



(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 I598232 B

(45)公告日：中華民國 106 (2017) 年 09 月 11 日

(21)申請案號：105121072

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 07 月 01 日

(51)Int. Cl. : **B32B27/34 (2006.01)****B32B7/06 (2006.01)****B29C65/00 (2006.01)****H05K3/28 (2006.01)**(71)申請人：長興材料工業股份有限公司(中華民國) ETERNAL MATERIALS CO., LTD. (TW)
高雄市三民區建工路 578 號

(72)發明人：黃勃喻 HUANG, PO YU (TW)；安治民 AN, CHIH MIN (TW)；吳仲仁 WU, CHUNG JEN (TW)；周孟彥 CHOU, MENG YEN (TW)；何長鴻 HO, CHANG HONG (TW)；蔣舜人 CHIANG, SHUN JEN (TW)；鄭仲凱 CHENG, CHUN KAI (TW)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

TW I535768

審查人員：陳建安

申請專利範圍項數：6 項 圖式數：3 共 49 頁

(54)名稱

聚醯亞胺乾膜及其用途

POLYIMIDE DRY FILM AND APPLICATION THEREOF

(57)摘要

本發明提供一種聚醯亞胺乾膜，包含基材和聚醯亞胺層，其中該聚醯亞胺層包含：(a)聚醯亞胺前驅物或可溶性聚醯亞胺及(b)溶劑，其中該溶劑包含親水溶劑與疏水溶劑，且該親水溶劑與該疏水溶劑之重量比係介於約 0.05 至約 2 之間。

本發明之聚醯亞胺乾膜具有吸水性，且縱使在水存在下其性質相對穩定，且表面不沾黏，並且所形成之聚醯亞胺具有優異的物性，因此，可應用於需使用水或水性溶液的加工製程，形成物性優異的覆蓋膜。

A polyimide dry film including a substrate and a polyimide layer is provided. The polyimide layer contains (a) a polyimide precursor or soluble polyimide and (b) a solvent. The solvent includes a hydrophilic solvent and a hydrophobic solvent and the weight ratio of the hydrophilic solvent to the hydrophobic solvent is in the range from about 0.05 to about 2.

The polyimide dry film of the present disclosure has water absorbability and is relatively stable even in the presence of water, and the surface thereof is not sticky. The resulting polyimide has excellent physical properties and can be used in the process in which water or an aqueous solution is involved to form a coverlay with excellent physical properties.

指定代表圖：

符號簡單說明：

A . . . 基板捲

B . . . 產品捲

1 . . . 乾膜捲

2 . . . 上滾輪

3 . . . 下滾輪

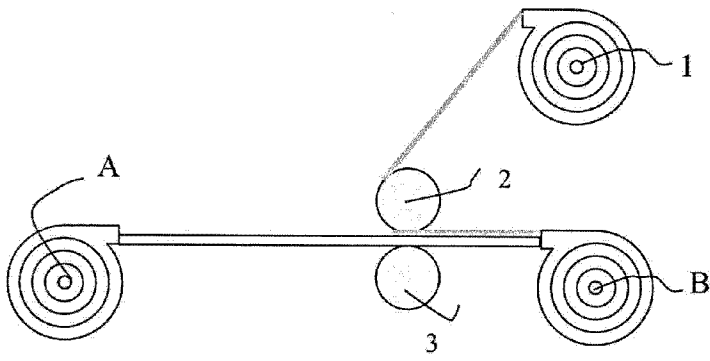


圖 1

發明摘要

※ 申請案號：105121072

※ 申請日：105/07/01

※IPC 分類：

B32B 27/34 (2006.01)

B32B 7/06 (2006.01)

B29C 65/00 (2006.01)

H05K 3/28 (2006.01)

【發明名稱】

聚醯亞胺乾膜及其用途

POLYIMIDE DRY FILM AND APPLICATION THEREOF

【中文】

本發明提供一種聚醯亞胺乾膜，包含基材和聚醯亞胺層，其中該聚醯亞胺層包含：(a)聚醯亞胺前驅物或可溶性聚醯亞胺及(b)溶劑，其中該溶劑包含親水溶劑與疏水溶劑，且該親水溶劑與該疏水溶劑之重量比係介於約0.05至約2之間。

本發明之聚醯亞胺乾膜具有吸水性，且縱使在水存在下其性質相對穩定，且表面不沾黏，並且所形成之聚醯亞胺具有優異的物性，因此，可應用於需使用水或水性溶液的加工製程，形成物性優異的覆蓋膜。

【英文】

A polyimide dry film including a substrate and a polyimide layer is provided. The polyimide layer contains (a) a polyimide precursor or soluble polyimide and (b) a solvent. The solvent includes a hydrophilic solvent and a hydrophobic solvent and the weight ratio of the hydrophilic solvent to the hydrophobic solvent is in the range from about 0.05 to about 2.

The polyimide dry film of the present disclosure has water absorbability and is relatively stable even in the presence of water, and the surface thereof is not sticky. The resulting polyimide has excellent physical properties and can be used in the process in which water or an aqueous solution is involved to form a coverlay with excellent physical properties.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（1）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

A 基板捲

B 產品捲

1 乾膜捲

2 上滾輪

3 下滾輪

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

（無）

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】

聚醯亞胺乾膜及其用途

POLYIMIDE DRY FILM AND APPLICATION THEREOF

【技術領域】

本發明係關於一種聚醯亞胺層乾膜，尤其是一種適用於濕式製程之聚醯亞胺層乾膜，及關於上述乾膜之使用方法。

【先前技術】

近年來由於電子產品強調輕、薄、短、小，各種電子零組件之尺寸也必須跟著越做越小。在這種發展趨勢下，具有輕、薄及耐高溫等特性並可大量生產的軟性印刷電路板，便有了更多的發展空間。目前熱門的電子產品如行動電話、液晶顯示器及有機發光二極體等都可見到軟性印刷電路板的蹤跡。軟性印刷電路板(flexible printed circuit, FPC)係將線路及其他電子元件布置可撓性基板上而得，相較於使用傳統矽基板或玻璃基板之印刷電路板具有較佳的可撓性，因此又可稱為軟板。

軟板表面上通常會加上一層覆蓋膜(coverlay)，可作為絕緣保護層，來保護軟板表面之銅製線路並增加線路耐彎折能力。合適的覆蓋膜材料必須具備較佳的耐熱性、尺寸安定性、絕緣特性及耐化學性。

一般而言，在軟板上層壓覆蓋膜的方法如下：首先將覆蓋膜加工成一規定形狀，使覆蓋膜具有與軟板上線路相對應的開口，在覆蓋膜一側的表面上施加黏合劑層，再將此覆蓋膜對準軟板的相應位置，以層壓(lamination)方式進行貼合。然而，由於上述方法必須在很薄的覆蓋膜上進行加工、開口等程序，且覆蓋膜與軟板貼合時幾乎都是依靠

人工操作，因此造成製程良率低及成本高等問題，故不能滿足較精密的組裝要求；此外亦有黏合劑溢膠問題。

為克服上述問題已知可透過使用感光型覆蓋膜(photo-imageable coverlay，簡稱PIC)來改善，感光型覆蓋膜不需預作開口，原本繁瑣複雜的工序將會大幅簡化。

但當使用乾式壓合製程，將感光型覆蓋膜與一圖案化電路板貼合時，可能有不欲之氣體殘存於圖案化電路板與感光型覆蓋膜之間，此將影響最終產品之可靠度及品質。為了移除電路板與感光型覆蓋膜間之氣體，有些業界使用高壓脫泡機(high pressure degassing machine)，用於消除貼合過程中所產生的氣泡，但是難以完全去除氣泡，且易產生復泡現象，或者可使用真空壓膜設備(例，真空壓膜機(vacuum laminator)或真空熱壓機(vacuum hot press))，先行將空氣排出後，再加壓貼合，然而，使用真空壓膜設備之方法大多僅能以單片方式進行壓合，即，在每次壓合步驟完成後需暫停一段時間，以移除已完成壓合之試片並替換上另一試片。其不僅耗時、無法達到快速生產之目標，且設備成本昂貴，不符成本效益。

濕式壓合製程，係先將液體（通常係水或水性溶液）施加至欲壓合表面上，填滿該表面之凹陷區域，因此可排除覆蓋膜材料與欲壓合表面間存在之空氣。但是目前感光型覆蓋膜大多為感光型防焊乾膜(dry film solder mask，簡稱DFSM)，大多由環氧(epoxy)樹脂或丙烯酸酯(acrylate)樹脂所組成；然而，環氧樹脂及丙烯酸酯樹脂所製成的覆蓋膜，其耐熱性、絕緣性、耐化學性及機械強度卻不足以應用於高階產品，而且，因為感光型防焊乾膜的有機溶劑含量小於1 wt%，所以並不適用濕式壓合製程。

另一種感光型覆蓋膜為含溶劑之乾膜，例如聚醯亞胺乾膜，雖然聚醯亞胺乾膜具備較佳的耐熱性、尺寸安定性、絕緣特性及耐化學性。

然而，若選用的溶劑與水或水性溶液相容性不佳，也不適用於濕式壓合製程，而且聚醯亞胺及其前驅物（如聚醯胺酸或聚醯胺酸酯等）因易水解，導致斷鏈發生或過早醯亞胺化，產生不欲之低分子量聚醯亞胺沈澱，影響所得覆蓋膜之性質，故技術領域中認為聚醯亞胺乾膜一般需在低溫或無水環境下儲存或進行加工操作，而亦不適用於濕式壓合製程。

因此，技術領域中需要一種新穎乾膜，其可輕易壓合至圖案化表面上，不會產生過多氣體殘留，並可製得具備良好之耐熱性、絕緣性、耐化學性及機械強度之覆蓋膜。此外，技術領域中亦需要一種更經濟及更便利之壓合方法，將覆蓋膜施加至圖案化表面上。

【發明內容】

本發明一方面在於提供一種聚醯亞胺乾膜，包含基材和聚醯亞胺層，其中該聚醯亞胺層包含：(a)聚醯亞胺前驅物或可溶性聚醯亞胺及(b)溶劑，其中該溶劑包含親水溶劑與疏水溶劑，且該親水溶劑與該疏水溶劑之重量比係介於約0.05至約2之間。

本發明另一方面在於提供一種在基板上施加上述乾膜之方法。

本發明之聚醯亞胺乾膜可在毋須使用先前技術之高壓脫泡機或真空壓膜設備施加於基板上，且可適用於濕式製程，並保有聚醯亞胺乾膜良好的耐熱性、尺寸安定性、絕緣特性及耐化學性，不僅製程簡單、設備容易取得，相較於先前技術更為符合成本效益。

【圖式簡單說明】

圖1為捲對捲製程之示意圖。

圖2為本發明之乾膜應用於濕式壓合之示意圖。

圖3係本發明之乾膜應用於覆蓋膜之相關加工步驟。

【實施方式】

為便於理解本文所陳述之揭示內容，茲於下文中定義若干術語。

術語「約」意謂如由一般熟習此項技術者所測定之特定值的可接受誤差，其部分地視如何量測或測定該值而定。

在本發明中，術語"烷基"係指飽和直鏈或支鏈烴基，較佳具有1至30個碳原子，更佳具有1至20個碳原子；其實例包括(但不限於)甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第三丁基、戊基、己基及其類似基團。

在本發明中，術語"烯基"係指具有至少一個碳-碳雙鍵之不飽和直鏈或支鏈烴基，較佳具有2至30個碳原子，更佳具有10至20個碳原子；其實例包括(但不限於)乙烯基、丙烯基、甲基丙烯基、異丙烯基、戊烯基、己烯基、庚烯基、1-丙烯基、2-丁烯基、2-甲基-2-丁烯基及其類似基團。

在本發明中，術語"炔基"係指具有至少一個碳-碳參鍵之不飽和直鏈或支鏈烴基，較佳具有2至30個碳原子，更佳具有10至20個碳原子；其實例包括(但不限於)乙炔基、炔丙基、3-甲基-1-戊炔基、2-庚炔基及其類似基團。

在本發明中，術語"芳基"或"芳香族化合物"係指例如含有6至14個碳環原子之單環、雙環或三環芳族碳環基，其實例包括(但不限於)苯基、甲苯基、萘基、芴基、蔥基、菲基及其類似基團。

在本發明中，術語"鹵烷基"係指經鹵素取代之烷基，其中"鹵素"意謂氟、氯、溴或碘，較佳為氟及氯。

在本發明中，術語"烷氧基"係指附著於氧原子上之烷基，其實例包括(但不限於)甲氧基、乙氧基、丙氧基、異丙氧基、正丁氧基、異丁氧基、戊氧基、己氧基、苯甲氧基、苄甲氧基及其類似基團。

