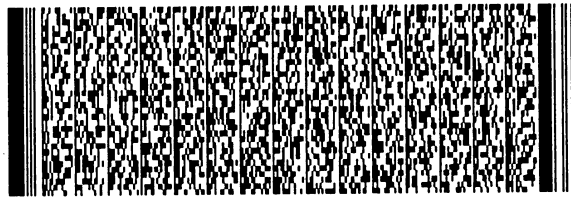
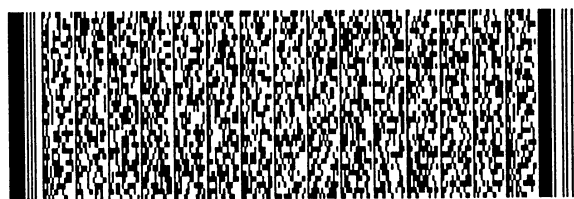
(pli)(N/厘米)，相當於聚醯亞胺空氣面及筒面兩者。這是自寬度1/2吋(1.27厘米)試樣之平均負荷測量。

實例1聚醯胺酸溶液之製備

將21.812公斤(0.1千莫耳)之純化粉狀苯均四酸二酐，分次並在20℃下一邊攪拌一邊加至20.024公斤(0.1千莫耳)4,4'-二胺基二苯基醚在190.6公斤無水N,N-二甲基乙醯胺之溶液中。在最後加入後將溶液繼續攪拌一小時，得具20℃下黏度為3500泊之透明聚醯胺酸溶液。

酯化聚醯胺酸低聚物之製備

將0.03莫耳二苯甲酮四羧酸二酐(BTDA)加至約100℃之二甲基乙醯胺(DMAC)溶劑中，製備酯化聚醯胺酸低聚物。將混合物攪拌直至可看出BTDA溶解，並冷卻至60℃。接著進行加入0.015莫耳乙醇以藉酸-酯之形成將0.015莫耳之BTDA封端。將混合物攪拌並冷卻1小時以確保反應完全。聚醯胺酸低聚物在加入0.0225莫耳溶解於DMAC之間伸苯二胺後形成。將混合物再度攪拌並保持至少2小時以確保反應完全。將0.045莫耳純三氟醋酸酐加至聚醯胺酸低聚物即形成低聚(異-醯亞胺)。三氟醋酸酐係逐滴加至溶液中並一邊攪拌以防瞬時沉澱物未控制凝結。然後，再將反應混合物保持2小時以確保完成。最後，藉由添加0.09莫耳乙醇並在50℃下中度加熱並一邊攪拌，在異-醯亞胺上進行開環添加。一俟冷卻至室溫後，將反應混合物倒入去離子水及丙酮中即沉澱出所得酯化聚醯胺酸低聚物。進行過



五、發明說明 (18)

濾及乾燥以分離酯化聚醯胺酸低聚物。此酯化聚醯胺酸低聚物具4至5個重複單元，醯亞胺化溫度為150℃。酯化之程度，如NMR測試所測量，為介於30與40%之間。

膜澆鑄之方法

然後將溶解於DMAC中之酯化聚醯胺酸低聚物以各種濃度加至聚醯胺酸溶液中。之後，將適當量之呈醋酸酐及貝他皮考啉形式之轉化化學物加入。

在劇烈混合後，將合併之聚醯胺酸溶液(包括轉化化學物及酯化聚醯胺酸低聚物)澆鑄於加熱至約80℃之表面上。然後，使如此形成之凝膠膜經歷加熱步驟，其中凝膠膜在150℃下保持30分鐘，其後在430℃下保持5分鐘以完成乾燥，醯亞胺化及交聯。

表1顯示自聚醯亞胺膜與金屬層黏合製成之層合物，根據上述剝離試驗在聚醯亞胺膜之每一面，即與澆鑄表面或空氣面接觸之任一面，所進行之剝離強度。

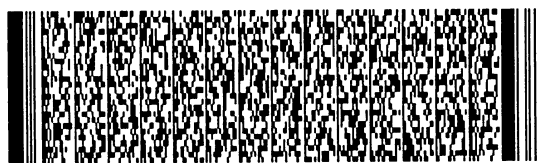
表 1

剝離強度：單位，pli(N/厘米)

