



(10) 授权公告号 CN 116507667 B

(45) 授权公告日 2025. 02. 14

(21) 申请号 202180070660.5

宇野真理

(22) 申请日 2021.10.11

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事务
所(普通合伙) 11277

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 116507667 A

专利代理师 刘新宇 韩平

(43) 申请公布日 2023.07.28

(51) Int.Cl.

(30) 优先权数据

2020-173047 2020.10.14 JP

B32B 27/34 (2006.01)

H05K 1/03 (2006.01)

2021-110117 2021.07.01 JP

B32B 7/025 (2006.01)

G09J 7/30 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

G09J 7/25 (2006.01)

2023.04.14

B32B 15/088 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

G09J 179/08 (2006.01)

PCT/JP2021/037569 2021.10.11

G08G 73/10 (2006.01)

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/080314 JA 2022.04.21

(56) 对比文件

CN 109789689 A, 2019.05.21

JP 2018145303 A, 2018.09.20

(73) 专利权人 株式会社钟化

审查员 张德强

地址 日本大阪府

(72) 发明人 河野富美弥 秋山贵善 秋定真弥

权利要求书2页 说明书24页 附图1页

(54) 发明名称

多层聚酰亚胺薄膜、覆金属箔层压板 and 多层聚酰亚胺薄膜的制造方法

(57) 摘要

多层聚酰亚胺薄膜 (10) 具有非热塑性聚酰亚胺层 (11) 和配置在非热塑性聚酰亚胺层 (11) 的至少单面的粘接层 (12), 所述粘接层 (12) 包含聚酰亚胺。非热塑性聚酰亚胺层 (11) 在频率 10GHz、温度 23°C、相对湿度 50% 下的介电损耗角正切为 0.0030 以下。粘接层 (12) 在温度为 100°C 以上且 420°C 以下的范围内不具有熔融峰或者熔融峰的熔融热为 1.0J/g 以下。粘接层 (12) 中包含的聚酰亚胺具有选自均苯四甲酸二酐残基和 3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐残基组成的组中的一种以上的四羧酸二酐残基、以及选自 1,3-双(4-氨基苯氧基)苯残基和 4,4'-二氨基-2,2'-二甲基联苯残基组成的组中的一种以上的二胺残基。



1. 一种多层聚酰亚胺薄膜, 其具有非热塑性聚酰亚胺层和配置在所述非热塑性聚酰亚胺层的至少单面的粘接层, 所述粘接层包含聚酰亚胺,

所述非热塑性聚酰亚胺层在频率10GHz、温度23°C、相对湿度50%下的介电损耗角正切为0.0030以下,

所述粘接层在温度为100°C以上且420°C以下的范围内不具有熔融峰或者熔融峰的熔融热为1.0J/g以下,

所述粘接层中包含的所述聚酰亚胺具有选自均苯四甲酸二酐残基和3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐残基组成的组中的一种以上的四羧酸二酐残基、以及选自1,3-双(4-氨基苯氧基)苯残基和4,4'-二氨基-2,2'-二甲基联苯残基组成的组中的一种以上的二胺残基,

所述非热塑性聚酰亚胺层中包含的非热塑性聚酰亚胺具有对苯二胺残基和1,3-双(4-氨基苯氧基)苯残基作为二胺残基,

相对于构成所述非热塑性聚酰亚胺的全部二胺残基, 所述对苯二胺残基的含有率为60摩尔%以上且95摩尔%以下,

相对于构成所述非热塑性聚酰亚胺的全部二胺残基, 所述1,3-双(4-氨基苯氧基)苯残基的含有率为5摩尔%以上且40摩尔%以下。

2. 根据权利要求1所述的多层聚酰亚胺薄膜, 其中, 所述粘接层配置在所述非热塑性聚酰亚胺层的两面。

3. 根据权利要求1或2所述的多层聚酰亚胺薄膜, 其中, 所述粘接层以1质量ppm以上的含有率包含叔胺。

4. 根据权利要求1或2所述的多层聚酰亚胺薄膜, 其中, 所述非热塑性聚酰亚胺层以1质量ppm以上的含有率包含叔胺。

5. 根据权利要求1或2所述的多层聚酰亚胺薄膜, 其中, 所述非热塑性聚酰亚胺层中包含的非热塑性聚酰亚胺具有选自3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐残基和4,4'-氧双邻苯二甲酸酐残基组成的组中的一种以上的四羧酸二酐残基。

6. 根据权利要求5所述的多层聚酰亚胺薄膜, 其中, 所述粘接层中包含的所述聚酰亚胺不具有对苯二胺残基。

7. 根据权利要求5所述的多层聚酰亚胺薄膜, 其中, 相对于构成所述非热塑性聚酰亚胺的全部四羧酸二酐残基, 所述4,4'-氧双邻苯二甲酸酐残基的含有率为10摩尔%以上且50摩尔%以下。

8. 根据权利要求1或2所述的多层聚酰亚胺薄膜, 其中, 所述粘接层在温度为100°C以上且420°C以下的范围内不具有熔融峰。

9. 一种覆金属箔层压板, 其具有权利要求1~8中任一项所述的多层聚酰亚胺薄膜、以及配置在所述多层聚酰亚胺薄膜的至少一个所述粘接层的主面的金属层。

10. 一种多层聚酰亚胺薄膜的制造方法, 所述多层聚酰亚胺薄膜具有非热塑性聚酰亚胺层和配置在所述非热塑性聚酰亚胺层的至少单面的粘接层, 所述粘接层包含聚酰亚胺, 所述制造方法具备如下工序:

涂布工序, 其通过共挤出-流延涂布法将包含聚酰胺酸、乙酸酐和叔胺的非热塑性聚酰亚胺层形成用溶液和包含聚酰胺酸的粘接层形成用溶液涂布在支承体上;

凝胶薄膜形成工序, 其使所述涂布工序中得到的涂布膜干燥而形成具有自支承性的凝

胶薄膜;以及

酰亚胺化工序,其将所述凝胶薄膜形成工序中得到的所述凝胶薄膜在最高温度为360℃以上的条件下加热,使所述非热塑性聚酰亚胺层形成用溶液中的所述聚酰胺酸和所述粘接层形成用溶液中的所述聚酰胺酸发生酰亚胺化,

在所述涂布工序中,所述粘接层形成用溶液中包含的所述聚酰胺酸具有均苯四甲酸二酐残基、3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐残基、1,3-双(4-氨基苯氧基)苯残基和4,4'-二氨基-2,2'-二甲基联苯残基,

在所述涂布工序中,所述非热塑性聚酰亚胺层形成用溶液中包含的所述聚酰胺酸具有选自自由3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐残基和4,4'-氧双邻苯二甲酸酐残基组成的组中的一种以上作为四羧酸二酐残基,且具有对苯二胺残基和1,3-双(4-氨基苯氧基)苯残基作为二胺残基,

相对于构成所述非热塑性聚酰亚胺层形成用溶液中包含的所述聚酰胺酸的全部二胺残基,所述对苯二胺残基的含有率为60摩尔%以上且95摩尔%以下,

相对于构成所述非热塑性聚酰亚胺层形成用溶液中包含的所述聚酰胺酸的全部二胺残基,所述1,3-双(4-氨基苯氧基)苯残基的含有率为5摩尔%以上且40摩尔%以下,

所述非热塑性聚酰亚胺层在频率10GHz、温度23℃、相对湿度50%下的介电损耗角正切为0.0030以下,

所述粘接层在温度为100℃以上且420℃以下的范围内不具有熔融峰或者熔融峰的熔融热为1.0J/g以下。

11.根据权利要求10所述的多层聚酰亚胺薄膜的制造方法,其中,在所述涂布工序中,所述粘接层形成用溶液中包含的所述聚酰胺酸不具有对苯二胺残基。

12.根据权利要求10或11所述的多层聚酰亚胺薄膜的制造方法,其中,在所述酰亚胺化工序中,所述最高温度下的所述凝胶薄膜的加热时间为10秒以上且300秒以下。

13.根据权利要求10所述的多层聚酰亚胺薄膜的制造方法,其中,所述粘接层在温度为100℃以上且420℃以下的范围内不具有熔融峰。

14.根据权利要求10或11所述的多层聚酰亚胺薄膜的制造方法,其中,相对于构成所述非热塑性聚酰亚胺层形成用溶液中包含的所述聚酰胺酸的全部四羧酸二酐残基,所述4,4'-氧双邻苯二甲酸酐残基的含有率为10摩尔%以上且50摩尔%以下。

多层聚酰亚胺薄膜、覆金属箔层压板和多层聚酰亚胺薄膜的 制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及多层聚酰亚胺薄膜、覆金属箔层压板和多层聚酰亚胺薄膜的制造方法。

背景技术

[0002] 近年来,随着以智能手机、平板电脑、笔记本电脑等为中心的电子制品的需求扩大,柔性印刷电路板(以下有时记作“FPC”)的需求正在增长。其中,将包含热塑性聚酰亚胺层作为粘接层的多层聚酰亚胺薄膜用作材料而得到的FPC的耐热性和弯曲性优异,因此,可期待其需求进一步增长。