在本發明中，術語"雜環基"係指由碳原子及至少一個選自N、O或S之雜原子所組成之飽和、部分飽和(例如以字首二氫、三氫、四氫、六氫等命名者)或不飽和之3至14員環基，較佳為4至10員環基，更佳為

5或6員環基；較佳具有1至4個雜原子，更佳具有1至3個雜原子。該雜環基可為單環、雙環或三環形環系統，其包含稠合環（例如與另一雜環或另一芳族碳環一起形成之稠合環）。除非特別指明，在本發明中，"雜環基"可經取代或未經取代。取代基例如但不限於：鹵素、羥基、側氧基(oxo)、烷基、羥烷基、-NO₂等。

在本發明中，術語"含氮雜環基"係指至少一個環碳原子被N原子置換之3至14員雜環基，較佳為4至10員含氮雜環基，更佳5或6員含氮雜環基。其實例包含但不限於：吡咯基(pyrrolyl)、咪唑基(imidazolyl)、吡唑基(pyrazolyl)、嘧啶(pyrimidinyl)基、噻唑基(thiazolyl)、吡啶基(pyridyl)、吲哚基(indolyl)、異吲哚基(isoindolyl)、苯並咪唑(benzimidazolyl)、苯並噻唑基(benzothiazolyl)、喹啉基(quinolyl)、喹啉基(isoquinolyl)等。除非特別指明，在本發明中，"含氮雜環基"可經取代或未經取代。取代基係如上述關於"雜環基"所定義者。

在本發明中，術語"聚醯亞胺層"則指含聚醯亞胺樹脂、聚醯亞胺前驅物或聚醚醯亞胺(polyetherimide, PEI) 樹脂之樹脂層，"聚醯亞胺"可為聚醯亞胺均聚物或共聚物。

本發明提供一種聚醯亞胺乾膜，包含基材和聚醯亞胺層，其中該聚醯亞胺層包含聚醯亞胺前驅物或可溶性聚醯亞胺和溶劑，上述溶劑包含親水溶劑與疏水溶劑，以聚醯亞胺層總重量計，該溶劑之總含量係介於約30 wt%至約70 wt%之間，且該親水溶劑與該疏水溶劑之重量比係介於約0.05至約2之間。

本發明之聚醯亞胺乾膜

1. 基材

本發明使用之基材，可為任何本發明所屬技術領域具有通常知識者所已知者，例如玻璃或塑膠。上述塑膠基材並無特殊限制，其例如但不限於：聚酯樹脂(polyester resin)，如聚對苯二甲酸乙二酯

(polyethylene terephthalate, PET)或聚萘二甲酸乙二酯(polyethylene naphthalate, PEN)；聚甲基丙烯酸酯樹脂(polymethacrylate resin)，如聚甲基丙烯酸甲酯(polymethyl methacrylate, PMMA)；聚醯亞胺樹脂(polyimide resin)；聚苯乙烯樹脂(polystyrene resin)；聚環烯烴樹脂(polycycloolefin resin)；聚烯烴樹脂(polycycloolefin resin)；聚碳酸酯樹脂(polycarbonate resin)；聚胺基甲酸酯樹脂(polyurethane resin)；三醋酸纖維素(triacetate cellulose, TAC)；或彼等之混合物。較佳為聚對苯二甲酸乙二酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚環烯烴樹脂、三醋酸纖維素或其混合物，更佳為聚對苯二甲酸乙二酯。基材之厚度通常取決於所欲得電子產品的需求，其較佳介於約16 μm 至約250 μm 之間。

2. 聚醯亞胺層

本發明之聚醯亞胺乾膜可應用於不同的元件，所以聚醯亞胺層可為感光型聚醯亞胺層或非感光型聚醯亞胺層。

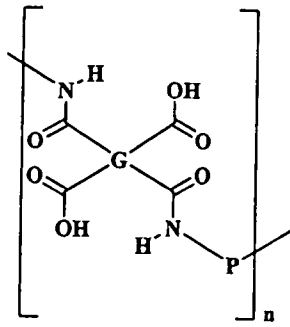
本發明乾膜中之聚醯亞胺層可包含聚醯亞胺前驅物或可溶性聚醯亞胺。

本發明乾膜中之聚醯亞胺層之厚度並無特殊限制，一般係介於較佳介於約10 μm 至約60 μm 之間，較佳介於約20 μm 至約40 μm 之間。

(a) 聚醯亞胺前驅物

本發明所用之聚醯亞胺前驅物並無特殊限制，且可為本發明所屬技術領域中具有通常知識者所熟知者，例如聚醯胺酸、聚醯胺酯、任何可經由反應生成聚醯亞胺之材料或其混合物。技術領域中已開發出多種不同聚醯亞胺前驅物，例如中華民國發明專利第095138481號、第095141664號、第096128743號、第097151913號或第100149594號申請案。上述文獻係全文併入本文中做為參考。

聚醯亞胺前驅物主要係具有以式(A)表示之重覆單元：



式(A)

其中，

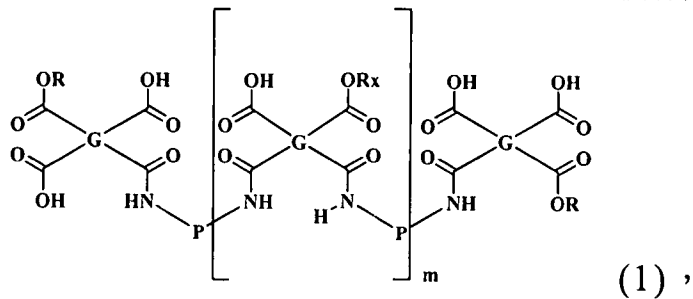
G為四價有機基團；

P為二價有機基團；

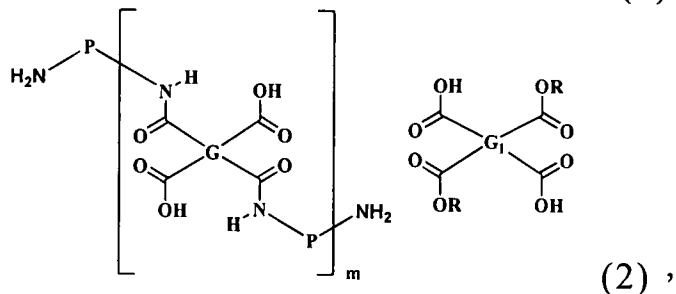
n為大於0之整數，較佳是1至1000之整數。

可視需要使用不同基團對上述聚醯亞胺前驅物進行改質。例如，藉由感光性基團進行改質可製備感光型聚醯亞胺前驅物；或藉由調整與式(A)重複單元鍵結之末端基團，可改良聚醯亞胺前驅物之反應性及改良後續製得之聚醯亞胺之性質。

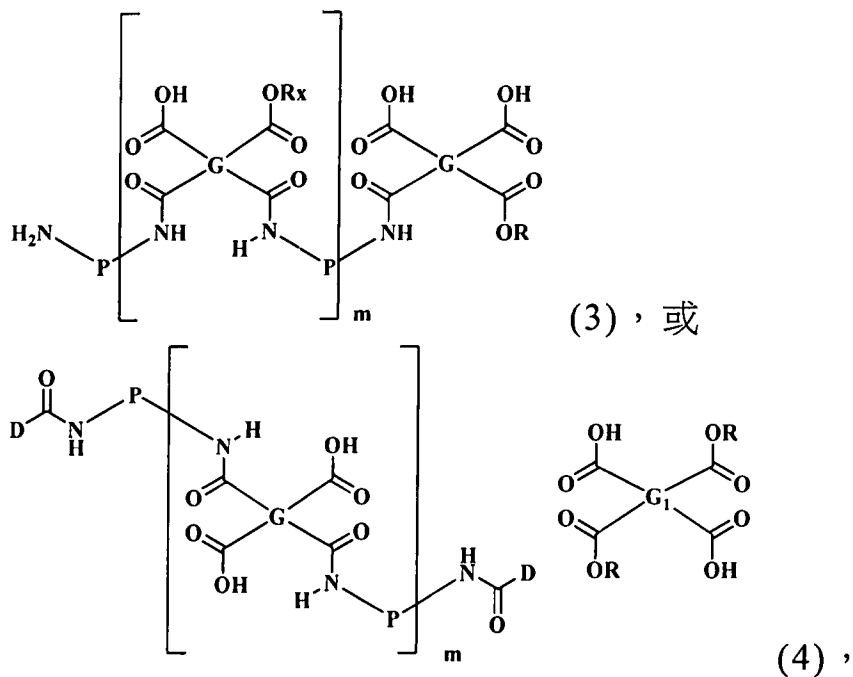
舉例言之，中華民國發明專利第100149594號申請案揭示具有以下式(1)至(4)表示之重複單元之聚醯亞胺前驅物：



(1) ,



(2) ,



其中， G_1 獨立為四價有機基團；

R_x 各自獨立為H或乙烯系不飽和基；

R各自獨立為 C_1 - C_{14} 烷基、 C_6 - C_{14} 芳基、 C_6 - C_{14} 芳烷基、酚基或乙烯系不飽和基；

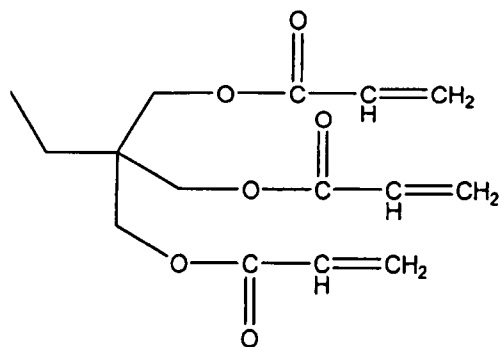
D各自獨立為含氮之雜環基團或為 OR^* 基團，其中 R^* 為 C_1 - C_{20} 烷基；

m為0至100之整數，較佳是5至50之整數，更佳是10至25之整數；

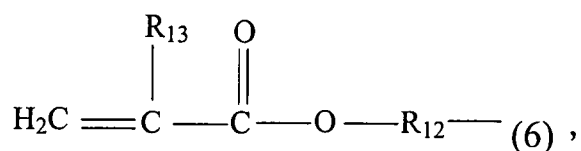
及

G及P係如本文先前所定義。

上述乙烯系不飽和基，並無特殊限制，其實例包括(但不限於)乙烯基、丙烯基、甲基丙烯基、正丁烯基、異丁烯基、乙烯基苯基、丙烯基苯基、丙烯氧基甲基、丙烯氧基乙基、丙烯氧基丙基、丙烯氧基丁基、丙烯氧基戊基、丙烯氧基己基、甲基丙烯氧基甲基、甲基丙烯氧基乙基、甲基丙烯氧基丙基、甲基丙烯氧基丁基、甲基丙烯氧基戊基、甲基丙烯氧基己基、具下式(5)的基團及具下式(6)的基團：



(5)



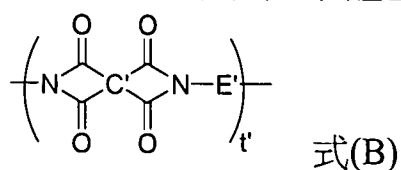
其中 R_{12} 為伸苯基、 C_1 - C_8 伸烷基、 C_2 - C_8 伸烯基、 C_3 - C_8 伸環烷基或 C_1 - C_8 羥基伸烷基；且 R_{13} 為氫或 C_1 - C_4 烷基。

(b) 可溶性聚醯亞胺

一般聚醯亞胺雖具有耐熱性及耐化學性佳之優點，但卻有加工性不良之缺點，且能溶解聚醯亞胺之溶劑不多。因此，在應用時多半係使用以聚醯亞胺前驅物進行加工，並在製程後期將其醯亞胺化成聚醯亞胺。可溶性聚醯亞胺則是在聚醯亞胺結構上進行改良，增加聚醯亞胺與溶劑間之溶解度，以改善其加工性。上述溶劑之種類可例如本文以下所述者。

本發明之可溶性聚醯亞胺並無特殊限制，且可為本發明所屬技術領域中具有通常知識者所習知者，如中華民國發明專利第097101740號、第099105794號、第097138725號或第097138792號申請案。上述文獻係全文併入本文中做為參考。