<u>%低聚物</u>	<u>空氣面</u>	<u>澆鑄表面</u>
0	6.0 (10.5)	6.4 (11.2)
0.33	6.5 (11.4)	6.9 (12.1)
0.66	8.5 (14.9)	7.7 (13.5)
0.99	9.1 (15.9)	8.8 (15.4)
1.32	14.2 (24.9)	15.1 (26.4)
1.64	14.0 (24.5)	14.1 (24.7)

實例 2

根據實例1製備聚醯胺酸溶液(a)。



五、發明說明 (19)

將0.75 莫耳間-伸苯二胺加至二甲基乙醯胺溶劑中，製備酯化聚醯胺酸低聚物(b)。將混合物攪拌至可看出二胺溶解。接著加入0.375 莫耳苯二酸酐。將混合物攪拌並保持1/2 小時以確保反應完成。在添加0.5625 莫耳二苯甲酮四羧酸二酐後，即形成聚醯胺酸低聚物。再將混合物攪拌並保持2 小時以確保反應完成。將1.125 莫耳純三氟醋酸二酐加至聚醯胺酸低聚物並一邊攪拌，即形成中間低聚(異-醯亞胺)。添加之速度對防止瞬時沉澱物未控制凝結很重要，因此保持在0.54 莫耳/分以下。將反應混合物再保持2 小時以確保反應完成。最後，藉由添加2.25 莫耳乙醇並在50 °C 下中度加熱並一邊攪拌，在異-醯亞胺上進行開環添加。一俟冷卻至室溫後，將反應混合物倒入去離子水中即沉澱出所得酯化聚醯胺酸低聚物。進行過濾及乾燥以分離酯化聚醯胺酸低聚物。此酯化聚醯胺酸低聚物具介於4 至5 個之重複單元，醯亞胺化溫度為150 °C。酯化之程度，如NMR 測試所測量，為39.5%。

將低聚物再溶解於DMAC 中以形成10 重量% 溶液。將酯化聚醯胺酸低聚物及轉化化學物，以與實例1 所述相同方式加至聚醯胺酸溶液中，但低聚物含量保持恒定在聚醯胺酸與酯化聚醯胺酸低聚物兩者合併重量之1.5 重量%。

在劇烈混合後，將包括轉化化學物及酯化聚醯胺酸低聚物之聚醯胺酸溶液澆鑄在一表面上並加熱至約80 °C 以形成凝膠膜。然後將凝膠膜再加熱，溫度於10 分鐘內由80 °C 陡升至430 °C，然後令其冷卻。



五、發明說明 (20)

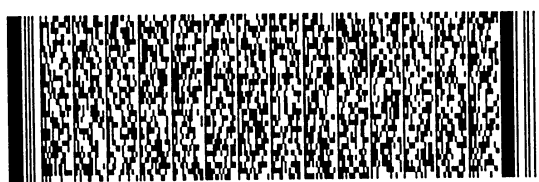
試驗1及2代表上述加熱步驟時所用二種不同溫度上升分佈。

表 2

	剝離強度, pli(N/厘米)	
	澆鑄表面	空氣面
對照組(無低聚物)	9.2 (16.1)	9.9 (17.3)
試驗 1	12.1 (21.2)	12.6 (22.1)
試驗 2	13.4 (23.5)	14.1 (24.7)