[0003] 另外,随着近年来电子设备的高速信号传输,为了实现在电路中传播的电信号的高频化,电子基板材料的低介电常数化和低介电损耗角正切化的需求正在提高。为了抑制电信号的传输损耗,降低电子基板材料的介电常数和介电损耗角正切是有效的。在处于IoT社会黎明期的近年来,高频化的倾向正在推进,寻求在例如10GHz以上的区域也能够抑制传输损耗那样的基板材料。

[0004] 作为在能够适应高频化的电路基板中使用的薄膜,已知表现出低介电损耗角正切的聚酰亚胺薄膜,例如,专利文献1公开了一种多层聚酰亚胺薄膜,其具有表现出低介电损耗角正切的非热塑性聚酰亚胺层。另外,专利文献2公开了一种多层聚酰亚胺薄膜,其在非热塑性聚酰亚胺层的至少单面具有热塑性聚酰亚胺层,且10GHz下的介电损耗角正切为0.004以下。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开2018-145303号公报

[0008] 专利文献2:国际公开第2018/061727号

发明内容

[0009] 发明要解决的问题

[0010] 但是,仅凭借专利文献1和专利文献2中记载的技术难以获得在能够确保与金属层的粘接特性(具体为与金属层的密合性、在金属层中的填埋性等)且降低介电损耗角正切的基础上生产率也优异的多层聚酰亚胺薄膜。

[0011] 本发明是鉴于这些课题而完成的,其目的在于,提供在能够确保与金属层的粘接特性且降低介电损耗角正切的基础上生产率也优异的多层聚酰亚胺薄膜及其制造方法;以及使用该多层聚酰亚胺薄膜得到的覆金属箔层压板。

[0012] 用于解决问题的方案

[0013] 本发明所述的多层聚酰亚胺薄膜具有非热塑性聚酰亚胺层和配置在前述非热塑性聚酰亚胺层的至少单面的粘接层,所述粘接层包含聚酰亚胺。前述非热塑性聚酰亚胺层

在频率10GHz、温度23℃、相对湿度50%下的介电损耗角正切为0.0030以下。前述粘接层在温度为100℃以上且420℃以下的范围内不具有熔融峰或者熔融峰的熔融热为1.0J/g以下。前述粘接层中包含的前述聚酰亚胺具有选自均苯四甲酸二酐残基和3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐残基组成的组中的一种以上的四羧酸二酐残基、以及选自1,3-双(4-氨基苯氧基)苯残基和4,4'-二氨基-2,2'-二甲基联苯残基组成的组中的一种以上的二胺残基。

[0014] 本发明的一个实施方式所述的多层聚酰亚胺薄膜中,前述粘接层配置在前述非热塑性聚酰亚胺层的两面。

[0015] 本发明的一个实施方式所述的多层聚酰亚胺薄膜中,前述粘接层以1质量ppm以上的含有率包含叔胺。

[0016] 本发明的一个实施方式所述的多层聚酰亚胺薄膜中,前述非热塑性聚酰亚胺层以1质量ppm以上的含有率包含叔胺。

[0017] 本发明的一个实施方式所述的多层聚酰亚胺薄膜中,前述非热塑性聚酰亚胺层中包含的非热塑性聚酰亚胺具有选自3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐残基和4,4'-氧双邻苯二甲酸酐残基组成的组中的一种以上的四羧酸二酐残基、以及选自对苯二胺残基和1,3-双(4-氨基苯氧基)苯残基组成的组中的一种以上的二胺残基。

[0018] 本发明的一个实施方式所述的多层聚酰亚胺薄膜中,前述非热塑性聚酰亚胺层中包含的前述非热塑性聚酰亚胺具有对苯二胺残基,前述粘接层中包含的前述聚酰亚胺不具有对苯二胺残基。

[0019] 本发明的一个实施方式所述的多层聚酰亚胺薄膜中,前述粘接层在温度为100℃以上且420℃以下的范围内不具有熔融峰。

[0020] 本发明所述的覆金属箔层压板具有本发明所述的多层聚酰亚胺薄膜、以及配置在前述多层聚酰亚胺薄膜的至少一个前述粘接层的主面的金属层。

[0021] 本发明所述的多层聚酰亚胺薄膜的制造方法中,所述多层聚酰亚胺薄膜具有非热塑性聚酰亚胺层和配置在前述非热塑性聚酰亚胺层的至少单面的粘接层,所述粘接层包含聚酰亚胺,所述制造方法具备涂布工序、凝胶薄膜形成工序和酰亚胺化工序。在前述涂布工序中,通过共挤出-流延涂布法将包含聚酰胺酸、乙酸酐和叔胺的非热塑性聚酰亚胺层形成用溶液和包含聚酰胺酸的粘接层形成用溶液涂布在支承体上。在前述凝胶薄膜形成工序中,使前述涂布工序中得到的涂布膜干燥而形成具有自支承性的凝胶薄膜。在前述酰亚胺化工序中,将前述凝胶薄膜形成工序中得到的前述凝胶薄膜在最高温度为360℃以上的条件下加热,使前述非热塑性聚酰亚胺层形成用溶液中的前述聚酰胺酸和前述粘接层形成用溶液中的前述聚酰胺酸发生酰亚胺化。在前述涂布工序中,前述粘接层形成用溶液中包含的前述聚酰胺酸具有均苯四甲酸二酐残基、3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐残基、1,3-双(4-氨基苯氧基)苯残基和4,4'-二氨基-2,2'-二甲基联苯残基。在前述涂布工序中,前述非热塑性聚酰亚胺层形成用溶液中包含的前述聚酰胺酸具有选自3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐残基和4,4'-氧双邻苯二甲酸酐残基组成的组中的一种以上的四羧酸二酐残基、以及选自对苯二胺残基和1,3-双(4-氨基苯氧基)苯残基组成的组中的一种以上的二胺残基。

[0022] 本发明的一个实施方式所述的多层聚酰亚胺薄膜的制造方法中,在前述涂布工序中,前述非热塑性聚酰亚胺层形成用溶液中包含的前述聚酰胺酸具有对苯二胺残基,前述粘接层形成用溶液中包含的前述聚酰胺酸不具有对苯二胺残基。

[0023] 本发明的一个实施方式所述的多层聚酰亚胺薄膜的制造方法中,在所述酰亚胺化工序中,所述最高温度下的所述凝胶薄膜的加热时间为10秒以上且300秒以下。

[0024] 本发明的一个实施方式所述的多层聚酰亚胺薄膜的制造方法中,所述粘接层在温度为100℃以上且420℃以下的范围内不具有熔融峰或者熔融峰的熔融热为1.0J/g以下。

[0025] 本发明的一个实施方式所述的多层聚酰亚胺薄膜的制造方法中,所述粘接层在温度为100℃以上且420℃以下的范围内不具有熔融峰。

[0026] 本发明的一个实施方式所述的多层聚酰亚胺薄膜的制造方法中,所述非热塑性聚酰亚胺层在频率10GHz、温度23℃、相对湿度50%下的介电损耗角正切为0.0030以下。

[0027] 发明的效果

[0028] 根据本发明,可提供在能够确保与金属层的粘接特性且降低介电损耗角正切的基础上生产率也优异的多层聚酰亚胺薄膜及其制造方法;以及使用该多层聚酰亚胺薄膜得到的覆金属箔层压板。

附图说明

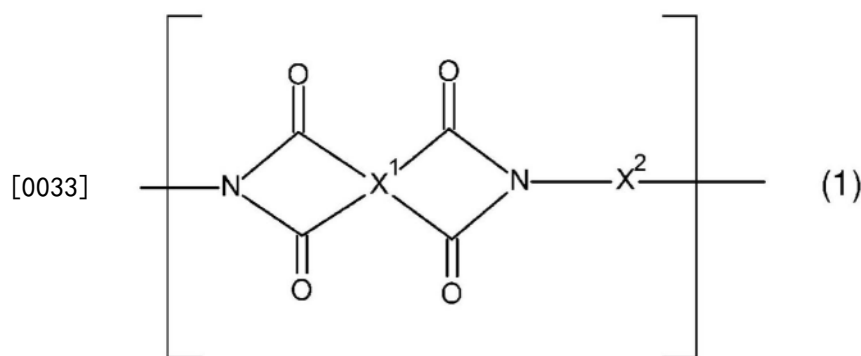
[0029] 图1是表示本发明所述的多层聚酰亚胺薄膜的一例的剖视图。

[0030] 图2是表示本发明所述的覆金属箔层压板的一例的剖视图。

具体实施方式

[0031] 以下,针对本发明的适合实施方式进行详细说明,但本发明不限于它们。另外,将本说明书中记载的全部学术文献和专利文献作为参考而援引至本说明书中。

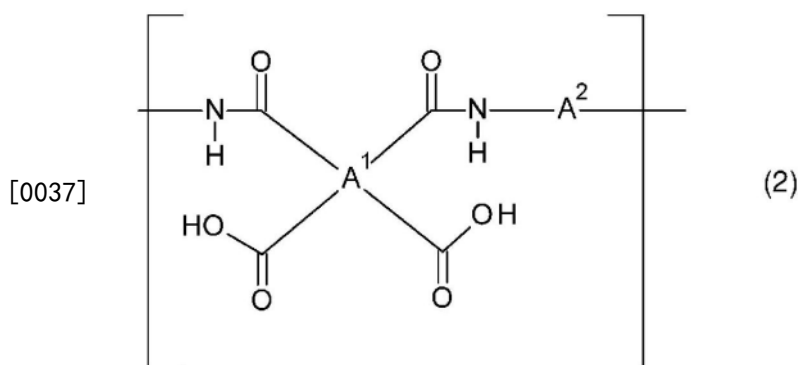
[0032] 首先,针对本说明书中使用的术语进行说明。“结构单元”是指构成聚合物的重复单元。“聚酰亚胺”是包含下述通式(1)所示结构单元(以下有时记作“结构单元(1)”)的聚合物。