本發明之可溶性聚醯亞胺主要係具有以式(B)表示之重複單元：



其中，

C' 為四價有機基團；

E'為二價有機基團；

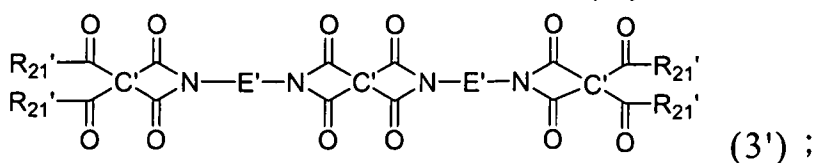
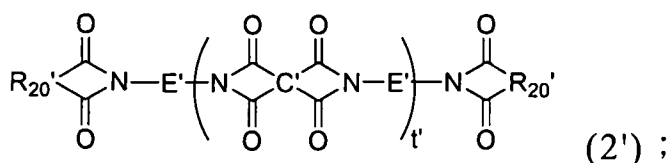
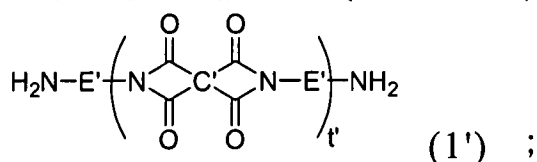
t'為大於0之整數，較佳是1至1000之整數。

上述C'四價有機基團之態樣可如本文先前對G基團所定義者。

上述E'二價有機基團之態樣可如本文先前對P基團所定義者。

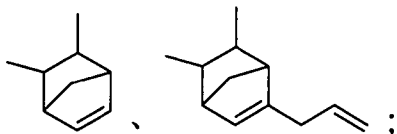
可視需要使用不同基團對上述可溶性聚醯亞胺進行改質。例如藉由感光性基團進行改質可製備感光型聚醯亞胺；或藉由調整與式(B)重複單元鍵結之末端基團，可改良可溶性聚醯亞胺之性質。

藉由調整與式(B)重複單元鍵結之末端基團之可得經改質可溶性聚醯亞胺，其結構例如(但不限於)：



其中，

R₂₀'為C₂-C₂₀飽和或不飽和之2價有機基團，較佳為-C=C-、



R₂₁'為C₂-C₂₀可為雜原子取代之具不飽和基之1價有機基團或-OH

C'、E'及t'係如本文先前所定義。

藉由感光性基團進行改質之可溶性聚醯亞胺較佳（但不限於）係第099105794號、第099105794號、第097138725號或第097138792號申請案所揭示者。

3. 溶劑

一般而言，聚醯亞胺前驅物及可溶性聚醯亞胺係在極性非質子有機溶劑下製備或調配。

習知技術中為避免乾膜在使用時產生高濃度之揮發性有機物及降低乾膜在儲存時發生塗布膠液流動的溢膠(excessive glue)現象，會將完成塗佈之乾膜半成品送入烘箱，使樹脂層乾燥並與基材完全貼合。有機溶劑於此步驟幾乎完全揮發，因此，一般而言，習知乾膜產品之有機溶劑含量小於1 wt%。此外，乾膜產品需儲存於低溫環境，以降低水解現象。

不同於以往技術，本發明之乾膜可含有溶劑，且本案發明人經廣泛研究和反覆實驗後發現：藉由控制溶劑種類及含量比例，所得聚醯亞胺乾膜具有吸水性，且縱使在水存在下其性質相對穩定，且表面不沾黏，轉印能力佳，且由其固化所製得之聚醯亞胺具有良好的物性。因此，不但可增加儲存安定性，且可應用至需使用水或水性溶液的加工製程。

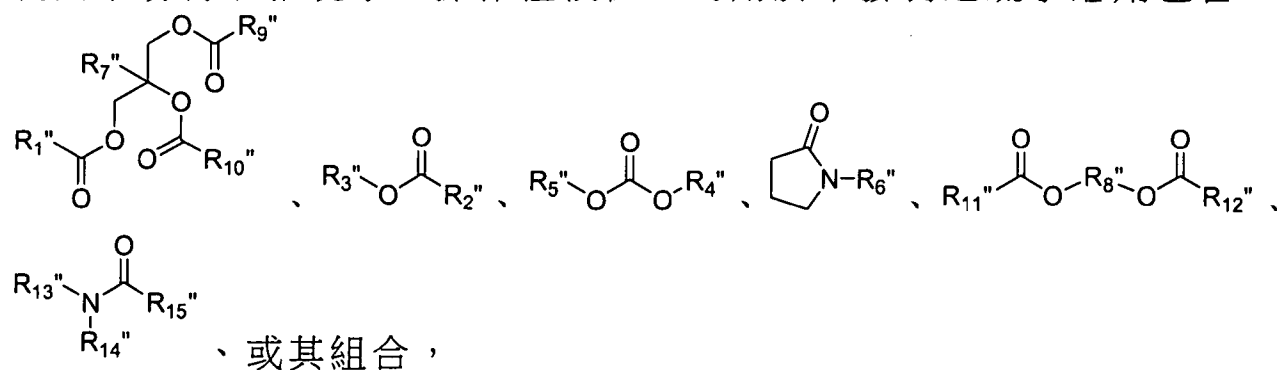
本發明所用之溶劑包含親水溶劑與疏水溶劑，其中該親水溶劑與該疏水溶劑之重量比係介於約0.05至約2之間，較佳介於約0.1至約1之間，更佳係介於約0.25至約0.8之間，所得乾膜具有吸水性，良好轉印能力，表面不沾黏，且性質穩定，並具有良好物性。當親水溶劑與疏水溶劑之重量比過低時（例如低於0.05時），聚醯亞胺乾膜吸水性不佳，且聚醯亞胺層對基板之密著性較差；當親水溶劑與疏水溶劑之重量比過高時，尤其是大於2時，將使乾膜表面易有沾黏現象，操作性較差，不易對位，且不利於重工。

本發明添加疏水溶劑可與液體(水或醇類)互溶，可用於本發明之親水溶劑包含：二甲基亞砜(DMSO)、二乙基亞砜、N,N-二甲基甲醯胺(DMF)、N,N-二乙基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺(N,N-dimethylacetamide, DMAc)、N,N-二乙基乙醯胺、N-甲基-2-吡咯

烷酮 (N-methyl-2-pyrrolidone, NMP)、N-乙基-2-吡咯烷酮 (N-ethyl-2-pyrrolidone, NEP)、N-丙基-2-吡咯烷酮、N-乙基-2-吡咯烷酮、苯酚、鄰甲酚、間甲酚、對甲酚、二甲苯酚、鹵代苯酚、鄰苯二酚、四氫呋喃(THF)、二噁烷、二氧戊環、環丙二醇甲醚(PGME)、四乙二醇二甲醚(TGDE)、丁基溶纖劑、 γ -丁內酯(γ -butyrolactone; GBL)、二甲苯(xylene)、甲苯(toluene)、六甲基鄰醯胺、丙二醇甲醚醋酸酯(PGMEA)或其混合物。

根據本發明之一實施例，所用親水溶劑較佳包含：二乙基亞砷、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二乙基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N,N-二乙基乙醯胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、N-乙基-2-吡咯烷酮、N-丙基-2-吡咯烷酮、環丙二醇甲醚、 γ -丁內酯、丙二醇甲醚醋酸酯或其混合物。更佳包含：N,N-二甲基甲醯胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、N-乙基-2-吡咯烷酮、 γ -丁內酯或其混合物。

本發明添加疏水溶劑可提升乾膜對水之穩定性外，同時可使乾膜表面不易有沾黏現象，操作性較佳。可用於本發明之疏水溶劑包含：



其中：

R_1'' 、 R_9'' 及 R_{10}'' 各自獨立為 C_1 - C_{20} 烷基、 C_2 - C_{20} 烯基或 C_2 - C_{20} 炔基；

R_7'' 為H或 C_1 - C_3 烷基；

R_2'' 為 C_1 - C_{10} 烷基；

R_3'' 為 C_4 - C_{20} 烷基或 $-C_2$ - C_{10} 烷基- O - C_2 - C_{10} 烷基；

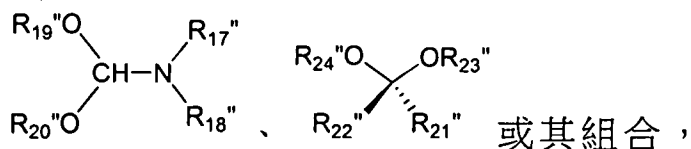
R_4'' 及 R_5'' 各自獨立為 C_1 - C_{10} 烷基，或 R_4'' 及 R_5'' 與其所連接之氧原

亞胺層總重量計，溶劑之總含量係介於約30 wt%至約70 wt%之間，較佳係介於約35 wt%至約65 wt%之間，更佳係介於約40 wt%至約60 wt%之間。

4. 添加劑

本發明之聚醯亞胺層可視需要含有本發明所屬技術領域中具有通常知識者習知之任何適當添加劑，例如(但不以此為限)：穩定劑(stabilizer)、閉環促進劑、整平劑、消泡劑、偶合劑、催化劑、丙烯酸酯類單體及光起始劑等。上述添加劑之含量亦為本發明所屬技術領域中具有通常知識者可經由例行實驗調整者。

在本發明之一實施態樣中，本發明之聚醯亞胺層可視需要含有選自下列之穩定劑：



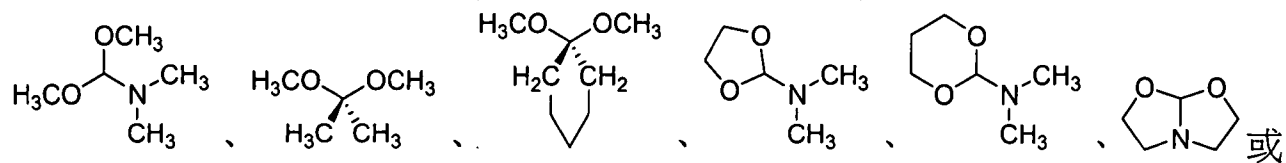
其中：

R_{17}'' 、 R_{18}'' 、 R_{19}'' 及 R_{20}'' 各自獨立為 C_1 - C_4 烷基，或者 R_{19}'' 及 R_{20}'' 與其連接之氧原子一起形成5至6員雜環，或者 R_{19}'' 及 R_{17}'' 或 R_{20}'' 及 R_{18}'' 與其連接之氧原子及氮原子一起形成5至6員雜環；

R_{21}'' 及 R_{22}'' 各自獨立為 C_1 - C_4 烷基，或者 R_{21}'' 與 R_{22}'' 與其連接之碳原子一起形成5至6員碳環；且

R_{23}'' 及 R_{24}'' 各自獨立為 C_1 - C_4 烷基。

根據本發明之一較佳實施例，該穩定劑較佳包含：



其組合。

添加穩定劑有助於提升乾膜的穩定性及操作性，並進一步提升後

續形成之聚醯亞胺的物性。在本發明之一實施態樣中，以聚醯亞胺層總重量計，穩定劑之總含量係介於約0.01wt%至約5wt%之間，較佳係介於約0.05wt%至約3wt%之間。若含量超過5wt%可能導致形成之聚醯亞胺物性(例如可撓曲性)降低

在本發明之一實施態樣中，該聚醯亞胺層為感光型聚醯亞胺，可視需要選用添加劑包含光起始劑、丙烯酸酯類單體。

上述光起始劑可單獨使用或混合多種使用。適用於本發明之光起始劑係用來經光照射以產生自由基，透過自由基之傳遞來引發聚合反應。可用於本發明之光起始劑並無特殊限制。較佳地，所用之光起始劑係包含可吸收波長約350奈米至約500奈米之光而產生自由基的化合物。

光起始劑之用量，以100重量份之聚醯亞胺前驅物或可溶性聚醯亞胺固含量計，係約0.01至約20重量份，較佳係約0.05至約5重量份。適用於本發明之光起始劑可例如選自以下群組：二苯甲酮、二苯乙醇酮、2-羥基-2-甲基-1-苯丙酮、2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙-1-酮、1-羥基-環己基-苯基酮、2,4,6-三甲基苯甲醯基二苯基磷氧化物、肟酯、2,4,6-三甲基苯甲醯基二苯基磷氧化物 (2,4,6-trimethylbenzoyl diphenyl phosphine oxide)、雙4,4'-二乙基胺基苯甲酮 (bis-4,4'-diethylaminobenzophenone)、苯甲酮 (benzophenone)、樟腦酮 (camphorquinone)、3,5-雙(二乙基胺基苯亞甲基)-N-甲基-4-哌啶酮 (3,5-bis(diethylaminobenzylidene)-N-methyl-4-piperidone)、3,5-雙(二甲基胺基苯亞甲基)-N-甲基-4-哌啶酮 (3,5-bis(dimethylaminobenzylidene)-N-methyl-4-piperidone)、3,5-雙(二乙基胺基苯亞甲基)-N-乙基-4-哌啶酮 (3,5-bis(diethylaminobenzylidene)-N-ethyl-4-piperidone)、3,3'-羰基-雙(7-二乙基胺基)香豆素 (3,3'-carbonyl-bis(7-diethylamino)cumarin)、