實例3

將0.75 莫耳間-伸苯二胺加至二甲基乙醯胺溶劑中，製備酯化聚醯胺酸低聚物。將混合物攪拌至可看出二胺溶解。接著加入0.375 莫耳苯二酸酐以將二胺封端。將混合物攪拌並保持30分鐘以確保反應完成。在添加0.5625 莫耳二苯甲酮四羧酸二酐後，即形成聚醯胺酸低聚物。再將混合物攪拌並保持2小時以確保反應完成。將1.125 莫耳純三氟醋酸二酐加至聚醯胺酸低聚物並一邊攪拌，即形成中間低聚(異-醯亞胺)。添加之速度保持在0.54 莫耳/分以下以防止瞬時沉澱物未控制凝結。將反應混合物再保持2小時以確保反應完成。最後，藉由添加2.25 莫耳乙醇並在50℃下中度加熱並一邊攪拌，在異-醯於亞胺上進行開環添加。一俟冷卻至室溫後，將反應混合物倒入去離子水中即沉澱出所得酯化聚醯胺酸低聚物。進行過濾及乾燥以分離酯化聚醯胺酸低聚物。此酯化聚醯胺酸低聚物具介4至5個之重複單元，醯亞胺化溫度為150℃。酯化之程度，如NMR



五、發明說明 (21)

測試所測量，為33.3%。

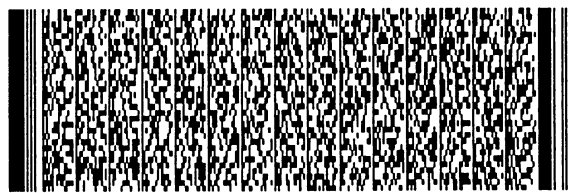
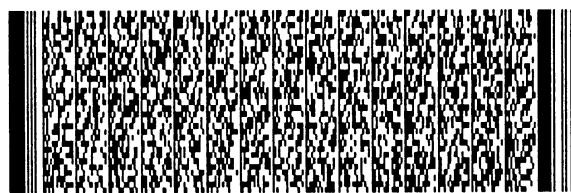
將低聚物再溶解於DMAC中以形成10重量%溶液。將酯化聚醯胺酸低聚物及轉化化學物，以與實例2所述相同方式加至聚醯胺酸溶液中。

在劇烈混合合併之醯胺酸溶液後，將溶液澆鑄在一表面上並加熱至約80℃以形成凝膠膜。然後將凝膠膜再加熱，溫度於10分鐘或更短內由80℃陡升至430℃，然後令其冷卻。

製造一些不含酯化聚醯胺酸低聚物之聚醯亞胺膜樣本作為對照組測量。

將添加及不添加酯化聚醯胺酸低聚物製成之聚醯亞胺膜樣本鍍金屬。將二種膜類型先在真空下乾燥250℃-350℃，經電漿放電，然後在 1×10^{-3} 至 5×10^{-3} 毫巴(100 kPa至500 kPa)壓力下濺鍍65/35 Ni/Cu黏合層(tie coat)至厚度在膜之空氣及筒面兩面皆為250-375埃。接著，將銅濺鍍在Ni/Cu黏合層上至厚度在膜之兩面皆為2500-3500埃。最後，利用硫酸銅及硫酸之溶液將銅電鍍在濺鍍表面上至厚度為36微米 $\pm 10\%$ 。

對上述複合物，係藉IPC-TM-650剝離測試方法2.4.9測定鍍金屬聚醯亞胺膜之剝離強度。樣本係藉掩蔽並蝕刻銅得1/8吋(3.175毫米)寬銅線及間隔而製備。然後，根據IPC-TM-650剝離測試方法2.4.9利用德國輪作為測試夾具自聚醯亞胺膜剝離1/8吋(3.175毫米)銅條。下表顯示聚醯亞胺膜配方中加入酯化聚醯胺酸低聚物改進了空氣及筒面



五、發明說明 (22)

兩面之剝離強度約2 pli(3.5 N/厘米)。

表 3

剝離強度，單位:pli(N/厘米)

	<u>澆鑄表面</u>	<u>空氣面</u>
對照組(無低聚物)	8.6 (15.1)	9.0 (15.8)
樣本(有低聚物)	10.6 (18.6)	10.7 (18.7)