[0034] 通式(1)中, X^1 表示四羧酸二酐残基(源自四羧酸二酐的四价有机基团), X^2 表示二胺残基(源自二胺的二价有机基团)。

[0035] 结构单元(1)相对于构成聚酰亚胺的全部结构单元的含有率例如为50摩尔%以上且100摩尔%以下,优选为60摩尔%以上且100摩尔%以下,更优选为70摩尔%以上且100摩尔%以下,进一步优选为80摩尔%以上且100摩尔%以下,更进一步优选为90摩尔%以上且100摩尔%以下,可以为100摩尔%。

[0036] “聚酰胺酸”是包含下述通式(2)所示结构单元(以下有时记作“结构单元(2)”)的聚合物。



[0038] 通式(2)中, A^1 表示四羧酸二酐残基(源自四羧酸二酐的四价有机基团), A^2 表示二胺残基(源自二胺的二价有机基团)。

[0039] 结构单元(2)相对于构成聚酰胺酸的全部结构单元的含有率例如为50摩尔%以上且100摩尔%以下,优选为60摩尔%以上且100摩尔%以下,更优选为70摩尔%以上且100摩尔%以下,进一步优选为80摩尔%以上且100摩尔%以下,更进一步优选为90摩尔%以上且100摩尔%以下,可以为100摩尔%。

[0040] 聚酰亚胺为聚酰胺酸的酰亚胺化物。因而,结构单元(2)相对于构成聚酰胺酸的全部结构单元的含有率为100摩尔%时,作为该聚酰胺酸的酰亚胺化物的聚酰亚胺具有通式(2)中的 A^1 所示的残基作为通式(1)中的 X^1 ,且具有通式(2)中的 A^2 所示的残基作为通式(1)中的 X^2 。

[0041] “介电损耗角正切”是在频率10GHz、温度23℃、相对湿度50%下的介电损耗角正切。介电损耗角正切的测定方法是与后述实施例相同的方法或基于其的方法。

[0042] “非热塑性聚酰亚胺”是指:在薄膜状态下固定于金属制的固定框架并在加热温度为380℃的条件下加热2分钟时保持薄膜形状(平坦的膜形状)的聚酰亚胺。

[0043] 层状物(更具体而言,为非热塑性聚酰亚胺层、粘接层、多层聚酰亚胺薄膜、金属层等)的“主面”是指与层状物的厚度方向正交的面。

[0044] 以下,有时在化合物名称的后面标注“系”来概括性地统称化合物及其衍生物。有时将四羧酸二酐记作“酸二酐”。有时将与金属层的粘接特性简写为“粘接特性”。

[0045] 关于下述说明中所参照的附图,为了便于理解而在主体中示意性地示出各种构成要素,为了便于制作附图,图示的各构成要素的大小、个数、形状等有时与实际不同。另外,为了便于说明,在后续说明的附图中,针对与之前说明的附图相同的构成部分,有时标注相同的符号并省略其说明。

[0046] 以下,针对本发明的适合实施方式,按照多层聚酰亚胺薄膜的制造方法、多层聚酰亚胺薄膜、覆金属箔层压板的顺序进行说明。

[0047] <第一实施方式:多层聚酰亚胺薄膜的制造方法>

[0048] 本发明的第一实施方式所述的多层聚酰亚胺薄膜的制造方法中,所述多层聚酰亚胺薄膜具有非热塑性聚酰亚胺层和配置在非热塑性聚酰亚胺层的至少单面的粘接层,所述粘接层包含聚酰亚胺,所述制造方法具备涂布工序、凝胶薄膜形成工序和酰亚胺化工序。在涂布工序中,通过共挤出-流延涂布法将包含聚酰胺酸、乙酸酐和叔胺的非热塑性聚酰亚胺层形成用溶液和包含聚酰胺酸的粘接层形成用溶液涂布在支承体上。在凝胶薄膜形成工序中,使涂布工序中得到的涂布膜干燥而形成具有自支承性的凝胶薄膜。在酰亚胺化工序中,

将凝胶薄膜形成工序中得到的凝胶薄膜在最高温度为360℃以上的条件下加热,使非热塑性聚酰亚胺层形成用溶液中的聚酰胺酸和粘接层形成用溶液中的聚酰胺酸发生酰亚胺化。在涂布工序中,粘接层形成用溶液中包含的聚酰胺酸具有均苯四甲酸二酐残基、3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐残基、1,3-双(4-氨基苯氧基)苯残基和4,4'-二氨基-2,2'-二甲基联苯残基。在涂布工序中,非热塑性聚酰亚胺层形成用溶液中包含的聚酰胺酸具有选自3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐残基和4,4'-氧双邻苯二甲酸酐残基组成的组中的一种以上的四羧酸二酐残基、以及选自对苯二胺残基和1,3-双(4-氨基苯氧基)苯残基组成的组中的一种以上的二胺残基。

[0049] 上述“共挤出-流延涂布法”是使用具有2层以上的挤出成形用模具的挤出成形机来形成涂布膜的方法。详细而言,共挤出-流延涂布法是将非热塑性聚酰亚胺层形成用溶液和粘接层形成用溶液从挤出成形用模具的唇开口部挤出成2层以上的薄膜状,在支承体上形成具有2层以上的层构成的涂布膜的方法。

[0050] 以下,有时将具有自支承性的凝胶薄膜简写为“凝胶薄膜”。有时将均苯四甲酸二酐记作“PMDA”。有时将3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐记作“BPDA”。有时将1,3-双(4-氨基苯氧基)苯记作“TPE-R”。有时将4,4'-二氨基-2,2'-二甲基联苯记作“m-TB”。有时将对苯二胺记作“PDA”。有时将4,4'-氧双邻苯二甲酸酐记作“ODPA”。有时将非热塑性聚酰亚胺层中包含的非热塑性聚酰亚胺简写为“非热塑性聚酰亚胺”。

[0051] 根据第一实施方式所述的多层聚酰亚胺薄膜的制造方法,可制造在能够提高生产率的基础上能够确保与金属层的粘接特性且降低介电损耗角正切的多层聚酰亚胺薄膜。其理由可推测如下。

[0052] 第一实施方式所述的制造方法中,采用共挤出-流延涂布法,且采用使用乙酸酐和叔胺来促进酰亚胺化的方法(化学酰亚胺化法),因此,薄膜形成工序得以简化,且也能够缩短酰亚胺化时间。因此,根据第一实施方式所述的多层聚酰亚胺薄膜的制造方法,能够提高生产率。

[0053] 另外,第一实施方式中,非热塑性聚酰亚胺层形成用溶液中包含的聚酰胺酸具有选自BPDA残基和ODPA残基组成的组中的一种以上的酸二酐残基、以及选自PDA残基和TPE-R残基组成的组中的一种以上的二胺残基,并且,在最高温度为360℃以上的条件下通过化学酰亚胺化法将上述聚酰胺酸进行酰亚胺化。在采用化学酰亚胺化法的情况下,与热酰亚胺化法相比,酰亚胺化反应迅速地进行,因此,在第一实施方式中,在溶剂量较多的状态下进行聚酰胺酸的酰亚胺化反应。在第一实施方式中,在最高温度为360℃以上的条件下通过化学酰亚胺化法将具有上述特定残基的聚酰胺酸进行酰亚胺化,因此,得到的非热塑性聚酰亚胺的填充(packing)性变高。其结果,通过第一实施方式所述的制造方法而得到的非热塑性聚酰亚胺层存在介电损耗角正切变低的倾向。因而,根据第一实施方式所述的多层聚酰亚胺薄膜的制造方法,能够降低多层聚酰亚胺薄膜的介电损耗角正切。

[0054] 另外,第一实施方式中,粘接层形成用溶液中包含的聚酰胺酸具有PMDA残基、BPDA残基、TPE-R残基和m-TB残基,因此,在最高温度为360℃以上的条件下进行酰亚胺化时,不会降低所得粘接层的粘接特性,能够良好地保持包含粘接层形成用溶液中的聚酰胺酸的膜的形状。因此,根据第一实施方式所述的多层聚酰亚胺薄膜的制造方法,能够确保与金属层的粘接特性。

[0055] 第一实施方式中,为了获得能够提高与金属层的粘接特性且进一步降低介电损耗角正切的多层聚酰亚胺薄膜,优选的是:非热塑性聚酰亚胺层形成用溶液中包含的聚酰胺酸具有PDA残基,且粘接层形成用溶液中包含的聚酰胺酸不具有PDA残基。

[0056] 以下,针对第一实施方式所述的制造方法所具备的各工序进行详述。

[0057] [涂布工序]