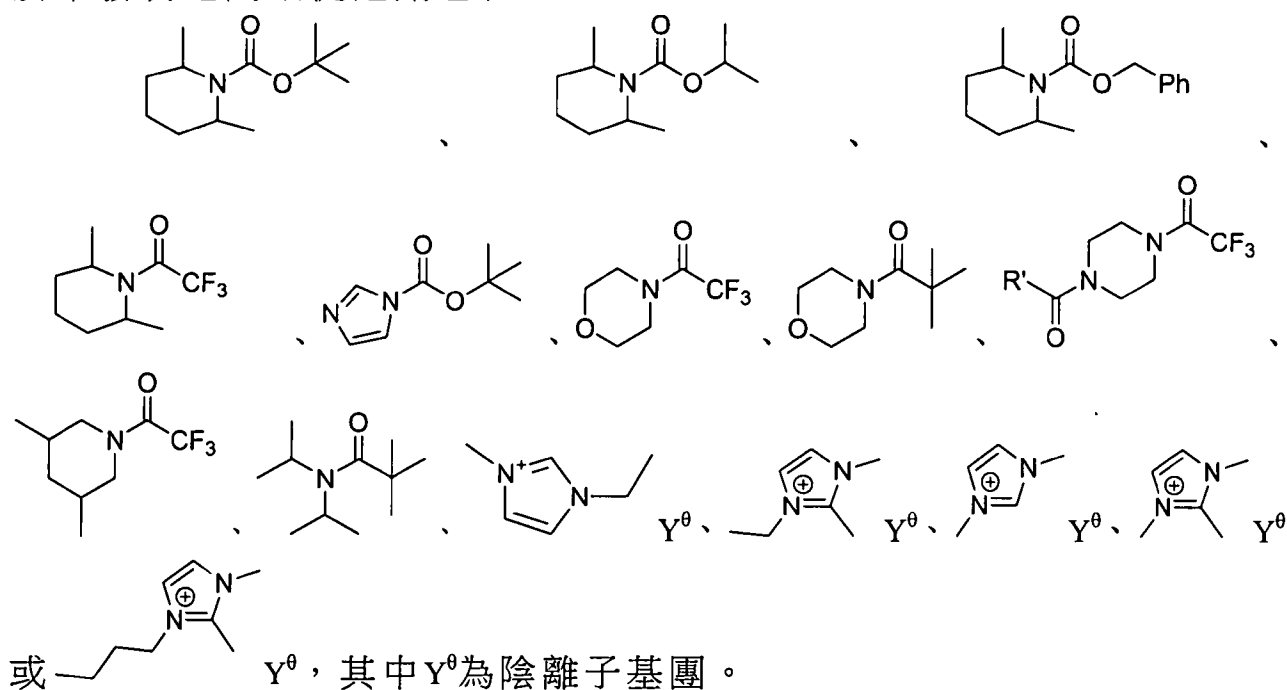
3,3'- 羰基 - 雙 (7- 二 甲 基 胺 基) 香 豆 素
 (3,3'-carbonyl-bis(7-dimethylamino)cumarin)、核黃素四丁酸酯
 (riboflavin tetrabutryate)、2-甲基-1-[4-(甲基硫代)苯基]-2-嗎啉基丙-1-
 酮(2-methyl-1-[4-(methylthio)phenyl]-2-morpholinopropan-1-one)、2,4-
 二甲基硫基氧雜蔥酮(2,4-dimethylthioxanthone)、2,4-二乙基硫基氧雜
 蔥酮(2,4-diethylthioxanthone)、2,4-二異丙基硫基氧雜蔥酮
 (2,4-diisopropylthioxanthone)、3,5-二甲基硫基氧雜蔥酮
 (3,5-dimethylthioxanthone)、3,5-二異丙基硫基氧雜蔥酮
 (3,5-diisopropylthioxanthone)、1-苯基-2-(乙氧基羰基)氧亞胺基丙-1-
 酮(1-phenyl-2-(ethoxycarbonyl)oxyiminopropan-1-one)、安息香醚
 (benzoin ether)、安息香異丙基醚(benzoin isopropyl ether)、苯繞蔥酮
 (benzanthrone)、5-硝基芫(5-nitroacenaphthene)、2-硝基芴
 (2-nitrofluorene)、葸酮(anthrone)、1,2-苯並并蔥
 (1,2-benzanthraquinone)、1-苯基-5-巯基-1H-四氮唑
 (1-phenyl-5-mercapto-1H-tetrazole)、噻噸-9-酮(thioxanthen-9-one)、10-
 噻噸酮(10-thioxanthenone)、3-吡啶乙醯(3-acetylindole)、2,6-二(對二
 甲基胺基苯亞甲基)-4-羧基環己酮
 (2,6-di(p-dimethylaminobenzal)-4-carboxycyclohexanone)、2,6-二(對二
 甲基胺基苯亞甲基)-4-羥基環己酮(2,6-di
 (p-dimethylaminobenzal)-4-hydroxycyclohexanone)、2,6-二(對二乙基胺
 基苯亞甲基)-4-羧基環己酮(2,6-di(p-diethylaminobenzal)
 -4-carboxycyclohexanone)、2,6-二(對二乙基胺基苯亞甲基)-4-羥基環己
 酮(2,6-di(p-diethylaminobenzal))-4-hydroxycyclohexanone)、4,6-二甲基
 -7-乙基胺基香豆素(4,6-dimethyl-7-ethylaminocumarin)、7-二乙基胺基
 -4-甲基香豆素(7-diethylamino-4-methylcumarin)、7-二乙基胺基-3-(1-
 甲基苯并咪唑基)香豆素(7-diethylamino-3-(1-methylbenzoimidazolyl))

cumarin)、3-(2-苯并咪唑基)-7-二甲乙基胺基香豆素(3-(2-benzimidazolyl)-7-diethylaminocumarin)、3-(2-苯並并噻唑基)-7-二甲乙基胺基香豆素(3-(2-benzothiazolyl)-7-diethylaminocumarin)、2-(對二甲基胺基苯乙烯基)苯並噁唑(2-(p-dimethylaminostyryl)benzooxazole)、2-(對二甲基胺基苯乙烯基)喹啉(2-(p-dimethylaminostyryl)quinoline)、4-(對二甲基胺基苯乙烯基)喹啉(4-(p-dimethylaminostyryl)quinoline)、2-(對二甲基胺基苯乙烯基)苯並并噻唑(2-(p-dimethylaminostyryl) benzothiazole)、2-(對二甲基胺基苯乙烯基)-3,3-二甲基-3H-吲哚(2-(p-dimethylaminostyryl)-3,3-dimethyl-3H-indole)及其組合。較佳之光起始劑為二苯甲酮、2,4,6-三甲基苯甲醯基二苯基膦氧化物、二苯乙醇酮、2-羥基-2-甲基-1-苯丙酮、2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙-1-酮、1-羥基-環己基-苯基酮、2,4,6-三甲基苯甲醯基二苯基膦氧化物、肟酯或其組合。

上述丙烯酸酯類單體，係具有至少一個-C=C-之丙烯酸酯類單體，較佳為具有兩個或兩個以上-C=C-之多官能基丙烯酸酯單體(multi-functional acrylate monomer)，添加這類單體能使分子與分子間形成交聯，便於提高組合物的實用度。較佳地，本發明使用選自以下群組之丙烯酸酯類單體：乙二醇二(甲基丙烯酸)酯、乙二醇二丙烯酸酯、雙酚A乙二醇-改質二丙烯酸酯、雙酚A乙二醇-改質二(甲基丙烯酸)酯、雙酚F乙二醇-改質二丙烯酸酯、雙酚F乙二醇-改質二(甲基丙烯酸)酯、丙二醇二(甲基丙烯酸)酯、三丙醇二(甲基丙烯酸)酯、乙氧基化三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、二季戊四醇六丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三(甲基丙烯酸)酯、四羥基甲烷三丙烯酸酯、四羥基甲烷三(甲基丙烯酸)酯、及其組合。當丙烯酸酯類單體存在時，以100重量份之聚醯亞胺前驅物或可溶性聚醯亞胺固含量計，其添加量係約5至約80重量份，較佳為約10至約40重量份。

可用於本發明之偶合劑可選自由以下所組成之群組(但不以此為限)：3-胺基丙基三甲氧基矽烷(APrTMOS)、3-三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。

根據本發明之一實施態樣，可視需要在本發明之聚醯亞胺前驅物之製備過程中加入閉環促進劑。較佳選用能在加熱，產生鹼性化合物，提供鹼性環境促進醯亞胺化(imidization)反應進行之閉環促進劑。可用於本發明之閉環促進劑包含：



形成乾膜之方法

本發明之聚醯亞胺乾膜可藉由例如下列步驟製備：

- (1) 準備聚醯亞胺調配物，混合包含聚醯亞胺前驅物或可溶性聚醯亞胺和親水溶劑；
- (2) 添加適量之疏水溶劑、及視需要之添加劑至前述調配物中；
- (3) 將步驟(2)所得之調配物塗佈於基材形成一乾膜半成品；
- (4) 將乾膜半成品送入烘烤爐，加熱乾燥移除部份溶劑，藉此調整聚醯亞胺層中之溶劑含量；形成一聚醯亞胺乾膜；

(5)可視需要於聚醯亞胺乾膜上施加一保護膜。

上述步驟(4)加熱所需溫度及時間並無特殊限制，其主要目的係以減少在樹脂層中的溶劑含量，例如可使用介於60°C至150°C間中之一適合溫度，歷時30秒至10分鐘進行加熱乾燥。在傳統製備乾膜過程中，為避免使用乾膜時產生高濃度之揮發性有機物，在相對於前述步驟(4)的移除溶劑步驟中，常加熱致使溶劑達幾乎完全揮發程度(含量小於1 wt%)，然而，與習知步驟相反地，本發明並未在此步驟中將溶劑完全移除，反而保留適量比例之親水溶劑及疏水性溶劑於乾膜中。

上述步驟(4)的溶劑包含親水溶劑及疏水溶劑。一般而言，藉由不同溶劑種類的沸點差異，適當地調整加熱溫度及時間，可控制所欲得到之乾膜中溶劑之總含量及比例，例如將親水溶劑與疏水溶劑之重量比係介於約0.05至約2之間。

上述步驟(5)的保護膜，其例如但不限於：聚酯樹脂(polyester resin)，如聚對苯二甲酸乙二酯(polyethylene terephthalate, PET)或聚萘二甲酸乙二酯(polyethylene naphthalate, PEN)；聚甲基丙烯酸酯樹脂(polymethacrylate resin)，如聚甲基丙烯酸甲酯(polymethyl methacrylate, PMMA)；聚醯亞胺樹脂(polyimide resin)；聚苯乙烯樹脂(polystyrene resin)；聚環烯烴樹脂(polycycloolefin resin)；聚烯烴樹脂(polycycloolefin resin)；聚碳酸酯樹脂(polycarbonate resin)；聚胺基甲酸酯樹脂(polyurethane resin)；三醋酸纖維素(triacetate cellulose, TAC)；或彼等之混合物。較佳為聚對苯二甲酸乙二酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚環烯烴樹脂、三醋酸纖維素或其混合物，更佳為聚對苯二甲酸乙二酯。

於基板上施加乾膜之方法

本發明另提供一種於基板上施加聚醯亞胺乾膜之方法，其包含：於移除視需要添加之保護膜後，將上述聚醯亞胺乾膜以聚醯亞胺層之

面與基板進行壓合。上述基板可為印刷電路板、晶圓、玻璃、顯示器或觸控面板，或其他基板。根據本發明之一實施態樣，上述基板係為印刷電路板，尤佳為軟性印刷電路板(Flexible Print Circuit；FPC)，且乾膜之聚醯亞胺層係壓合至該圖案化表面。

於基板上施加乾膜可選任何方式，較佳以卷對卷(roll to roll)方式進行操作壓合，捲對捲之操作係本發明所屬技術領域中具有通常知識者所熟知者，係指透過自呈捲繞形式之樣品拉出樣品，經處理後再以捲繞方式將經處理後之樣品收回。舉例言之，如圖1所示，呈捲繞形式之基板A於拉出後，在滾輪2及3之間與來自乾膜捲1之乾膜進行滾輪壓合，再以捲繞方式收回形成產品B。本發明之乾膜可使用連續製程壓合至基板，有利於簡化製程及加快製程速度。上述壓合方式，例如但不限於：滾輪壓合(roller lamination)、熱板壓合(hot press)、真空壓合(vacuum lamination)、真空快壓(vacuum press)或濕式壓合(wet lamination)。

如前所述，藉由控制適當的溶劑種類及含量比例，本發明之聚醯亞胺乾膜具有吸水性，且表面不沾黏，並且所形成之覆蓋膜具有優異的物性。此外，縱使在水存在下，也能保持穩定，不會影響所得聚醯亞胺之性質，因此適用於濕式壓合，且藉由濕式壓合可提升乾膜對於圖案化基板之均覆性。