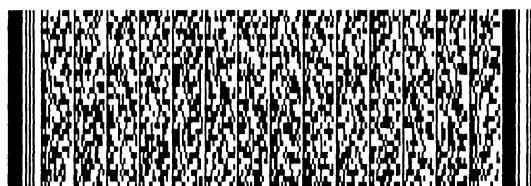
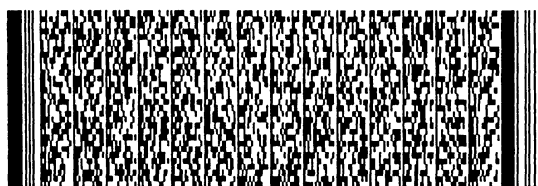
圖式簡單說明

四、中文發明摘要 (發明之名稱：當黏合時，具有改良剝離強度之聚醯亞胺組合物)

當與金屬層黏合時具有改良剝離強度之聚醯亞胺係藉聚醯胺酸聚合物與酯化聚醯胺酸低聚物反應而製備。酯化低聚物具有2至20個重複單元及至少二個自羰基，氰基，羥基，炔基，亞來醯亞胺基，原冰片烯基及磺醯基所組成之族群中所選出之可交聯基。聚醯胺酸係溶解於溶劑中形成聚醯胺酸溶液，其具有最低凝膠膜形成溫度或與其相關之最低生膜形成溫度。酯化聚醯胺酸低聚物具有較聚醯胺酸溶液之最低凝膠膜形成溫度或最低生膜形成溫度為高之醯亞胺化溫度。

英文發明摘要 (發明之名稱：POLYIMIDE COMPOSITION HAVING IMPROVED PEEL STRENGTH WHEN CLAD)

A polyimide film that exhibits improved peel strength when clad with a metal layer is prepared by reacting a polyamic acid polymer and an esterified polyamic acid oligomer. The esterified oligomer has from two to twenty repeating units and at least two crosslinkable groups selected from the group consisting of carbonyl, cyano, hydroxy, alkyne, maleimide, norbornene and sulfonyl groups. The polyamic acid is dissolved in a solvent to form a polyamic acid solution, which has a minimum



四、中文發明摘要 (發明之名稱：當黏合時，具有改良剝離強度之聚醯亞胺組合物)

英文發明摘要 (發明之名稱：POLYIMIDE COMPOSITION HAVING IMPROVED PEEL STRENGTH WHEN CLAD)

gel-film forming temperature, or a minimum green film forming temperature, associated therewith. The esterified polyamic acid oligomer has an imidization temperature, which is higher than the minimum gel-film forming temperature, or the minimum green film forming temperature, of the polyamic acid solution.



1. 一種聚醯亞胺組合物，包含以下組份之反應產物：

(a) 聚醯胺酸，該聚醯胺酸係溶解於溶劑中以便形成溶液；

該聚醯胺酸具有最低凝膠膜形成溫度及與其相關連之最低生膜形成溫度；

(b) 具有2至20個重複單元之酯化聚醯胺酸低聚物：

該低聚物具有至少二個自羰基，氰基，羥基，炔基，馬來醯亞胺基，原冰片烯基及磺醯基所組成之族群中所選出之可交聯基；

該低聚物具有與其相關之醯亞胺化溫度；及

該低聚物之醯亞胺化溫度較至少最低凝膠膜形成溫度及最低生膜形成溫度之一為高；及

該酯化聚醯胺酸低聚物可溶於該聚醯胺酸溶液中，及其存在量為組份(a)與(b)合併重量之0.5至10重量%。

2. 如申請專利範圍第1項之聚醯亞胺組合物，其中該酯化聚醯胺酸低聚物(b)之醯亞胺化溫度為140℃至500℃。

3. 如申請專利範圍第1項之聚醯亞胺組合物，其中該酯化聚醯胺酸低聚物具有2至7個重複單元。

4. 如申請專利範圍第1項之聚醯亞胺組合物，其中該聚醯胺酸溶液(a)係由以下組份之反應產物所形成：

自以下所組成之族群中所選出之四羧酸二酐：苯均四羧酸二酐，2,2',3,3'-二苯基四羧酸二酐；3,3',4,4'-二苯基四羧酸二酐；2,3,2',3'-二苯甲酮四羧酸二酐；