[0058] (非热塑性聚酰亚胺层形成用溶液)

[0059] 非热塑性聚酰亚胺层形成用溶液是用于形成作为多层聚酰亚胺薄膜的芯层的非热塑性聚酰亚胺层的溶液。非热塑性聚酰亚胺层形成用溶液包含聚酰胺酸、乙酸酐和叔胺。

[0060] 非热塑性聚酰亚胺层形成用溶液中包含的聚酰胺酸(以下有时记作“非热塑性聚酰胺酸”)具有选自BPDA残基和ODPA残基组成的组中的一种以上的酸二酐残基、以及选自PDA残基和TPE-R残基组成的组中的一种以上的二胺残基。非热塑性聚酰胺酸可以包含一种或两种以上的聚酰胺酸,优选由一种聚酰胺酸组成。

[0061] 非热塑性聚酰胺酸可以在具有选自BPDA残基和ODPA残基组成的组中的一种以上的酸二酐残基的基础上还具有其它酸二酐残基。作为用于形成其它酸二酐残基(除BPDA残基和ODPA残基之外的酸二酐残基)的酸二酐(单体),可列举出例如PMDA、2,3,6,7-萘四羧酸二酐、1,2,5,6-萘四羧酸二酐、2,2',3,3'-联苯四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐、2,2',3,3'-二苯甲酮四羧酸二酐、3,4'-氧双邻苯二甲酸酐、2,2-双(3,4-二羧基苯基)丙烷二酐、3,4,9,10-花四羧酸二酐、1,1-双(2,3-二羧基苯基)乙烷二酐、1,1-双(3,4-二羧基苯基)乙烷二酐、对亚苯基双(偏苯三甲酸单酯酸酐)、亚乙基双(偏苯三甲酸单酯酸酐)、双酚A双(偏苯三甲酸单酯酸酐)和它们的衍生物等。

[0062] 为了获得能够提高耐热性且进一步降低介电损耗角正切的多层聚酰亚胺薄膜,作为其它酸二酐残基,优选为PMDA残基。

[0063] 为了获得能够进一步降低介电损耗角正切的多层聚酰亚胺薄膜,相对于构成非热塑性聚酰胺酸的全部酸二酐残基,BPDA残基与ODPA残基的总含有率优选为50摩尔%以上,更优选为70摩尔%以上,进一步优选为80摩尔%以上,更进一步优选为90摩尔%以上,可以为100摩尔%。

[0064] 在使用PMDA残基作为其它酸二酐残基的情况下,为了获得能够提高耐热性且进一步降低介电损耗角正切的多层聚酰亚胺薄膜,相对于构成非热塑性聚酰胺酸的全部酸二酐残基,BPDA残基、ODPA残基和PMDA残基的总含有率优选为50摩尔%以上,更优选为70摩尔%以上,进一步优选为80摩尔%以上,更进一步优选为90摩尔%以上,特别优选为95摩尔%以上,可以为100摩尔%。

[0065] 为了获得能够进一步降低介电损耗角正切的多层聚酰亚胺薄膜,非热塑性聚酰胺酸优选具有BPDA残基和ODPA残基这两种酸二酐残基。为了获得能够提高耐热性且进一步降低介电损耗角正切的多层聚酰亚胺薄膜,非热塑性聚酰胺酸优选具有BPDA残基、ODPA残基和PMDA残基这三种酸二酐残基。

[0066] 为了获得能够进一步降低介电损耗角正切的多层聚酰亚胺薄膜,相对于构成非热塑性聚酰胺酸的全部酸二酐残基,BPDA残基的含有率优选为40摩尔%以上且80摩尔%以下,更优选为50摩尔%以上且70摩尔%以下。

[0067] 为了获得能够进一步降低介电损耗角正切的多层聚酰亚胺薄膜,相对于构成非热

塑性聚酰胺酸的全部酸二酐残基,ODPA残基的含有率优选为10摩尔%以上且50摩尔%以下,更优选为20摩尔%以上且40摩尔%以下。

[0068] 为了获得能够提高耐热性且进一步降低介电损耗角正切的多层聚酰亚胺薄膜,相对于构成非热塑性聚酰胺酸的全部酸二酐残基,PMDA残基的含有率优选为1摩尔%以上且10摩尔%以下,更优选为2摩尔%以上且8摩尔%以下。

[0069] 非热塑性聚酰胺酸在具有上述酸二酐残基的基础上,还具有选自PDA残基和TPE-R残基组成的组中的一种以上的二胺残基。

[0070] 非热塑性聚酰胺酸可以在具有选自PDA残基和TPE-R残基组成的组中的一种以上的二胺残基的基础上还具有其它二胺残基。作为用于形成其它二胺残基(除PDA残基和TPE-R残基之外的二胺残基)的二胺(单体),可列举出例如1,4-双(4-氨基苯氧基)苯、4,4'-二氨基二苯基丙烷、4,4'-二氨基二苯基甲烷、4,4'-二氨基二苯硫醚、3,3'-二氨基二苯基砜、4,4'-二氨基二苯基砜、3,3'-二氨基二苯基醚、3,4'-二氨基二苯基醚、1,5-二氨基萘、4,4'-二氨基二苯基二乙基硅烷、4,4'-二氨基二苯基硅烷、4,4'-二氨基二苯基乙基氧化膦、4,4'-二氨基二苯基N-甲基胺、4,4'-二氨基二苯基N-苯基胺、1,3-二氨基苯、1,2-二氨基苯和它们的衍生物等。

[0071] 为了获得能够进一步降低介电损耗角正切的多层聚酰亚胺薄膜,相对于构成非热塑性聚酰胺酸的全部二胺残基,PDA残基和TPE-R残基的总含有率优选为50摩尔%以上,更优选为70摩尔%以上,进一步优选为80摩尔%以上,更进一步优选为90摩尔%以上,特别优选为95摩尔%以上,可以为100摩尔%。

[0072] 为了获得能够进一步降低介电损耗角正切的多层聚酰亚胺薄膜,非热塑性聚酰胺酸优选具有PDA残基和TPE-R残基这两种二胺残基。

[0073] 为了获得能够进一步降低介电损耗角正切的多层聚酰亚胺薄膜,相对于构成非热塑性聚酰胺酸的全部二胺残基,PDA残基的含有率优选为60摩尔%以上且95摩尔%以下,更优选为70摩尔%以上且90摩尔%以下。

[0074] 为了获得能够进一步降低介电损耗角正切的多层聚酰亚胺薄膜,相对于构成非热塑性聚酰胺酸的全部二胺残基,TPE-R残基的含有率优选为5摩尔%以上且40摩尔%以下,更优选为10摩尔%以上且30摩尔%以下。

[0075] 作为非热塑性聚酰胺酸的制造方法(合成方法),可以使用所有公知方法和将它们组合而成的方法。作为非热塑性聚酰胺酸的制造方法(合成方法)的具体例,可列举出在有机溶剂中使二胺与四羧酸二酐发生反应的方法。反应时的二胺的物质的量与四羧酸二酐的物质的量优选实质相等。在使用二胺和四羧酸二酐来合成非热塑性聚酰胺酸的情况下,通过调整二胺的物质的量(在使用多种二胺的情况下是各二胺的物质的量)和四羧酸二酐的物质的量(在使用多种四羧酸二酐的情况下是各四羧酸二酐的物质的量),从而能够得到期望的聚酰胺酸(二胺与四羧酸二酐的聚合物)。非热塑性聚酰胺酸中的各残基的摩尔分数例如与用于合成非热塑性聚酰胺酸的各单体(二胺和四羧酸二酐)的摩尔分数相同。二胺与四羧酸二酐的反应、即非热塑性聚酰胺酸的合成反应的温度条件没有特别限定,例如为10℃以上且150℃以下的范围。非热塑性聚酰胺酸的合成反应的反应时间例如为10分钟以上且30小时以下的范围。在非热塑性聚酰胺酸的合成中,可以使用任何的单体添加方法。

[0076] 非热塑性聚酰亚胺层形成用溶液在包含非热塑性聚酰胺酸的基础上还包含作为

脱水闭环剂的乙酸酐和作为催化剂的叔胺。通过使非热塑性聚酰胺层形成用溶液包含乙酸酐和叔胺,从而促进酰亚胺化。作为叔胺,可列举出例如脂肪族叔胺、芳香族叔胺、杂环式叔胺等。为了容易地促进酰亚胺化,作为叔胺,优选为杂环式叔胺,更优选为选自在 β 位和/或 γ 位导入有烷基的吡啶化合物(更具体为 β -甲基吡啶、 γ -甲基吡啶、3,5-二甲基吡啶等)、吡啶和异喹啉组成的组中的一种以上。