圖2為本發明之乾膜應用於濕式壓合之示意圖。如圖2所示，本發明提供一種藉由濕式壓合於基板上施加乾膜之方法，該方法包含：

- (1) 於該基板10待壓合之表面11上施加液體30；及
- (2) 將本發明之乾膜20(包含基材21及聚醯亞胺層22)以聚醯亞胺層之面壓合至該基板10待壓合之表面11。

步驟(1)中所用之液體包含水、醇類溶劑或其組合，以使製程更為環保且更經濟。較佳液體為甲醇、乙醇、異丙醇、丁醇、水或其混合

物。該液體可填覆於待壓合表面11上之凹陷區域，形成一層液體膜，藉此趕走原存在於凹陷區域中之空氣。

在步驟(2)中，係藉由滾輪將乾膜20壓合至該基板10待壓合之表面11。此時步驟(1)中所用之液體可被吸收至本發明之聚醯亞胺層中。較佳係在加熱下進行步驟(2)，例如在60°C至100°C之溫度，以提升聚醯亞胺層與帶壓合表面間之均覆性及密著性。

若有液體殘留時，可視需要進行一靜置步驟(3)，在壓合後靜置一段時間（例如，5分鐘至240分鐘），將殘留之液體充分吸收至乾膜中。

本發明另提供一種濕式壓合用系統，其包含：

- (1) 本發明之乾膜；
- (2) 基板；及
- (3) 液體。

上述之基板、液體係如前所述。

本發明之乾膜，特別係使用於濕式製程時，具有良好均覆性，並且相較於習知的乾膜，可以有效填覆厚銅線路。

本發明乾膜之應用

本發明之聚醯亞胺乾膜，可在不使用高壓脫泡機或真空壓膜設備的情況下，使用一般壓合技術（特別是濕式壓合）與如印刷電路板、晶圓、玻璃、顯示器或觸控面板之基板進行壓合，因此可在相較於先前技術簡單之製程步驟下進行操作，所用設備亦較先前技術所使用者更容易取得。因此，相較於使用真空壓膜機或其他製程設備之先前技術更為符合成本效益。

本發明之乾膜適用於印刷電路板，作為供保護印刷電路板上之塗膜用的覆蓋膜，具絕緣性，可保護線路，且具有避免線路氧化及焊接短路之優異效能。此外，本發明之乾膜因具有高解析度、顯影速度快、耐電解電鍍性、耐無電解電鍍性及耐高溫高濕性等特性，因此也可以

使用於晶圓製程中作為光阻劑。

此外，本發明之聚醯亞胺乾膜，縱使在水存在下其性質相對穩定，且表面不沾黏，轉印能力佳。此外，乾膜中的水份或溶劑可於後續製程中移除，不會影響所得聚醯亞胺之物理性質，因此，當用作覆蓋膜時尤具優勢。有鑑於此，在本發明之一較佳實施態樣中，係使用濕式製程將本發明之聚醯亞胺乾膜施加至基板上作為覆蓋膜。

圖3係以使用本發明之感光型聚醯亞胺乾膜作為軟性印刷電路板覆蓋膜為例，進一步說明其後續加工步驟（但不以此為限）：

- (1) 利用濕式壓合，將本發明之聚醯亞胺乾膜20與基板10壓合；
- (2) 在光罩40存在下，進行曝光，使本發明之聚醯亞胺前驅物或可溶性聚醯亞胺上之感光性基團（如具有乙烯系不飽和基之基團）發生交聯反應；
- (3) 移除乾膜20之支撐基材21，並進行曝後烤(Post-exposure Bake)；
- (4) 進行顯影，以移除非曝光區之聚醯亞胺層；及
- (5) 視需要將聚醯亞胺前驅物醯亞胺化(固化)成聚醯亞胺。

上述步驟(2)之曝光步驟可以任何本發明所屬領域具有通常知識者所知之方式進行，例如，使用紫外線、可見光、電子束或雷射照射，較佳係使用紫外線。曝光能量及時間並無特別限制，為本發明所屬技術領域中具有通常知識者可視需要依其經驗調整者。根據本發明之一實施態樣，所用之曝光能量約50至1200mJ/cm²。

上述步驟(3)之曝後烤係藉由加熱增加曝光區與非曝光區在顯影時的溶解度差異。加熱溫度及時間並無特殊限制，可視需要調整，只要能達成前述目的即可。加熱可以單階段或多階段進行。在本發明之一具體實施例中，係於60至150°C之溫度範圍持續加熱5至90分鐘。聚醯亞胺層中所含之溶劑（例如前述親水、疏水溶劑）以及於濕式壓合

時所吸收之液體可在此加熱步驟中部分排出。

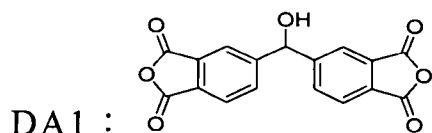
上述步驟(4)係藉由顯影步驟使未經曝光區域之樹脂(使用負型感光型聚醯亞胺乾膜時)溶解去除或使經曝光區域之樹脂(使用正型感光型聚醯亞胺乾膜時)溶解去除，再以水進行清洗(rinse)，而得到所需之圖案。所使用之顯影劑，係本發明所屬技術領域中具有通常知識者所熟知者。顯影劑之實例例如(但不限於) K_2CO_3 水溶液、 Na_2CO_3 水溶液、 KOH 水溶液、 $NaOH$ 水溶液、四甲基氫氧化銨(TMAH)水溶液。

此外，當聚醯亞胺層包含聚醯亞胺前驅物時，進行步驟(5)，例如藉由加熱，使該聚醯亞胺前驅物環化、聚合成聚醯亞胺。並且將聚醯亞胺層中尚存的溶劑或液體，進一步移除。

以下實施例係用於對本發明作進一步說明，唯非用以限制本發明之範圍。任何熟悉此項技藝之人士可輕易達成之修飾及改變均包括於本案說明書揭示內容及所附申請專利範圍之範圍內。

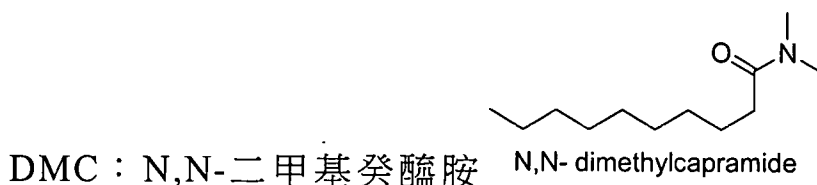
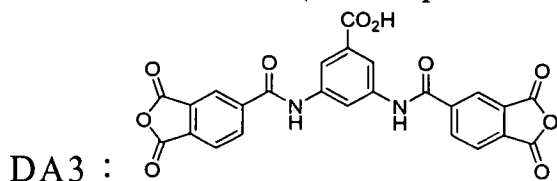
實施例

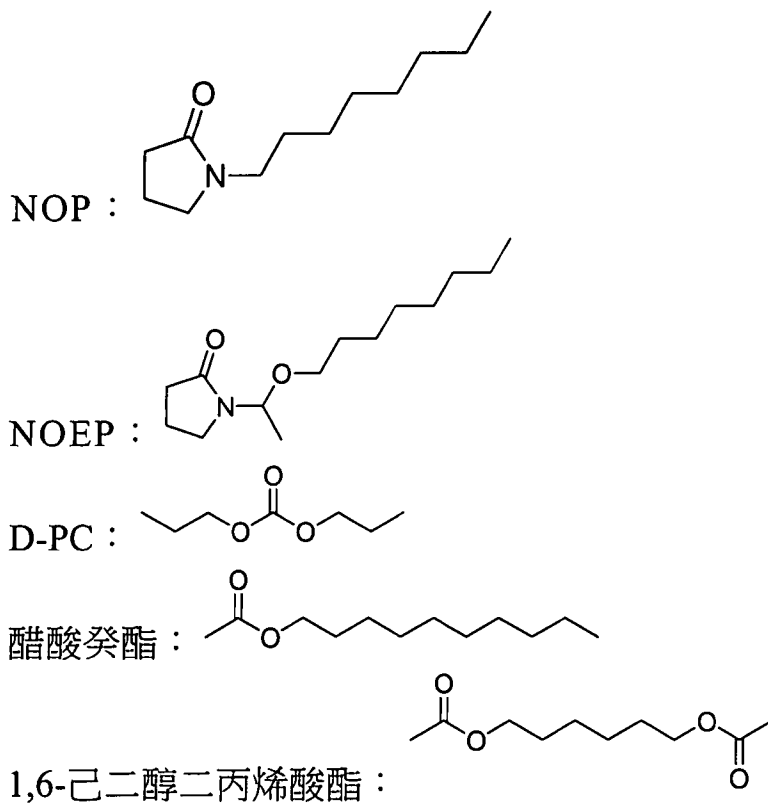
以下實施例中所提及的縮寫定義如下：



1-MI : 1-甲基咪唑 (1-methylimidazole)

PTZ : 吩噻嗪 (10H-phenothiazine)





製備例 1：合成感光型聚醯亞胺前驅樹脂 PAA-1

將 21.81 克 (0.1 莫耳) 的均苯四酸二酐 (pyromellitic dianhydride, 下文簡稱為 PMDA) 溶於 200 克的 N-甲基吡咯烷酮 (N-methyl-2-pyrrolidone; 下文簡稱為 NMP) 中, 加熱所得混合物至 50°C 且反應攪拌兩個小時。慢慢滴入 1.161 克 (0.01 莫耳) 的丙烯酸 2-羥基乙酯 (2-hydroxyethyl acrylate, 下文簡稱為 HEA), 於 50°C 的固定溫度下反應攪拌兩個小時。其後, 將 20.024 克 (0.1 莫耳) 的 4,4'-氧化二苯胺 (4,4'-oxydianiline, 下文簡稱為 ODA) 加至溶液中, 待完全溶解後, 再於 50°C 的固定溫度下反應攪拌六個小時, 可得到感光型聚醯亞胺前驅樹脂 PAA-1, 固形份約 17wt% (在 250 或 300°C 下烘烤 1 小時移除所有溶劑後, 量測烘烤前後的重量差, 便可得到非揮發性物質的重量, 計算其在 PAA-1 中的重量百分含量即為固形份)。

製備例 2：合成感光型聚醯亞胺前驅樹脂 PAA-2

將 21.81 克 (0.1 莫耳) 的 PMDA 溶於 200 克的 N-乙基吡咯烷酮

(N-methyl-2-pyrrolidone；下文簡稱為NEP)中，加熱所得混合物至50℃且反應攪拌兩個小時。慢慢滴入1.161克(0.01莫耳)的HEA，於50℃的固定溫度下反應攪拌兩個小時。其後，將20.024克(0.1莫耳)的ODA加至溶液中，待完全溶解後，再於50℃的固定溫度下反應攪拌六個小時可得到感光型聚醯亞胺前驅樹脂PAA-2，固形份約17wt%（在250或300℃下烘烤1小時，量測其烘烤前後的重量差，便可得到實際非揮發性物質的重量，計算其在PAA-2中的重量百分含量即為固形份）。

製備例3：合成感光型聚醯亞胺前驅樹脂PAA-3

將21.81克(0.1莫耳)的PMDA溶於200克的NMP中，加熱至50℃且反應攪拌兩個小時。慢慢滴入13.01克(0.01莫耳)的甲基丙烯酸2-羥基乙酯(2-hydroxyethyl methacrylate；下文簡稱為HEMA)，於50℃的固定溫度下反應攪拌兩個小時。再將20.024克(0.1莫耳)的ODA加至溶液中，待完全溶解後，再於50℃的固定溫度下反應攪拌六個小時，可得感光型聚醯亞胺前驅樹脂PAA-3，固形份約21wt%。

製備例4：合成感光型聚醯亞胺前驅樹脂PAA-4

將29.42克(0.1莫耳)的3,3,4,4-聯苯四甲酸二酐(4,4'-Bipthalic dianhydride；下文簡稱為BPDA)溶於200克的NMP中，加熱至50℃且反應攪拌兩個小時。慢慢滴入13.01克(0.01莫耳)的HEMA，於50℃的固定溫度下反應攪拌24小時。再將32.024克(0.1莫耳)的間二(三氟甲基)對二胺基聯苯(2,2'-bis(trifluoromethyl) benzidine；下文簡稱為TFMB)加至溶液中，待完全溶解後，再於50℃的固定溫度下反應攪拌六個小時，可得感光型聚醯亞胺前驅樹脂PAA-4，固形份約20wt%。

製備例5：合成聚醯亞胺前驅樹脂PAA-5

將21.81克(0.1莫耳)的PMDA溶於200克的NMP中，加熱至50℃且反應攪拌兩個小時。慢慢滴入0.601克(0.01莫耳)的異丙醇，於50℃的固定溫度下反應攪拌兩個小時。再將32.02克(0.1莫耳)的TFMB加至溶