3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐；萘-2,3,6,7-四羧酸二

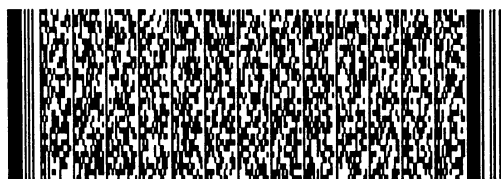


六、申請專利範圍

酐，萘-1,4,5,8-四羧酸二酐，4,4'-氧二苯二酸二酐，3,3',4,4'-二苯基砒四羧酸二酐，3,4,9,10-四羧酸二酐，雙(3,4-二羧基苯基)硫二酐，雙(3,4-二羧基苯基)甲烷二酸酐，2,2-雙(3,4-二羧基苯基)丙烷二酸酐，2,2-雙(3,4-二羧基苯基)六氟丙烷，2,6-二氯苯-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-1,4,5,8-四羧酸二酐，菲-8,9,10-四羧酸二酐，吡咩-2,3,5,6-四羧酸二酐，苯-1,2,3,4-四羧酸二酐，及噻吩-2,3,4,5-四羧酸二酐及其組合；及

自以下所組成之族群中所選出之二胺：

間-伸苯二胺，對-伸苯二胺，1,2-二胺基苯；4,4'-二胺基二苯基甲烷；2,2-雙(4-胺基苯基)丙烷；4,4'-二胺基二苯基丙烷；4,4'-二胺基二苯基硫；4,4'-二胺基二苯基砒；3,3'-二胺基二苯基砒；3,4'-二胺基二苯基醚；4,4'-二胺基二苯基醚；2,6-二胺基吡咩；雙(3-胺基苯基)二乙基矽烷，4,4'-二胺基二苯基二乙基矽烷，聯苯胺，3,3'-二氯聯苯胺，3,3'-二甲氧基聯苯胺，4,4'-二胺基二苯基甲酮，N,N-雙(4-胺基苯基)-n-丁胺，N,N-雙(4-胺基苯基)甲胺，1,5-二胺基萘，3,3'-二甲基-4,4'-二胺基二苯基，4-胺基苯基-3-胺基苯甲酸酯，N,N-雙(4-胺基苯基)苯胺，雙(對-貝他-胺基-t-丁基苯基)醚，對-雙-2-(2-甲基-4-胺基戊基)苯，對-雙(1,1-二甲基-5-胺基戊基)苯，1,3-雙(4-胺基苯氧基)苯，間-伸二甲苯二胺，對-伸二甲苯二胺，氧化4,4'-二胺基二苯基醚磷，4,4'-



六、申請專利範圍

二胺基二苯基N-甲基胺，4,4'-二胺基二苯基N-苯基胺及其組合。

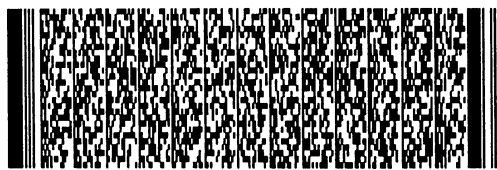
5. 如申請專利範圍第1項之聚醯亞胺組合物，其中該聚醯胺酸溶液(a)包含極性質子惰性溶劑。

6. 如申請專利範圍第1項之聚醯亞胺組合物，其中該酯化聚醯胺酸低聚物(b)係自以下組份之反應混合物所形成：

自以下所組成之族群中所選出之四羧酸二酐：苯均四酸二酐，2,2',3,3'-二苯基四羧酸二酐；3,3',4,4'-二苯基四羧酸二酐，4,4'-氧二苯二酸二酐，2,3,2',3'-二苯甲酮四羧酸二酐，3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐，3,3',4,4'-二苯基砒四羧酸二酐，雙(3,4-二羧基苯基)甲烷二酸酐，2,2-雙(3,4-二羧基苯基)丙烷二酸酐及其組合；及