[0077] 作为叔胺的添加量,相对于非热塑性聚酰胺酸的酰胺基,优选为0.5倍摩尔当量以上且5.0倍摩尔当量以下,更优选为0.7倍摩尔当量以上且2.5倍摩尔当量以下,进一步优选为0.8倍摩尔当量以上且2.0倍摩尔当量以下。另外,作为乙酸酐的添加量,相对于非热塑性聚酰胺酸的酰胺基,优选为0.5倍摩尔当量以上且10.0倍摩尔当量以下,更优选为0.7倍摩尔当量以上且5.0倍摩尔当量以下,进一步优选为0.8倍摩尔当量以上且3.0倍摩尔当量以下。需要说明的是,在本说明书中,“非热塑性聚酰胺酸的酰胺基”是指通过二胺与四羧酸二酐的聚合反应而生成的酰胺基。向后述聚酰胺酸溶液中添加叔胺和乙酸酐时,可以直接添加而不溶解于有机溶剂,也可以添加使其溶解于有机溶剂而得到的混合物。在直接添加而不溶解于有机溶剂的方法中,有时在叔胺和乙酸酐扩散之前剧烈地进行反应而生成凝胶。因而,优选向聚酰胺酸溶液中添加将叔胺和乙酸酐溶解于有机溶剂而得到的溶液(酰亚胺化促进剂)。

[0078] 非热塑性聚酰胺层形成用溶液例如是向包含非热塑性聚酰胺酸和有机溶剂的聚酰胺酸溶液中添加叔胺和乙酸酐而得到的。作为可用于聚酰胺酸溶液的有机溶剂,可列举出例如四甲基脲、N,N-二甲基乙基脲之类的脲系溶剂;二甲基亚砷之类的亚砷系溶剂;二苯基砷、四甲基砷之类的砷系溶剂;N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二甲基甲酰胺(以下有时记作“DMF”)、N,N-二乙基乙酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、六甲基磷三酰胺等酰胺系溶剂; γ -丁内酯等酯系溶剂;氯仿、二氯甲烷等卤代烷系溶剂;苯、甲苯等芳香族烃系溶剂;苯酚、甲酚等酚系溶剂;环戊酮等酮系溶剂;四氢呋喃、1,3-二氧戊环、1,4-二噁烷、二甲基醚、二乙基醚、二乙二醇二乙基醚、二乙二醇二甲基醚、对甲酚甲基醚等醚系溶剂。通常单独使用这些溶剂,但根据需要也可以适当组合使用两种以上。在通过上述聚合方法来获得非热塑性聚酰胺酸的情况下,可以将反应溶液(反应后的溶液)自身作为聚酰胺酸溶液。在该情况下,聚酰胺酸溶液中的有机溶剂是上述聚合方法中在反应中使用的有机溶剂。另外,也可以将从反应溶液中去除溶剂而得到的固体的非热塑性聚酰胺酸溶解于有机溶剂来制备聚酰胺酸溶液。

[0079] 可以向聚酰胺酸溶液中添加染料、表面活性剂、流平剂、增塑剂、有机硅、敏化剂等添加剂。另外,出于改善滑动性、导热性、导电性、耐电晕性、环刚度(loop stiffness)等薄膜的各种特性的目的,也可以向聚酰胺酸溶液中添加填料。作为填料,可以使用任意填料,作为优选例,可列举出由二氧化硅、氧化钛、氧化铝、氮化硅、氮化硼、磷酸氢钙、磷酸钙、云母等形成的填料。

[0080] 聚酰胺酸溶液中的非热塑性聚酰胺酸的浓度没有特别限定,相对于聚酰胺酸溶液总量,例如为5重量%以上且35重量%以下,优选为8重量%以上且30重量%以下。

[0081] (粘接层形成用溶液)

[0082] 粘接层形成用溶液是用于形成与金属层进行粘接的粘接层的溶液。粘接层形成用溶液包含聚酰胺酸。粘接层形成用溶液除了包含聚酰胺酸之外,还可以包含上述乙酸酐和

叔胺。在粘接层形成用溶液包含乙酸酐和叔胺的情况下,乙酸酐和叔胺的优选添加量的范围均与上述非热塑性聚酰亚胺层形成用溶液中的优选添加量的范围相同。需要说明的是,如果非热塑性聚酰亚胺层形成用溶液包含乙酸酐和叔胺,则即便粘接层形成用溶液不包含乙酸酐和叔胺,在酰亚胺化工序中,乙酸酐和叔胺也会从非热塑性聚酰亚胺层形成用溶液向粘接层形成用溶液扩散,因此,能够通过化学酰亚胺化法对粘接层形成用溶液中的聚酰胺酸进行酰亚胺化。

[0083] 粘接层形成用溶液中包含的聚酰胺酸(以下有时记作“粘接性聚酰胺酸”)具有PMDA残基、BPDA残基、TPE-R残基和m-TB残基。粘接性聚酰胺酸可以包含一种或两种以上的聚酰胺酸,优选由一种聚酰胺酸组成。

[0084] 粘接性聚酰胺酸可以在具有PMDA残基和BPDA残基的基础上还具有其它酸二酐残基。作为用于形成其它酸二酐残基(除PMDA残基和BPDA残基之外的酸二酐残基)的酸二酐(单体),可列举出例如与作为用于形成上述非热塑性聚酰胺酸的酸二酐而例示出的物质相同的酸二酐。

[0085] 为了获得进一步降低介电损耗角正切且粘接特性更优异的多层聚酰亚胺薄膜,相对于构成粘接性聚酰胺酸的全部酸二酐残基,PMDA残基和BPDA残基的总含有率优选为50摩尔%以上,更优选为70摩尔%以上,进一步优选为80摩尔%以上,更进一步优选为90摩尔%以上,特别优选为95摩尔%以上,可以为100摩尔%。

[0086] 为了获得进一步降低介电损耗角正切且粘接特性更优异的多层聚酰亚胺薄膜,相对于构成粘接性聚酰胺酸的全部酸二酐残基,PMDA残基的含有率优选为20摩尔%以上且80摩尔%以下,更优选为30摩尔%以上且70摩尔%以下。

[0087] 为了获得进一步降低介电损耗角正切且粘接特性更优异的多层聚酰亚胺薄膜,相对于构成粘接性聚酰胺酸的全部酸二酐残基,BPDA残基的含有率优选为20摩尔%以上且80摩尔%以下,更优选为30摩尔%以上且70摩尔%以下。

[0088] 粘接性聚酰胺酸在具有上述酸二酐残基的基础上,还具有作为二胺残基的TPE-R残基和m-TB残基。

[0089] 粘接性聚酰胺酸可以在具有TPE-R残基和m-TB残基的基础上还具有其它二胺残基。作为用于形成其它二胺残基(除TPE-R残基和m-TB残基之外的二胺残基)的二胺(单体),可列举出例如与作为用于形成上述非热塑性聚酰胺酸的二胺而例示出的物质相同的二胺。

[0090] 为了获得进一步降低介电损耗角正切且粘接特性更优异的多层聚酰亚胺薄膜,相对于构成粘接性聚酰胺酸的全部二胺残基,TPE-R残基和m-TB残基的总含有率优选为50摩尔%以上,更优选为70摩尔%以上,进一步优选为80摩尔%以上,更进一步优选为90摩尔%以上,特别优选为95摩尔%以上,可以为100摩尔%。

[0091] 为了获得进一步降低介电损耗角正切且粘接特性更优异的多层聚酰亚胺薄膜,相对于构成粘接性聚酰胺酸的全部二胺残基,TPE-R残基的含有率优选为50摩尔%以上且95摩尔%以下,更优选为60摩尔%以上且95摩尔%以下。

[0092] 为了获得进一步降低介电损耗角正切且粘接特性更优异的多层聚酰亚胺薄膜,相对于构成粘接性聚酰胺酸的全部二胺残基,m-TB残基的含有率优选为5摩尔%以上且50摩尔%以下,更优选为5摩尔%以上且40摩尔%以下。

[0093] 可以向粘接层形成用溶液中添加染料、表面活性剂、流平剂、增塑剂、有机硅、敏化

剂等添加剂。另外,出于改善滑动性、导热性、导电性、耐电晕性、环刚度等薄膜的各种特性的目的,也可以向粘接层形成用溶液中添加填料。作为填料,可以使用任意填料,作为优选例,可列举出由二氧化硅、氧化钛、氧化铝、氮化硅、氮化硼、磷酸氢钙、磷酸钙、云母等形成的填料。

[0094] 关于获得粘接层形成用溶液(聚酰胺酸溶液)的方法,除了合成粘接性聚酰胺酸来代替非热塑性聚酰胺酸(使用用于合成粘接性聚酰胺酸的单体)之外,与获得上述非热塑性聚酰亚胺层形成用溶液的方法相同。

[0095] 粘接层形成用溶液(聚酰胺酸溶液)中的粘接性聚酰胺酸的浓度没有特别限定,相对于粘接层形成用溶液总量,例如为5重量%以上且35重量%以下,优选为8重量%以上且30重量%以下。

[0096] 为了获得进一步降低介电损耗角正切且粘接特性更优异的多层聚酰亚胺薄膜,第一实施方式所述的多层聚酰亚胺薄膜的制造方法优选满足下述条件1,更优选满足下述条件1和2,进一步优选满足下述条件1、2和3。

[0097] 条件1:粘接性聚酰胺酸仅具有PMDA残基和BPDA残基作为酸二酐残基,且仅具有TPE-R残基和m-TB残基作为二胺残基。

[0098] 条件2:非热塑性聚酰胺酸仅具有BPDA残基、ODPA残基和PMDA残基作为酸二酐残基,且仅具有TPE-R残基和PDA残基作为二胺残基。

[0099] 条件3:粘接性聚酰胺酸中,PMDA残基的物质的量除以BPDA残基的物质的量而得到的值为0.8以上且1.2以下,并且,TPE-R残基的物质的量除以m-TB残基的物质的量而得到的值为2.0以上且2.5以下。