液中，待完全溶解後，再於50°C的固定溫度下反應攪拌六個小時，可得聚醯亞胺前驅樹脂PAA-5，固形份約21wt%。

製備例6：合成聚醯亞胺前驅樹脂PAA-6

將29.42克(0.1莫耳)的BPDA溶於200克的NMP中，加熱至50°C且反應攪拌兩個小時。慢慢滴入0.601克(0.01莫耳)的異丙醇，於50°C的固定溫度下反應攪拌兩個小時。再將20.024克(0.1莫耳)的ODA加至溶液中，待完全溶解後，再於50°C的固定溫度下反應攪拌六個小時，可得聚醯亞胺前驅樹脂PAA-6，固形份約19 wt %。

製備例7：合成具有羧基(-COOH)的可溶性聚醯亞胺SPI-1

稱取43.62克(0.2莫耳)的PMDA與30.43 g (0.2莫耳)的3,5-二胺基苯甲酸(3,5-diamino benzoic acid；下文簡稱為DABA)，加入300 mL NMP，於室溫下攪拌1小時，再升溫至50°C後攪拌4小時。4小時後，加入50 mL甲苯，在150°C下，以迪安-斯塔克(dean-stark)裝置除水。待除水完全後再去除甲苯，便可得到具有羧基的聚醯亞胺溶液SPI-1，固形份約19 wt%。

製備例8：合成異氰酸酯改質的可溶性聚醯亞胺SPI-2

稱取64.85克(0.2莫耳)的DA1與42.46克(0.2莫耳)的2,2'-二甲基聯苯基-4,4'-二胺(2,2'-dimethylbiphenyl-4,4'-diamine，下文簡稱為DMDB)，加入300 mL NMP，於室溫下攪拌1小時，再升溫至50°C後攪拌4小時。4小時後，加入50 mL甲苯，在130°C下，以迪安-斯塔克裝置除水。待除水、除甲苯完全後，將溶液降至室溫，再加入7克(0.05莫耳)的丙烯酸2-異氰酸基乙酯(2-isocyanatoethyl acrylate，下文簡稱為2-IEA)、0.05克1-MI與0.06克PTZ。加完後將溶液升溫至80°C，攪拌8小時。即可得異氰酸酯改質的可溶性聚醯亞胺SPI-2，固形份約27 wt %。

製備例9：合成具有羧基(-COOH)的可溶性聚醯亞胺SPI-3

稱取100.074克(0.2莫耳)的DA3與42.46克(0.2莫耳)的DMDB，加入

450毫升NMP，於室溫下攪拌1小時，再升溫至50°C後攪拌4小時。之後，加入50毫升甲苯，在130°C下，以迪安-斯塔克裝置除水。待除水、除甲苯完全後，得到具有-COOH基的可溶性聚醯亞胺SPI-3，固形份約24 wt %

製備例10：合成環氧改質的可溶性感光型聚醯亞胺SPI-4

稱取142.5克的由製備例9所制得的聚醯亞胺SPI-3，再加入6.11克(0.05莫耳)的甲基丙烯酸縮水甘油酯(glycidyl methacrylate，下文簡稱為GMA)、0.015克溴化四丁基銨(tetrabutylammonium bromide，下文簡稱為TBAB)與0.06克對苯二酚單甲醚(Hydroquinone Monomethyl Ether，下文簡稱為MEHQ)。加完後將溶液升溫至90°C，攪拌12小時，獲得環氧改質的可溶性感光型聚醯亞胺SPI-4，固形份約25 wt %。

製備例11：合成具有壓克力感光基團的聚醯亞胺溶液SPI-5

稱取32.023克(0.1莫耳)的TFMB與48.8664克(0.11 mol)的4,4'-(六氟異丙烯)二酞酸酐(4,4'-(Hexafluoroisopropylidene)diphthalic anhydride，下文簡稱為6FDA)，加入300 mL NMP，於室溫下攪拌1小時。再升溫至50°C攪拌4小時。4小時後，加入50 mL的甲苯，在150°C下，以迪安-斯塔克裝置除水。待完全除水及除甲苯後，將2.322克(0.02莫耳)的HEA在50°C下，加入攪拌4小時，便可得到具有壓克力感光基團的聚醯亞胺溶液SPI-5，固形份約21 wt %。

製備例12：合成聚醯亞胺前驅樹脂PAA-7

將21.81克(0.1莫耳)的PMDA溶於200克的N,N-二甲基乙醯胺(N,N-dimethylacetamide；下文簡稱為DMAc)中，加熱至50°C且反應攪拌兩個小時。慢慢滴入0.601克(0.01莫耳)的異丙醇，於50°C的固定溫度下反應攪拌兩個小時。再將32.02克(0.1莫耳)的TFMB加至溶液中，待完全溶解後，再於50°C的固定溫度下反應攪拌六個小時，可得聚醯亞胺前驅樹脂PAA-7，固形份約20 wt %。

製備例13：合成聚醯亞胺前驅樹脂PAA-8

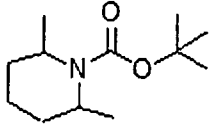
將21.81克(0.1莫耳)的PMDA溶於200克的 γ -丁內酯中，加熱至50°C且反應攪拌兩個小時。慢慢滴入0.601克(0.01莫耳)的異丙醇，於50°C的固定溫度下反應攪拌三個小時。再將32.02克(0.1莫耳)的TFMB加至溶液中，待完全溶解後，再於50°C的固定溫度下反應攪拌六個小時，可得聚醯亞胺前驅樹脂PAA-8，固形份約21 wt %。

製備例14：合成具有羧基(-COOH)的可溶性聚醯亞胺SPI-6

稱取43.62克(0.2莫耳)的PMDA與30.43 g (0.2莫耳)的DABA，加入300 mL DMAc，於室溫下攪拌1小時，再升溫至50°C後攪拌4小時。4小時後，加入50 mL甲苯，在150°C下，以迪安-斯塔克(dean-stark)裝置除水。待除水完全後再去除甲苯，便可得到具有羧基的聚醯亞胺溶液SPI-6，固形份約20 wt %。

乾膜的製備

取上述製備例1至14製備的聚醯亞胺前驅物溶液或可溶性聚醯亞胺溶液100重量份，以表1至表5所示比例(重量份)加入疏水溶劑或視

需要之穩定劑，並加入2重量份的熱鹼產生劑()。此外，另若為感光型聚醯亞胺前驅物溶液或感光型可溶性聚醯亞胺溶液(例如PAA-1至PAA-4、SPI-2、SPI-4及SPI-5)時，則再加入1重量份光起始劑(2,4,6-三甲基苯甲醯基二苯基磷氧化物及二苯乙醇酮，比例為1:1)，製成塗料組合物。

將各塗料組合物以刮刀均勻塗布在聚對苯二甲酸乙二酯(型號：R310，三菱製)基材上，以烘箱烘烤，烘烤溫度與時間如各表所示。隨後將塗有前述塗料組合物之面覆蓋上離型膜(型號：L150L，南亞製)，即可得到具有聚醯亞胺前驅物塗層或可溶性聚醯亞胺塗層的乾

膜，塗層厚度約40 μm 。

塗佈前的親水溶劑含量及疏水溶劑添加量(重量份)均基於每100重量份聚醯亞胺前驅物溶液或可溶性聚醯亞胺溶液計，而經烘烤乾燥後的親水溶劑及疏水溶劑含量(wt%)則基於樹脂層總重量計。

乾膜的測試

檢測上述乾膜之溶劑含量並測試乾膜之物性，如沾黏性、轉印完整性、溶水性、耐折性以及感光性，各項測試詳述如下：

1. 溶劑含量檢測

取0.01克聚醯亞胺前驅物塗層或可溶性聚醯亞胺塗層(即不包含PET基材及離型膜)，溶解於二甲基亞砷(DMSO)中，使用安捷倫公司的7890GC氣相層析儀，毛細管(column)型號：DB1701(0.53mm, 30mm, 1.5 μm)，實施氣相色層定量分析。

2. 乾膜沾黏性檢測

取各實施例及比較例之乾膜，撕除離型膜，觀察離型膜上是否有殘留的聚醯亞胺層樹脂。完全無殘留為0，<10%殘留為1，10%~20%殘留為2，>20%殘留為NG。

3. 轉印測試

取20*20cm之乾膜，撕除離型膜後，分別以下述乾式壓合及濕式壓合方法，將乾膜膜塗覆有聚醯亞胺層之面壓合至已製作線路的銅箔基板上(L/S=30/30 μm ；L/S為線寬/線距)：

(a) 濕式壓合

於銅箔基板具線路之表面上，施覆去離子水，使用熱滾輪，以60 $^{\circ}\text{C}$ 及5kg的下壓力進行壓合。

(b) 乾式壓合

於銅箔基板具線路之表面上，使用熱滾輪，以60 $^{\circ}\text{C}$ 及5kg的下壓力進行壓合。

分別靜置10分鐘後撕除乾膜上之PET膜，觀察PET膜是否有殘留的聚醯亞胺層樹脂，PET膜上完全無殘留為0，<10%殘留為1，10%~20%殘留為2，>20%殘留在PET膜為NG。

4. 溶水性測試

取20*20cm之乾膜，以上述濕式壓合方法，將乾膜塗覆有聚醯亞胺層的一面壓合至銅箔基板具有線路之面上，靜置並使用顯微鏡觀察銅箔基板上之水被完全吸收之時間。第一小時內每5分鐘觀察一次，之後每30分鐘觀察一次。

5. 氣泡測試

取20*20cm之乾膜，分別以上述濕式壓合與乾式壓合方法，將乾膜塗覆有聚醯亞胺層的一面壓合至銅箔基板具有線路之面上，靜置10分鐘後觀察氣泡殘留狀況。無氣泡為Pass，有氣泡為NG。

6. 物性測試(耐折測試1)

取20*20cm之乾膜，分別以上述濕式壓合與乾式壓合方法，將乾膜塗覆有聚醯亞胺層的一面壓合至銅箔基板具有線路之面上，靜置120分鐘後，以250°C烘烤120分鐘，隨後降至室溫，並以耐折檢驗機(Measure Inflex Turn (MIT) test machine，金德豪公司)設備，以彎折角度135度，彎曲半徑R=0.38mm，荷重500g進行耐折測試，記錄電路板至電路性質失效時所承受之彎曲次數。耐折測試次數越大表示所形成之聚醯亞胺層物性越好。

7. 物性測試(耐折測試2-感光性材料用)

取20*20cm之乾膜，分別以上述濕式壓合與乾式壓合方法，將乾膜塗覆有聚醯亞胺層的一面壓合至銅箔基板具有線路之面上，靜置120分鐘後，以UV曝光機進行曝光（曝光能量400mJ/cm²），之後撕除PET膜以90°C烘烤10分鐘，以1wt%濃度的K₂CO₃水溶液進行圖案顯影，再以250°C烘烤120分鐘，隨降至室溫後，並以耐折檢驗機

(Measure Infect Turn (MIT) test machine, 金德豪公司)設備, 以彎折角度135度, 彎曲半徑 $R=0.38\text{mm}$, 荷重500g進行耐折測試, 記錄電路板至電路性質失效時所承受之彎曲次數。耐折測試次數越大表示所形成之聚醯亞胺層物性越好。

8. 物性測試(耐折測試3) :

取 $20*20\text{cm}$ 之乾膜(各實施例分別取4片), 放置於室溫下, 之後在分別在第1、3、5、7天以上述濕式壓合方法, 將乾膜塗覆有聚醯亞胺層的一面貼附於銅箔基板具線路之表面上, 靜置120分鐘後以 250°C 烘烤120分鐘, 待降至室溫後, 以耐折檢驗機(Measure Infect Turn (MIT) test machine, 金德豪公司)設備, 以彎折角度135度, 彎曲半徑 $R=0.38\text{mm}$, 荷重500g進行耐折測試, 紀錄耐折測試小於200次的放置天數, 放置天數越長表示乾膜儲存穩定性越佳。

9. 物性測試(耐折測試4) :

將取 $20*20\text{cm}$ 之乾膜, 之後以上述濕式壓合方法, 將乾膜塗覆有聚醯亞胺層的一面貼附於銅箔基板具線路之表面上, 之後於室溫下靜置, 每6小時取 $2*10\text{cm}$ 之壓合後基板以 250°C 烘烤120分鐘, 待降至室溫後, 以耐折檢驗機(Measure Infect Turn (MIT) test machine, 金德豪公司)設備, 以彎折角度135度, 彎曲半徑 $R=0.38\text{mm}$, 荷重500g進行耐折測試, 紀錄耐折測試小於200次的放置時數, 放置時數越長表示乾膜製程穩定性越佳。