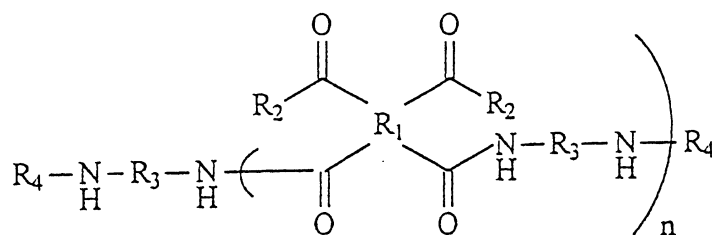
自以下所組成之族群中所選出之二胺：間-伸苯二胺，對-伸苯二胺，二胺基二苯甲酮及4,4'-氧二苯胺，3,4'-氧二苯胺，4,4'-二胺基二苯基甲烷，2,2-雙(4-胺基苯基)丙烷，4,4'-二胺基二苯基丙烷，4,4'-二胺基二苯基砒，3,3'-二胺基二苯基砒，雙(3-胺基苯基)二乙基矽烷，4,4'-二胺基二苯基二乙基矽烷，聯苯胺，1,3-雙(4-胺基苯氧基)苯，對-二胺基苯基乙炔，3,3'-二羥基-4,4'-二胺基二苯基，3,3'-二胺基-4,4'-二羥基-二苯基，1,3-雙(3-胺基苯氧基)-5-氟基-苯及其組合。