[0100] 若满足上述条件1和2,则非热塑性聚酰亚胺层中包含的聚酰亚胺和粘接层中包含的聚酰亚胺这两者具有TPE-R残基、PMDA残基和BPDA残基,因此,能够得到非热塑性聚酰亚胺层与粘接层的密合性优异的多层聚酰亚胺薄膜。

[0101] (涂布方法)

[0102] 涂布工序中的涂布方法只要是通过共挤出-流延涂布法将非热塑性聚酰亚胺层形成用溶液和粘接层形成用溶液涂布在支承体上的方法,就没有特别限定。例如通过使用公知的挤出成形机,将非热塑性聚酰亚胺层形成用溶液和粘接层形成用溶液从挤出成形用模具的唇开口部挤出成2层以上的薄膜状,从而能够在支承体上形成具有2层以上的层构成的涂布膜。

[0103] 作为共挤出-流延涂布法中使用的支承体,可适合地使用玻璃板、铝箔、不锈钢制的环形带、不锈钢制的圆筒等。

[0104] [凝胶薄膜形成工序]

[0105] 在凝胶薄膜形成工序中,使涂布工序中得到的涂布膜干燥而形成具有自支承性的凝胶薄膜。涂布膜的干燥可以在例如支承体上进行。使涂布膜干燥时的干燥温度例如为50℃以上且200℃以下。另外,使涂布膜干燥时的干燥时间例如为1分钟以上且100分钟以下。需要说明的是,可以如将涂布膜在50℃的温度下加热10分钟后,再在100℃的温度下加热10分钟等那样地设置多阶段的干燥工序。

[0106] [酰亚胺化工序]

[0107] 在酰亚胺化工序中,将凝胶薄膜形成工序中得到的凝胶薄膜在最高温度为360℃

以上的条件下加热,使非热塑性聚酰亚胺层形成用溶液中的聚酰胺酸和粘接层形成用溶液中的聚酰胺酸发生酰亚胺化。通过该工序,能够得到非热塑性聚酰亚胺层与粘接层的层叠体、即多层聚酰亚胺薄膜。为了进一步降低介电损耗角正切,酰亚胺化工序中的最高温度优选为380℃以上。作为酰亚胺化工序中的最高温度的上限,例如为500℃,优选为450℃。为了获得进一步降低介电损耗角正切且粘接特性更优异的多层聚酰亚胺薄膜,最高温度下的凝胶薄膜的加热时间优选为10秒以上且300秒以下,更优选为20秒以上且200秒以下,进一步优选为30秒以上且150秒以下,可以为60秒以上且100秒以下。另外,可以在任意温度下保持任意时间直至到达最高温度为止。

[0108] 酰亚胺化工序可以在空气下、减压下或氮气等非活性气体中进行。另外,在酰亚胺化工序中,为了避免薄膜固化时的收缩,优选的是:将凝胶薄膜从支承体上剥离,在将凝胶薄膜的端部固定的状态下进行加热。另外,在酰亚胺化工序中,可以边将凝胶薄膜沿着搬运方向或者与搬运方向正交的方向进行拉伸边加热。

[0109] [通过第一实施方式所述的制造方法而得到的多层聚酰亚胺薄膜]

[0110] 接着,针对通过第一实施方式所述的制造方法而得到的多层聚酰亚胺薄膜,边参照附图边进行说明。

[0111] 图1是表示通过第一实施方式所述的制造方法而得到的多层聚酰亚胺薄膜的一例的剖视图。如图1所示那样,多层聚酰亚胺薄膜10具有非热塑性聚酰亚胺层11和配置在非热塑性聚酰亚胺层11的至少单面(一个主面)的粘接层12。

[0112] 需要说明的是,在图1所示的多层聚酰亚胺薄膜10中,仅在非热塑性聚酰亚胺层11的单面设置有粘接层12,但也可以像后述实施例中制作的多层聚酰亚胺薄膜那样地在非热塑性聚酰亚胺层11的两面(两个主面)设置有粘接层12。在非热塑性聚酰亚胺层11的两面设置有粘接层12的情况下,两个粘接层12可以包含同种的聚酰亚胺,也可以包含种类互不相同的聚酰亚胺。另外,两个粘接层12的厚度可以相同也可以不同。另外,在本发明中,非热塑性聚酰亚胺层11和粘接层12这两者可以设置有2层以上。在以下的说明中,“多层聚酰亚胺薄膜10”包括:仅在非热塑性聚酰亚胺层11的单面设置有粘接层12的薄膜、在非热塑性聚酰亚胺层11的两面设置有粘接层12的薄膜、以及非热塑性聚酰亚胺层11和粘接层12这两者设置有2层以上的薄膜。

[0113] 多层聚酰亚胺薄膜10的厚度(各层的总厚度)例如为6μm以上且60μm以下。多层聚酰亚胺薄膜10的厚度越薄,则所得FPC越容易轻量化,且所得FPC的折弯性越会提高。为了确保机械强度且容易实现FPC的轻量化,并且提高FPC的折弯性,多层聚酰亚胺薄膜10的厚度优选为7μm以上且60μm以下,更优选为10μm以上且60μm以下。多层聚酰亚胺薄膜10的厚度可使用激光全息测量仪进行测定。

[0114] 为了确保与金属箔的密合性且容易实现FPC的薄型化,粘接层12的厚度(在设置有2层以上的粘接层12的情况下,是各个粘接层12的厚度)优选为1μm以上且15μm以下。另外,为了容易进行多层聚酰亚胺薄膜10的线膨胀系数的调整,非热塑性聚酰亚胺层11与粘接层12的厚度比率(非热塑性聚酰亚胺层11的厚度/粘接层12的厚度)优选为55/45以上且95/5以下。在非热塑性聚酰亚胺层11和粘接层12分别设置有多层的情况下,上述厚度比率是各自的总厚度的比率。即便粘接层12的层数变多,也优选粘接层12的总厚度不超过非热塑性聚酰亚胺层11的总厚度。

[0115] 为了抑制多层聚酰亚胺薄膜10的翘曲,优选在非热塑性聚酰亚胺层11的两面设置有粘接层12,更优选在非热塑性聚酰亚胺层11的两面设置有包含同种聚酰亚胺的粘接层12。在非热塑性聚酰亚胺层11的两面设置有粘接层12的情况下,为了抑制多层聚酰亚胺薄膜10的翘曲,两个粘接层12的厚度优选相同。需要说明的是,即便两个粘接层12的厚度互不相同,在以较厚的粘接层12的厚度为基准时,如果另一个粘接层12的厚度为40%以上且小于100%的范围,则也能够抑制多层聚酰亚胺薄膜10的翘曲。

[0116] 为了获得能够进一步降低介电损耗角正切的多层聚酰亚胺薄膜10,非热塑性聚酰亚胺层11的介电损耗角正切优选为0.0030以下。非热塑性聚酰亚胺层11的介电损耗角正切可通过例如变更构成非热塑性聚酰胺酸的各残基的含有率和酰亚胺化工序中的最高温度之中的至少一者来调整。通过将非热塑性聚酰亚胺层11的介电损耗角正切调整至0.0030以下,从而例如能够将多层聚酰亚胺薄膜10的介电损耗角正切设为0.0040以下。非热塑性聚酰亚胺层11的介电损耗角正切的下限值没有特别限定,例如为0.0001。

[0117] 为了获得能够确保粘接特性且进一步降低介电损耗角正切的多层聚酰亚胺薄膜10,优选粘接层12在温度为100℃以上且420℃以下的范围内不具有熔融峰或者熔融峰的熔融热为1.0J/g以下。以下,有时将温度为100℃以上且420℃以下的范围内的熔融峰简称为“熔融峰”。熔融峰的熔融热的测定方法是与后述实施例相同的方法或基于其的方法。在粘接层12不具有熔融峰或者熔融峰的熔融热为1.0J/g以下的情况下,能够在酰亚胺化工序中良好地保持包含粘接层形成用溶液中的聚酰胺酸的膜的形状。因此,通过酰亚胺化工序中的最高温度为360℃以上的加热,能够进行多层聚酰亚胺薄膜10的低介电损耗角正切化且维持适合与金属层粘接的粘接层12的形状。若通过化学酰亚胺化法来进行酰亚胺化,则存在粘接层12的熔融峰的熔融热变低的倾向。另外,粘接层12的熔融峰的熔融热可通过例如变更构成粘接性聚酰胺酸的各残基的含有率和酰亚胺化工序中的最高温度之中的至少一者来调整。

[0118] 为了获得能够确保粘接特性且进一步降低介电损耗角正切的多层聚酰亚胺薄膜10,粘接层12优选不具有熔融峰。

[0119] 粘接层12优选温度400℃下的储能模量为20.0MPa以上,且温度400℃下的损耗模量为4.0MPa以上。若上述储能模量和上述损耗模量为上述范围,则能够制成还可耐受高温下的加热的粘接层12。优选的是:上述储能模量为30.0MPa以上,上述损耗模量为5.0MPa以上。