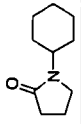
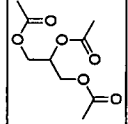
10. 感光測試 :

取 $20*20\text{cm}$ 之乾膜, 分別以上述濕式壓合與乾式壓合方法, 將乾膜塗覆有聚醯亞胺層的一面壓合至銅箔基板具線路之表面上, 靜置120分鐘後, 使用L/S為 $60/60\mu\text{m}$ 和開孔(via)大小為 $60\mu\text{m}$ 之玻璃光罩, 分別以不同UV能量($50\text{mJ}/\text{cm}^2$ 、 $100\text{mJ}/\text{cm}^2$ 、 $150\text{J}/\text{cm}^2$ 、 $200\text{J}/\text{cm}^2$ 、 $250\text{J}/\text{cm}^2$)對聚醯亞胺層進行曝光。

曝光後撕除PET膜，置入烘箱以90°C烘烤10分鐘，再以1wt%濃度的K₂CO₃水溶液進行圖案顯影，隨後以SEM量測顯影後聚醯亞胺層上L/S(μm)和via(μm)之解析度，紀錄解析度符合要求之曝光能量，曝光能量較低表示材料的感光性較佳。

各實施例及比較例的測試結果記錄如表1至表7。

表 1 <比較不同疏水溶劑之效果>

	PI前驅物 或可溶性 PI	親水 溶劑	疏水溶 劑	塗布前 親水溶 劑含量 (重量 份)	塗布前疏 水溶劑添 加量(重量 份)	烘烤條件 (°C/分鐘)	乾膜親 水溶劑 含量 (wt%)	乾膜疏 水溶劑 含量 (wt%)	親水溶 劑/疏 水溶劑	乾膜沾 黏性	轉印測 試(濕式 壓合)	溶性
比較例 1-1	PAA-1	NMP	-	83	0	95°C/5分 鐘	19.2	0	-	NG	NA	NA
實施例 1-2	PAA-1	NMP	NOP	83	24	95°C/5分 鐘	18.9	33.5	0.56	0	0	10分鐘
實施例 1-3	PAA-1	NMP		83	24	95°C/5分 鐘	18.5	40.2	0.46	0	0	10分鐘
比較例 1-4	PAA-5	NMP	-	79	0	95°C/5分 鐘	15.3	0	-	NG	NA	NA
實施例 1-5	PAA-5	NMP		79	30	95°C/5分 鐘	15.3	31.9	0.48	0	0	10分鐘
實施例 1-6	PAA-5	NMP	醋酸癸 酯	79	20	95°C/5分 鐘	14.8	40.1	0.37	0	0	20分鐘
實施例 1-7	PAA-5	NMP	D-PC	79	20	95°C/5分 鐘	15.1	27.5	0.55	0	0	10分鐘
實施例 1-8	PAA-5	NMP	NOP	79	20	95°C/5分 鐘	14.6	37.3	0.39	0	0	20分鐘
實施例 1-9	PAA-5	NMP	NOEP	79	20	95°C/5分 鐘	15.5	33.3	0.47	0	0	20分鐘
實施例 1-10	PAA-5	NMP	1,6-己二 醇二丙 烯酸酯	79	20	95°C/5分 鐘	14.6	22.7	0.64	0	0	15分鐘
實施例 1-11	PAA-5	NMP	DMC	79	20	95°C/5分 鐘	15.3	30.2	0.51	0	0	20分鐘

比較例 1-12	SPI-1	NMP	-	81	0	95°C/5分 鐘	16.4	0	-	NG	NA	NA
實施例 1-13	SPI-1	NMP	NOEP	81	30	95°C/5分 鐘	16.4	45.9	0.36	0	0	20分鐘
實施例 1-14	SPI-1	NMP	D-PC	81	30	95°C/5分 鐘	15.9	21.4	0.74	0	0	20分鐘
比較例 1-15	SPI-4	NMP	-	75	0	95°C/5分 鐘	12.1	0	-	NG	NA	NA
實施例 1-16	SPI-4	NMP	NOEP	75	30	95°C/5分 鐘	12.1	46.3	0.26	0	0	30分鐘
實施例 1-17	SPI-4	NMP	DMC	75	30	95°C/5分 鐘	12.7	40.5	0.31	0	0	30分鐘

NA：無法量測

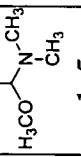
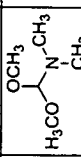
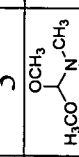
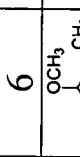
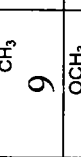
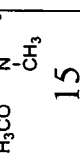
表 2 <比較不同樹脂/不同親水溶劑之效果>

	PI前驅物 或可溶性 PI	親水 溶劑	疏水 溶劑	塗布前 親水溶 劑含量 (重量份)	塗布前疏 水溶劑添 加量(重量 份)	烘烤條件 (°C/分鐘)	乾膜親 水溶劑 含量 (wt%)	乾膜疏 水溶劑 含量 (wt%)	親水溶 劑/疏 水溶劑	乾膜沾 黏性	轉印測試 (濕式壓 合)	水性
實施例 2-1	PAA-1	NMP	DMC	83	13	90°C/5分鐘	17.9	36.6	0.49	0	0	20分鐘
實施例 2-2	PAA-2	NEP	DMC	83	13	100°C/5分鐘	17.7	35.7	0.50	0	0	30分鐘
實施例 2-3	PAA-3	NMP	DMC	79	13	90°C/5分鐘	16.6	33.4	0.50	0	0	20分鐘
實施例 2-4	PAA-4	NMP	DMC	80	13	90°C/5分鐘	17.1	35.2	0.49	0	0	30分鐘
實施例 2-5	PAA-5	NMP	DMC	79	13	90°C/5分鐘	16.3	33.5	0.49	0	0	20分鐘
實施例 2-6	PAA-6	NMP	DMC	81	13	90°C/5分鐘	15.7	34.6	0.45	0	0	20分鐘
實施例 2-7	PAA-7	DMAc	DMC	80	13	80°C/5分鐘	16.9	34.7	0.49	0	0	10分鐘
實施例 2-8	PAA-8	γ-丁內 酯	DMC	81	13	80°C/10分鐘	16.6	34.8	0.48	0	0	40分鐘
實施例 2-9	SPI-1	NMP	DMC	81	13	90°C/5分鐘	16.1	37.1	0.43	0	0	20分鐘
實施例 2-10	SPI-6	DMAc	DMC	80	13	80°C/5分鐘	15.4	33.1	0.47	0	0	10分鐘
實施例 2-11	SPI-2	NMP	DMC	73	13	90°C/3分鐘	16.7	37.2	0.45	0	0	20分鐘
實施例 2-12	SPI-3	NMP	DMC	76	13	90°C/3分鐘	17.2	35.8	0.48	0	0	20分鐘

表 3 <比較不同親水/疏水溶劑比例之效果>

	PI前驅物 或可溶性 PI	親水 溶劑	疏水 溶劑	塗布前親 水溶劑含 量(重量 份)	塗布前 疏水溶 劑添加 量(重 量份)	烘烤條 件 (°C/分 鐘)	乾膜親 水溶劑 含量 (wt%)	乾膜疏 水溶劑 含量 (wt%)	親水 溶劑/ 疏水 溶劑	乾膜沾 黏性	轉印測 試(濕 式壓 合)	溶性 水性	耐折測 試1 (濕式 壓合) (次)	耐折測 試3 (濕式 壓合) (天)
實施例 3-1	PAA-1	NMP	NOP	83	60	120°C/ 10分鐘	3.6	57.1	0.06	0	1	240分 鐘	284	5
實施例 3-2	PAA-1	NMP	NOP	83	35	120°C/ 10分鐘	6.37	49	0.13	0	1	120分 鐘	397	5
實施例 3-3	PAA-1	NMP	NOP	83	20	110°C/ 10分鐘	11.3	36.6	0.31	0	0	30分鐘	472	5
實施例 3-4	PAA-1	NMP	NOP	83	13	90°C/5 分鐘	18.4	34.8	0.53	0	0	20分鐘	483	5
實施例 3-5	PAA-1	NMP	NOP	83	8	90°C/5 分鐘	17.7	24.6	0.72	0	0	10分鐘	460	5
實施例 3-6	PAA-1	NMP	NOP	83	5	80°C/5 分鐘	26.8	28.51	0.94	0	0	10分鐘	408	5
實施例 3-7	PAA-1	NMP	NOP	83	5	60°C/5 分鐘	39.2	26.1	1.5	1	0	5min	413	3
實施例 3-8	PAA-1	NMP	NOP	83	3.5	60°C/5 分鐘	38.7	20.3	1.9	2	0	5分鐘	417	3
比較例 3-9	PAA-1	NMP	NOP	83	60	120°C/ 15分鐘	2.4	61.3	0.04	0	NG	240分 鐘	83	5
比較例 3-10	PAA-1	NMP	NOP	83	2.5	60°C/5 分鐘	38.4	17.5	2.2	NG	NA	NA	NA	NA

表 4 <比較添加穩定劑之效果>

實施例	PI前驅物 或可溶性 PI	親水溶 劑	疏水溶劑	塗布前穩 定劑及用 量(重量 份)	塗布前親 水溶劑含 量(重量 份)	塗布前疏 水溶劑添 加量(重 量份)	烘烤條件 (°C/分鐘)	乾膜親水 溶劑含量 (wt%)	乾膜疏水 溶劑含量 (wt%)	親水溶 劑/疏 水溶劑	乾膜 穩定 劑含 量 (wt%)	乾膜 沾黏 性	轉印 測試 (濕式 壓合)	溶水 性	耐折測 試1 (濕式壓 合)(次)	耐折測 試4(濕 式壓合) (小時)
實施例 4-1	PAA-1	NMP	D-PC	-	83	13	90°C/5分 鐘	17.4	34.8	0.5	0	0	0	20分 鐘	341	24
實施例 4-2	PAA-1	NMP	D-PC	 1.5	83	13	90°C/5分 鐘	17.2	35.3	0.49	0.5	0	0	10分 鐘	384	30
實施例 4-3	PAA-1	NMP	D-PC	 3	83	13	90°C/5分 鐘	16.8	34.2	0.49	1	0	0	5分鐘	402	42
實施例 4-4	PAA-1	NMP	D-PC	 6	83	13	90°C/5分 鐘	17.1	35.0	0.49	2	0	0	5分鐘	411	48
實施例 4-5	PAA-1	NMP	D-PC	 9	83	13	90°C/5分 鐘	16.4	33.2	0.49	3	0	0	5分鐘	393	48
實施例 4-6	PAA-1	NMP	D-PC	 15	83	13	90°C/5分 鐘	17.8	35.7	0.50	5	0	0	5分鐘	366	48
比較例 4-7	PAA-1	NMP	D-PC	 15	83	13	90°C/5分 鐘	17.2	36.1	0.48	6	0	0	5分鐘	301	48

實施例 4-8	PAA-1	NMP	DMC	-	83	15	80°C/5分 鐘	20.3	43.2	0.47	0	0	0	10分 鐘	407	24
實施例 4-9	PAA-1	NMP	DMC		83	15	80°C/5分 鐘	20.3	43.2	0.47	0.3	0	0	10分 鐘	440	30
實施例 4-10	PAA-1	NMP	DMC		83	15	80°C/5分 鐘	20.1	42.7	0.47	0.6	0	0	5分 鐘	523	36
實施例 4-11	PAA-1	NMP		-	83	25	95°C/5分 鐘	13.5	46.4	0.29	0	0	0	20分 鐘	352	18
實施例 4-12	PAA-1	NMP			83	25	95°C/5分 鐘	13.5	46.4	0.29	0.3	0	0	10分 鐘	363	24
實施例 4-13	PAA-1	NMP			83	25	95°C/5分 鐘	13.9	47.5	0.29	0.9	0	0	5分 鐘	459	36
實施例 4-14	PAA-1	NMP	NOEP	-	83	50	120°C/15 分鐘	3.8	62.5	0.06	0	0	1	240分 鐘	241	24
實施例 4-15	PAA-1	NMP	NOEP		83	50	120°C/15 分鐘	3.7	63.1	0.06	0.4	0	1	180分 鐘	262	36
實施例 4-16	PAA-1	NMP	NOEP		83	50	120°C/15 分鐘	3.7	62.1	0.06	1.2	0	1	150分 鐘	316	48