7. 如申請專利範圍第1項之聚醯亞胺組合物，其中該酯



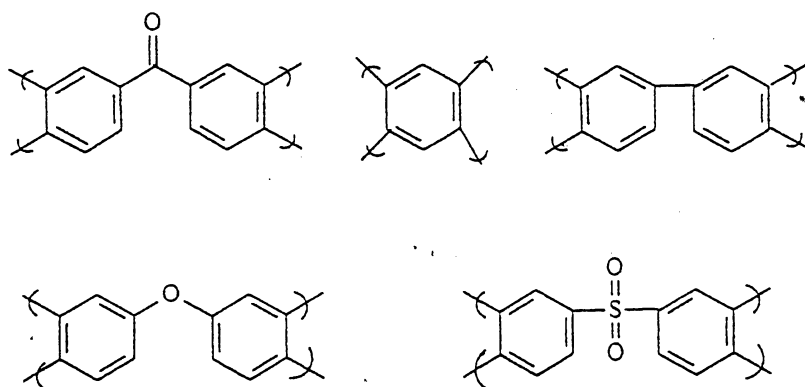
六、申請專利範圍

化聚醯胺酸低聚物(b)具有以下一般化學式：

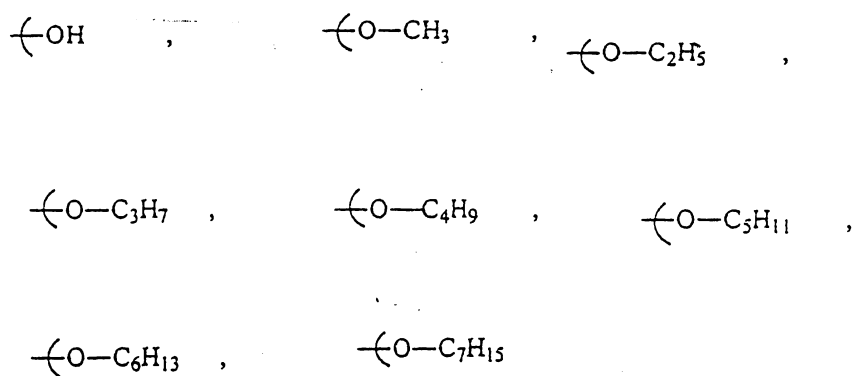


其中n等於2至20

其中每一 R_1 係獨立自以下所組成之族群中所選出

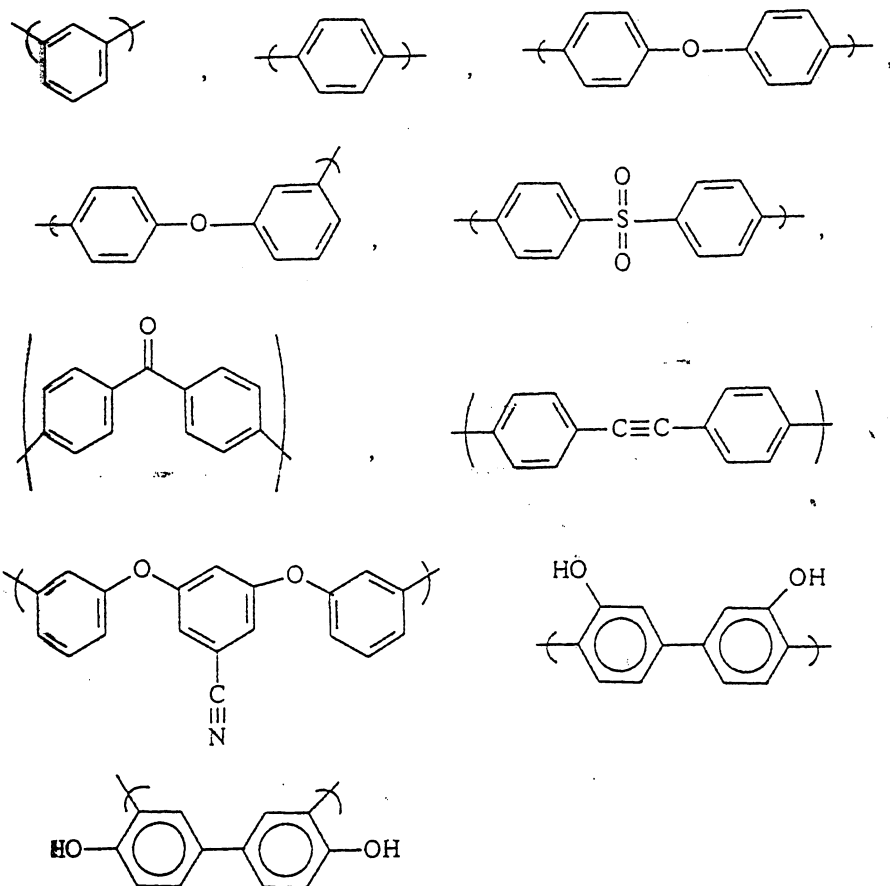


其中每一 R_2 係獨立自以下所組成之族群中所選出



六、申請專利範圍

但條件是該 R_2 基不得有90%以上為-OH基；
其中每一 R_3 係獨立自以下所組成之族群中所選出

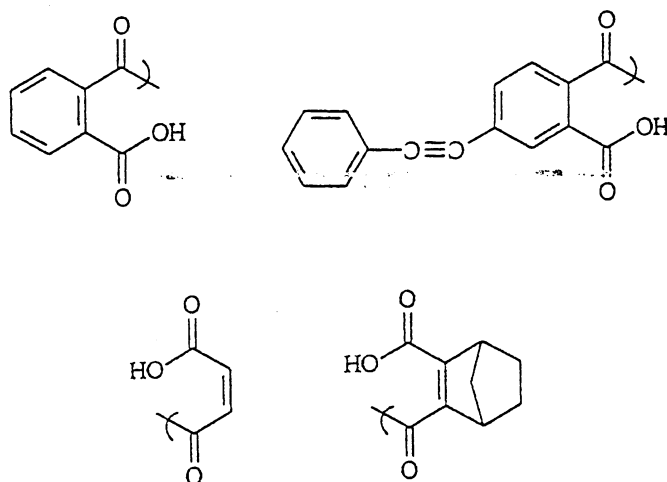


及

其中每一 R_4 係獨立自以下所組成之族群中所選出

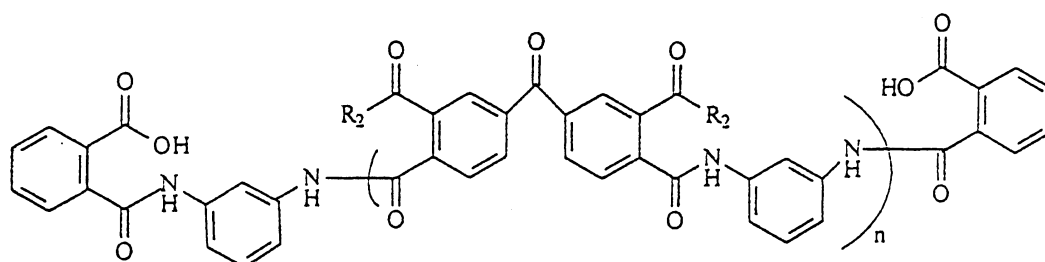


六、申請專利範圍



但條件是低聚物具有至少二個自羰基，氧基，羥基，炔基，馬來醯亞胺基，原冰片烯基及磺醯基所組成之族群中所選出之可交聯基。

8. 如申請專利範圍第7項之組合物，其中該酯化聚醯胺酸低聚物具有以下一般化學式：



其中n為2至7，每一 R_2 為獨立自乙氧基及羥基所組成之族群中所選出之基，但條件是該 R_2 基不得有90%以上為羥基。

9. 如申請專利範圍第8項之聚醯亞胺組合物，其中該反應產物係藉化學轉化利用介於15℃與125℃之凝膠膜形成



六、申請專利範圍

溫度而得。