[0120] 为了获得粘接特性优异的多层聚酰亚胺薄膜10,粘接层12的温度360℃下的储能模量优选为1.0GPa以下,更优选为0.1GPa以下。在使用多层聚酰亚胺薄膜10来制作覆金属箔层压板时,若粘接层12的温度360℃下的储能模量为1.0GPa以下,则能够制成在将粘接层12与金属箔进行贴合时的优选层压温度(360℃以上)下的密合性优异的粘接层12。

[0121] 粘接层12的储能模量和损耗模量的测定方法是与后述实施例相同的方法或基于其的方法。

[0122] 作为粘接层12与金属层的密合性的相关指标,可列举出后述实施例中记载的密合强度。为了获得粘接特性优异的多层聚酰亚胺薄膜10,后述实施例中记载的密合强度优选为10N/cm以上。

[0123] 非热塑性聚酰亚胺层11可以包含除非热塑性聚酰亚胺之外的成分(添加剂)。作为

添加剂,可以使用例如染料、表面活性剂、流平剂、增塑剂、有机硅、填料、敏化剂等。非热塑性聚酰亚胺层11中的非热塑性聚酰亚胺的含有率相对于非热塑性聚酰亚胺层11的总量例如为70重量%以上,优选为80重量%以上,更优选为90重量%以上,可以为100重量%。

[0124] 粘接层12可以包含除聚酰亚胺之外的成分(添加剂)。作为添加剂,可以使用例如染料、表面活性剂、流平剂、增塑剂、有机硅、填料、敏化剂等。粘接层12中的聚酰亚胺的含有率相对于粘接层12的总量例如为70重量%以上,优选为80重量%以上,更优选为90重量%以上,可以为100重量%。

[0125] 需要说明的是,在非热塑性聚酰亚胺层11和粘接层12中用作催化剂的叔胺例如分别以1质量ppm以上且1000质量ppm以下的含有率被包含。

[0126] <第二实施方式:多层聚酰亚胺薄膜>

[0127] 接着,针对本发明的第二实施方式所述的多层聚酰亚胺薄膜进行说明。第二实施方式所述的多层聚酰亚胺薄膜具有非热塑性聚酰亚胺层和配置在非热塑性聚酰亚胺层的至少单面的粘接层,所述粘接层包含聚酰亚胺。非热塑性聚酰亚胺层在频率10GHz、温度23℃、相对湿度50%下的介电损耗角正切为0.0030以下。粘接层在温度为100℃以上且420℃以下的范围内不具有熔融峰或者熔融峰的熔融热为1.0J/g以下。粘接层中包含的聚酰亚胺具有选自由PMDA残基和BPDA残基组成的组中的一种以上的四羧酸二酐残基、以及选自由TPE-R残基和m-TB残基组成的组中的一种以上的二胺残基。第二实施方式所述的多层聚酰亚胺薄膜通过具备上述构成,从而在能够确保与金属层的粘接特性且降低介电损耗角正切的基础上生产率也优异。

[0128] 第二实施方式所述的多层聚酰亚胺薄膜可通过上述第一实施方式所述的多层聚酰亚胺薄膜的制造方法进行制造。因而,在以下的说明中,针对与第一实施方式重复的内容,有时省略其说明。以下,以与第一实施方式不同的点为中心进行说明。

[0129] 第二实施方式所述的多层聚酰亚胺薄膜中,非热塑性聚酰亚胺层只要介电损耗角正切为0.0030以下就没有特别限定。其中,在第二实施方式中,为了将介电损耗角正切容易地调整至0.0030以下,非热塑性聚酰亚胺层中包含的非热塑性聚酰亚胺优选具有选自由BPDA残基和ODPA残基组成的组中的一种以上的四羧酸二酐残基、以及选自由PDA残基和TPE-R残基组成的组中的一种以上的二胺残基。

[0130] 另外,第二实施方式所述的多层聚酰亚胺薄膜中,粘接层只要满足以下的条件A和条件B,就没有特别限定。

[0131] 条件A:在温度为100℃以上且420℃以下的范围内不具有熔融峰,或者熔融峰的熔融热为1.0J/g以下。

[0132] 条件B:粘接层中包含的聚酰亚胺具有选自由PMDA残基和BPDA残基组成的组中的一种以上的四羧酸二酐残基、以及选自由TPE-R残基和m-TB残基组成的组中的一种以上的二胺残基。

[0133] 其中,在第二实施方式中,为了容易地获得满足上述条件A的粘接层,粘接层优选具有PMDA残基、BPDA残基、TPE-R残基和m-TB残基。

[0134] 另外,在第二实施方式中,为了容易将非热塑性聚酰亚胺层的介电损耗角正切调整至0.0030以下,且容易获得满足上述条件A的粘接层,优选的是:非热塑性聚酰亚胺层中包含的非热塑性聚酰亚胺具有PDA残基,且粘接层中包含的聚酰亚胺不具有PDA残基。

[0135] 在第二实施方式中,关于上述列举出的各残基的优选含有率和除上述列举出的残基之外的任意残基的种类,分别与第一实施方式中的聚酰胺酸的各残基的优选含有率和聚酰胺酸的任意残基的种类相同。

[0136] 关于第二实施方式的其它方面,与在上述[通过第一实施方式所述的制造方法而得到的多层聚酰亚胺薄膜]一项中说明的内容相同。

[0137] <第三实施方式:覆金属箔层压板>

[0138] 接着,针对本发明的第三实施方式所述的覆金属箔层压板,边参照附图边进行说明。第三实施方式所述的覆金属箔层压板具有第二实施方式所述的多层聚酰亚胺薄膜、以及配置在该多层聚酰亚胺薄膜的至少一个粘接层的主面的金属层。第三实施方式所述的覆金属箔层压板可以使用上述第二实施方式所述的多层聚酰亚胺薄膜作为材料来制造。因而,在以下的说明中,针对与第一实施方式和第二实施方式重复的内容,有时省略其说明。

[0139] 图2是表示第三实施方式所述的覆金属箔层压板的一例的剖视图。如图2所示那样,覆金属箔层压板20具有多层聚酰亚胺薄膜10、以及配置在多层聚酰亚胺薄膜10的粘接层12的主面12a的金属层13(金属箔)。

[0140] [第三实施方式所述的覆金属箔层压板的制造方法]

[0141] 在使用多层聚酰亚胺薄膜10来制造覆金属箔层压板20时,在多层聚酰亚胺薄膜10的至少单面(例如在图2的情况下,是粘接层12的与非热塑性聚酰亚胺层11侧相反一侧的主面12a)贴合成为金属层13的金属箔。由此得到图2所示的覆金属箔层压板20。作为在粘接层12的主面12a贴合金属箔的方法,没有特别限定,可以采用各种公知方法。例如,可以采用具有一对以上的金属辊的热辊层压装置或者基于双带加压(DBP)的连续处理方法。实施热辊层压的手段的具体构成没有特别限定,为了使所得覆金属箔层压板20的外观良好,优选在加压面与金属箔之间配置保护材料。

[0142] 在非热塑性聚酰亚胺层11的两面设置有粘接层12的情况下,通过在多层聚酰亚胺薄膜10的两面(两个主面)贴合金属箔,从而得到两面覆金属箔层压板(未图示)。

[0143] 成为金属层13的金属箔没有特别限定,可以使用所有金属箔。可适合地使用例如以铜、不锈钢、镍、铝和这些金属的合金等作为材料的金属箔。另外,在一般的覆金属箔层压板中常用压延铜箔、电解铜箔等铜箔,但在第三实施方式中,也优选使用铜箔。

[0144] 另外,金属箔可以使用根据目的而实施表面处理等,从而调整了表面粗糙度等的金属箔。进而,可以在金属箔的表面形成有防锈层、耐热层、粘接层等。关于金属箔的厚度没有特别限定,只要是根据其用途而能够发挥出充分功能的厚度即可。为了抑制与多层聚酰亚胺薄膜10贴合时的褶皱的发生且容易实现FPC的薄型化,金属箔的厚度优选为5 μ m以上且50 μ m以下。

[0145] 实施例

[0146] 以下,通过实施例来具体说明本发明,但本发明不仅仅限定于这些实施例。

[0147] <物性的测定方法和评价方法>

[0148] [制膜性]

[0149] 向聚酰胺酸溶液(详细而言,为后述聚酰胺酸溶液P4~P13中的任一者)中添加包含乙酸酐/异喹啉/DMF(重量比:乙酸酐/异喹啉/DMF=3.0/1.2/4.4)的酰亚胺化促进剂,得到粘接层形成用溶液。酰亚胺化促进剂的添加量相对于聚酰胺酸溶液100重量份为50重量

份。将所得粘接层形成用溶液边用混合器进行搅拌,边从制膜装置的T模具中挤出,流延涂布在不锈钢制的环形带上,形成涂布膜。使所得涂布膜在130°C的温度下干燥100秒钟后,将所得凝胶薄膜从环形带上剥离,并固定于拉幅机的夹具。接着,将凝胶薄膜在温度250°C下加热17秒钟后,在温度300°C下加热137秒钟,使凝胶薄膜中的聚酰胺酸发生酰亚胺化。在该酰亚胺化工序中,将能够得到由厚度17 μ m的粘接层形成的单层薄膜的情况记作“能够制膜”,将发生褶皱、破裂等问题而无法薄膜化的情况记作“无法制膜”。