表 5 <比較不同溶劑總量之效果>

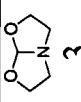
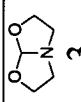
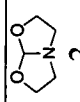
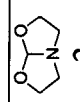
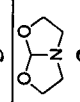
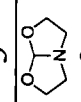
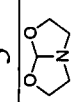
較例5-1	較例5-2	較例5-3	較例5-4	較例5-5	較例5-6	較例5-7	較例5-8
PI前驅物或可溶性PI	PAA-1	PAA-1	PAA-1	PAA-1	PAA-1	PAA-1	PAA-1
親水溶劑及含量(重量份)	NMP	NMP	NMP	NMP	NMP	NMP	NMP
疏水溶劑	NOEP	NOEP	NOEP	NOEP	NOEP	NOEP	NOEP
塗布前穩定劑及用量(重量份)							
塗布前親水溶劑含量(重量份)	83	83	83	83	83	83	83
塗布前疏水溶劑添加量(重量份)	5	8	10	20	25	25	28
烘烤條件(°C/分鐘)	100°C/5分鐘	100°C/3分鐘	95°C/3分鐘	90°C/5分鐘	90°C/3分鐘	90°C/2分鐘	90°C/2分鐘
乾膜親水溶劑含量(wt%)	7.2	9.6	11.2	13.2	16.5	17.1	19.3
乾膜疏水溶劑含量(wt%)	18.1	23.6	28.4	32.9	38.5	42.6	48.6
親水溶劑/疏水溶劑	0.40	0.41	0.39	0.40	0.43	0.40	0.40
乾膜穩定劑含量(wt%)	1.0	1.0	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
乾膜溶劑總量(wt%)	25.3	33.2	39.6	46.1	55	59.7	67.9
乾膜沾黏性	0	0	0	0	0	0	1
轉印測試(濕式壓合)	NG	1	0	0	0	0	0
溶水性	150分鐘	120分鐘	30分鐘	20分鐘	15分鐘	10分鐘	10分鐘
耐折測試 ₁	78	451	467	472	459	466	480
比較例5-8	比較例5-8	比較例5-8	比較例5-8	比較例5-8	比較例5-8	比較例5-8	比較例5-8

表 6 <比較不同壓合方法之效果>

實施例	PI前驅物 或可溶性 PI	親水 溶劑	疏水 溶劑	乾膜親水 溶劑含量 (wt%)	乾膜疏水溶 劑含量 (wt%)	親水溶劑/ 疏水溶劑	乾膜除水 劑及含量	壓合方 法	轉印測 試	氣泡殘 留	耐折測 試1	耐折測 試2
實施例 2-5	PAA-5	NMP	DMC	16.3	33.5	0.49	0	乾式	0	NG	120	NA
實施例 2-5	PAA-5	NMP	DMC	16.3	33.5	0.49	0	濕式	0	PASS	359	NA
實施例 3-1	PAA-1	NMP	NOP	3.6	57.1	0.06	0	乾式	NG	NG	NA	NA
實施例 3-1	PAA-1	NMP	NOP	3.6	57.1	0.06	0	濕式	1	PASS	284	301
實施例 3-6	PAA-1	NMP	NOP	26.8	28.5	0.94	0	乾式	0	NG	113	125
實施例 3-6	PAA-1	NMP	NOP	26.8	28.5	0.94	0	濕式	0	PASS	408	395
實施例 2-9	SPI-1	NMP	DMC	16.1	37.1	0.43	0	乾式	0	NG	187	NA
實施例 2-9	SPI-1	NMP	DMC	16.1	37.1	0.43	0	濕式	0	PASS	459	NA
實施例 1-16	SPI-4	NMP	NOEP	12.1	46.3	0.26	0	乾式	0	NG	107	111
實施例 1-16	SPI-4	NMP	NOEP	12.1	46.3	0.26	0	濕式	0	PASS	344	327
實施例 5-5	PAA1	NMP	NOEP	16.5	38.5	0.43	1.2	乾式	0	NG	159	172
實施例 5-5	PAA1	NMP	NOEP	16.5	38.5	0.43	1.2	濕式	0	PASS	459	448

表 7 <感光測試>

	PI前驅物或 可溶性PI	親水 溶劑	疏水 溶劑	乾膜親水溶劑 含量(wt%)	乾膜疏水溶劑 含量(wt%)	親水溶劑/ 疏水溶劑	壓合方法	曝光能量	L/S(μm)	Via(μm)
實施例 3-6	PAA-1	NMP	NOP	26.8	28.5	0.94	乾式	150	60	60
實施例 3-6	PAA-1	NMP	NOP	26.8	28.5	0.94	濕式	50	60	60
實施例 2-4	PAA-4	NMP	DMC	17.1	35.2	0.49	乾式	250	60	60
實施例 2-4	PAA-4	NMP	DMC	17.1	35.2	0.49	濕式	100	60	60
實施例 1-16	SPI-4	NMP	NOEP	12.1	46.3	0.26	乾式	200	60	60
實施例 1-16	SPI-4	NMP	NOEP	12.1	46.3	0.26	濕式	100	60	60

表1顯示沒有添加疏水溶劑與添加不同疏水溶劑之效果。由表1可知，若僅使用製備習知聚醯亞胺前驅物或可溶聚醯亞胺時的常用溶劑（如NMP），則聚醯亞胺樹脂大幅沾黏在離型膜上，難以應用至後續加工，添加疏水溶劑則可改善沾黏現象，並且有良好的轉印能力與溶水性，適用於濕式壓合製程。

表2顯示選擇特定親水溶劑與疏水溶劑搭配，並控制其比例在本發明所述範圍內時，所得乾膜不沾黏，且具有良好轉印能力與溶水性，適用於濕式壓合製程。

表3顯示當親水溶劑及疏水溶劑之重量比例過高（如，超過2）時，乾膜過度沾黏，無法使用，且乾膜的儲存穩定性不佳(耐折測試3)；當親水溶劑及疏水溶劑之重量比例過低（如，低於0.05）雖可增加儲存穩定性，但此時乾膜轉印能力與溶水性不佳，由表3結果顯示調整適當之親水溶劑及疏水溶劑之重量比例(如，0.05~2，較佳0.1~1)所得之乾膜同時具有抗沾黏性、優良的轉印能力與溶水性，且乾膜的儲存穩定性佳(耐折測試3)，後續所形成之聚醯亞胺層亦具有優異的物性(耐折測試1)。

表4顯示添加適當用量之穩定劑，有助於提升乾膜的製程穩定性(耐折測試4)與溶水率，且不影響後續所得聚醯亞胺層之物性(耐折測試1)。

表5顯示乾膜溶劑總量控制在30wt%至70wt%之間時，乾膜沾黏性、轉印能力及溶水性較佳，且縱使在水存在下，最後製得的聚醯亞胺層亦具有良好物性（耐折測試1）。溶劑總量低於30wt%時，乾膜無法通過轉印測試，溶水性差，且最後製得的聚醯亞胺層物性亦不佳（耐折測試1）。溶劑總量高於70wt%時，乾膜過度沾黏，無法進行後續加工製程。

表6及7顯示，本發明之乾膜適用於濕式壓合方法，不但不會在圖

案化表面與聚醯亞胺樹脂層間留下氣泡，且所得聚醯亞胺層物性較佳。此外，使用本發明之乾膜搭配濕式壓合方法相較於乾式壓合方法，可以用較低的曝光能量達到相同的解析度。

【符號說明】

A	基板捲
B	產品捲
1	乾膜捲
2	上滾輪
3	下滾輪
10	基板
11	待壓合之表面
20	聚醯亞胺乾膜
21	基材
22	聚醯亞胺層
30	光罩
40	光罩

申請專利範圍

1. 一種於基板上施加乾膜之方法，其包含：
提供一種聚醯亞胺乾膜，該聚醯亞胺乾膜包含基材和聚醯亞胺層，該聚醯亞胺層包含：(i)聚醯亞胺前驅物或可溶性聚醯亞胺及(ii)溶劑，其中該溶劑包含親水溶劑與疏水溶劑，且該親水溶劑與該疏水溶劑之重量比係介於0.05~2之間；及
將該聚醯亞胺乾膜以聚醯亞胺層之面與一基板進行濕式壓合。
2. 如請求項1之方法，其中該濕式壓合包含：
(a) 於該基板待壓合之表面上施加液體；及
(b) 將該聚醯亞胺乾膜以聚醯亞胺層之面壓合至該基板待壓合之表面。
3. 如請求項2之方法，其中在步驟(b)後進一步包含步驟(c)靜置，歷時5分鐘至240分鐘。
4. 如請求項2之方法，其中該液體係水、醇類溶劑或其組合。
5. 一種濕式壓合用系統，其包含：
(1) 一種聚醯亞胺乾膜，該聚醯亞胺乾膜包含基材和聚醯亞胺層，該聚醯亞胺層包含：(i)聚醯亞胺前驅物或可溶性聚醯亞胺及(ii)溶劑，其中該溶劑包含親水溶劑與疏水溶劑，且該親水溶劑與該疏水溶劑之重量比係介於0.05~2之間；
(2) 基板；及
(3) 液體。
6. 如請求項5之系統，其中該液體係水、醇類溶劑或其組合。

圖式

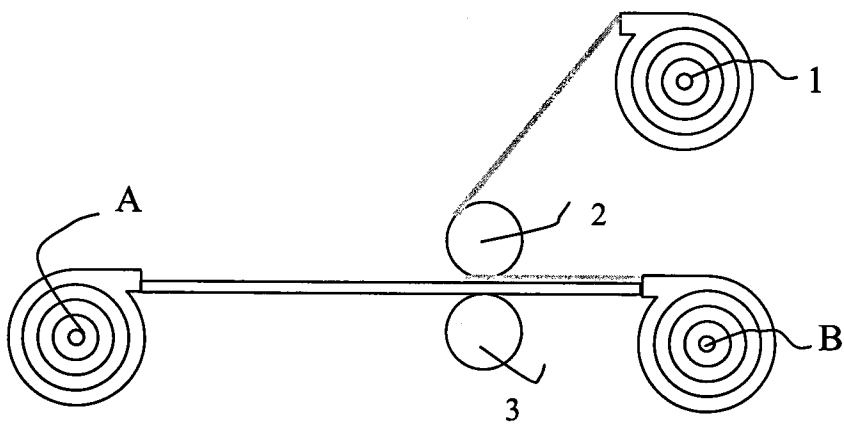


圖 1

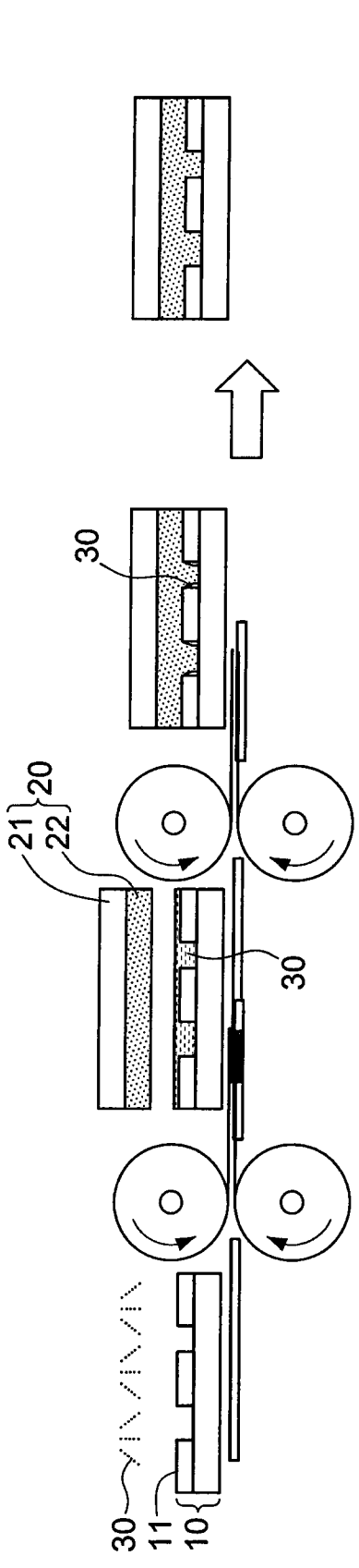


圖 2

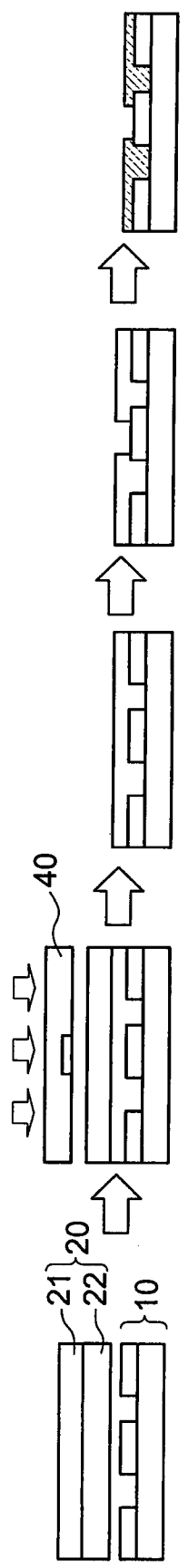


圖 3