10. 如申請專利範圍第9項之聚醯亞胺組合物，其中該凝膠膜形成溫度為60℃至500℃。

11. 如申請專利範圍第1項之聚醯亞胺組合物，其中該酯化聚醯胺酸低聚物(b)之存在量為組份(a)及(b)合併重量之1.0至3重量%。

12. 如申請專利範圍第1項之聚醯亞胺組合物，其係用於製造含於一物件之膜。

13. 如申請專利範圍第1項之聚醯亞胺組合物，其係用於一製造物件，該製造物件包含：

聚醯亞胺膜基材，該基材提供至少一表面；

該聚醯亞胺膜基材具有該聚醯亞胺組合物；及

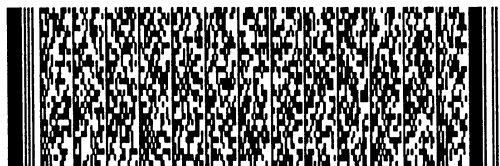
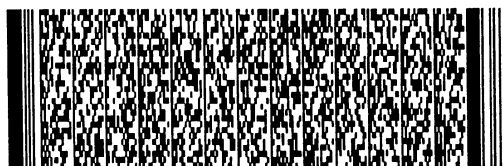
黏合於該至少一表面之金屬層。

14. 如申請專利範圍第13項之聚醯亞胺組合物，其中該金屬層係藉黏著劑黏合於該聚醯亞胺膜基材上。

15. 如申請專利範圍第13項之聚醯亞胺組合物，其中該金屬層係濺鍍及電鍍在該聚醯亞胺膜基材上。

16. 如申請專利範圍第13項之聚醯亞胺組合物，其中該製造物件之剝離強度，如使用IPC Peel Strength, Flexible Printed Wiring Materials method 2.4.9, Revision C, Method B利用丙烯酸系黏著劑測定，為至少8 pli(14 N/厘米)。

17. 如申請專利範圍第15項之聚醯亞胺組合物，其中該製造物件之剝離強度，如使用IPC TM-650 Method A測



六、申請專利範圍

定，為至少12 pli(21 N/厘米)。