[0150] [粘接层的熔融温度和熔融热]

[0151] 使用从后述实施例和比较例中得到的多层聚酰亚胺薄膜的粘接层中采取的测定用试样(质量:8mg),利用差示扫描量热计(Seiko Instruments Inc.制的“DSC220”),测定熔融温度和熔融热。详细而言,将测定用试样投入至铝皿(铝制的容器)中,将该铝皿置于上述差示扫描量热计的测定部。另外,使用空的铝皿作为参比。并且,使气氛温度以10°C/分钟的升温速度从0°C升温至450°C后,以40°C/分钟的降温速度从450°C降温至0°C。接着,再次以10°C/分钟的升温速度从0°C升温至450°C。并且,将第二次升温时的吸热谱图的峰的温度作为熔融温度。另外,根据上述吸热谱图的峰的面积来求出熔融热(单位:J/g)。需要说明的是,在上述吸热谱图的温度为100°C以上且420°C以下的范围内不存在熔融峰的情况下,换言之,作为测定对象的粘接层在温度为100°C以上且420°C以下的范围内不具有熔融峰时,将熔融热记为0J/g。

[0152] [粘接层的储能模量(E')和损耗模量(E'')]

[0153] 将通过与上述[制膜性]的评价中得到的单层薄膜相同的步骤而得到的单层薄膜用作测定用试样,利用动态粘弹性测定装置(日立高新科技公司制的“DM6100”),测定E'和E''。详细而言,在空气气氛下,利用上述动态粘弹性测定装置来测定试样的动态粘弹性,制作相对于测定温度标绘E'和E''而得到的图,从该图中读取温度360°C和400°C下的E'以及温度400°C下的E''。以下示出测定条件。

[0154] 试样的宽度:9mm

[0155] 试样保持工具(夹具)的间隔:20mm

[0156] 测定温度范围:0°C~440°C

[0157] 升温速度:3°C/分钟

[0158] 形变振幅:10 μ m

[0159] 测定频率:5Hz

[0160] 最小张力/压缩力:100mN

[0161] 张力/压缩增益:1.5

[0162] 力振幅初始值:100mN

[0163] [叔胺的含有率]

[0164] 使用从后述实施例和比较例中得到的多层聚酰亚胺薄膜的各层(详细而言,为粘接层和非热塑性聚酰亚胺层)中采取的测定用试样(质量:0.5mg),利用热分解气相色谱/质谱分析装置(Agilent Technologies公司制的“Py-GC/MS”),在加热温度为350°C的条件下测定各层的叔胺的含有率。

[0165] [介电损耗角正切]

[0166] 将通过与上述[制膜性]的评价中得到的单层薄膜相同的步骤而得到的单层薄膜

(粘接层)、非热塑性聚酰亚胺层、以及后述实施例和比较例中得到的多层聚酰亚胺薄膜(全部层)分别用作测定用试样,利用网络分析仪(Keysight Technologies公司制的“N5224B”)和空腔谐振器摄动法介电常数测定装置(EM LABO公司制的“CP531”)来测定介电损耗角正切。详细而言,将试样在温度为23℃且相对湿度为50%的气氛下放置24小时后,使用上述网络分析仪和上述空腔谐振器摄动法介电常数测定装置,在温度23℃、相对湿度50%、测定频率10GHz的条件下测定介电损耗角正切。在多层聚酰亚胺薄膜(全部层)的介电损耗角正切为0.0040以下的情况下,评价为“能够降低介电损耗角正切”。另一方面,在多层聚酰亚胺薄膜(全部层)的介电损耗角正切超过0.0040的情况下,评价为“无法降低介电损耗角正切”。需要说明的是,关于非热塑性聚酰亚胺层,使用由将后述实施例和比较例中得到的多层聚酰亚胺薄膜的两面的粘接层分别用砂纸(#600)磨去而得到的非热塑性聚酰亚胺层形成的单层薄膜作为测定用试样。

[0167] [密合性]

[0168] 在多层聚酰亚胺薄膜(后述实施例和比较例中得到的多层聚酰亚胺薄膜中的任一者)的两面配置厚度12 μ m的电解铜箔(福田金属箔粉工业公司制的“CF-T49A-HD2”),进而在各个电解铜箔的外表面配置保护薄膜(KANEKA公司制的“Apical(注册商标)125NPI”、厚度:125 μ m),在该状态下,使用热辊层压机,在层压温度为360℃、层压压力为314N/cm(32kgf/cm)、层压速度为1.0m/分钟的条件下进行层压,得到柔性覆铜箔层压板。针对所得柔性覆铜箔层压板,按照JIS C6471-1995的“6.5剥离强度”进行分析。具体而言,将各柔性覆铜箔层压板的一个电解铜箔在剥离角度为90°、拉伸速度为100mm/分钟、测定宽度为1mm的条件下剥离,将其载荷(单位:N/cm)作为密合强度。在密合强度为10N/cm以上的情况下,评价为“密合性优异”。另一方面,在密合强度小于10N/cm的情况下,评价为“密合性不优异”。

[0169] [填埋性]

[0170] 通过蚀刻处理,将通过与上述[密合性]的评价中得到的柔性覆铜箔层压板相同的步骤而得到的柔性覆铜箔层压板的铜箔完全去除。接着,使用光学显微镜,在倍率为20倍的条件下观察所露出的多层聚酰亚胺薄膜的表面。并且,在多层聚酰亚胺薄膜的表面均匀转印有铜箔的粗糙面的情况下,评价为“A(填埋性优异)”。另一方面,在多层聚酰亚胺薄膜的表面未均匀转印有铜箔的粗糙面的情况下,评价为“B(填埋性不优异)”。

[0171] 在上述密合强度为10N/cm以上且上述填埋性的评价为A的情况下,评价为“能够确保与金属层的粘接特性”。另一方面,在上述密合强度小于10N/cm或者上述填埋性的评价为B的情况下,评价为“无法确保与金属层的粘接特性”。

[0172] <聚酰胺酸溶液的制备>

[0173] 以下,针对聚酰胺酸溶液P1~P13的制备方法进行说明。需要说明的是,聚酰胺酸溶液P1~P13的制备均在温度20℃的氮气气氛下进行。

[0174] [聚酰胺酸溶液P1的制备]

[0175] 向反应槽中投入1477.48kg的DMF、27.28kg的TPE-R和57.24kg的PDA后,进一步投入109.93kg的BPDA,对反应槽内容物进行搅拌。在通过目视确认BPDA已经溶解后,边搅拌反应槽内容物边向反应槽中投入71.48kg的ODPA,将反应槽内容物搅拌30分钟。接着,边搅拌反应槽内容物,边将预先制备的PMDA溶液(溶剂:DMF、PMDA的溶解量:4.08kg、PMDA的浓度:7.2重量%)以反应槽内容物的粘度不会急剧上升的添加速度向反应槽中持续添加规定时

间。并且,在反应槽内容物的温度23℃下的粘度达到2000泊的时刻停止PMDA溶液的添加和反应槽内容物的搅拌,得到聚酰胺酸溶液P1。

[0176] 针对由所得聚酰胺酸溶液P1中的聚酰胺酸得到的聚酰亚胺,利用以下所示的方法确认其为非热塑性。首先,向100重量份的聚酰胺酸溶液P1中添加包含乙酸酐/异喹啉/DMF(重量比:乙酸酐/异喹啉/DMF=101/51/48)的酰亚胺化促进剂40重量份,制备非热塑性聚酰亚胺层形成用溶液。接着,将所得非热塑性聚酰亚胺层形成用溶液边用混合器进行搅拌,边从制膜装置的T模具中挤出,流延涂布在不锈钢制的环形带上,形成涂布膜。使所得涂布膜在100℃的温度下干燥380秒钟后,将所得凝胶薄膜从环形带上剥离并固定于拉幅机夹具。接着,将凝胶薄膜在300℃的温度下加热110秒钟后,在380℃的温度下加热97秒钟,使凝胶薄膜中的聚酰胺酸发生酰亚胺化,得到厚度34μm的聚酰亚胺薄膜。将所得聚酰亚胺薄膜固定于金属制的固定框架,在加热温度为380℃的条件下加热2分钟,结果保持了聚酰亚胺薄膜的形状(薄膜形状)。因而,由聚酰胺酸溶液P1中的聚酰胺酸得到的聚酰亚胺为非热塑性聚酰亚胺。需要说明的是,针对以下示出制备方法的聚酰胺酸溶液P2和P3,也将通过与使用上述聚酰胺酸溶液P1来形成薄膜的方法相同的方法而得到的聚酰亚胺薄膜固定于金属制的固定框架,在加热温度为380℃的条件下加热2分钟,结果保持了聚酰亚胺薄膜的形状(薄膜形状)。因而,由聚酰胺酸溶液P2和P3中的聚酰胺酸得到的聚酰亚胺均为非热塑性聚酰亚胺。

[0177] [聚酰胺酸溶液P2的制备]

[0178] 向反应槽中投入1404.80kg的DMF、27.87kg的TPE-R和58.48kg的PDA后,进一步投入112.31kg的BPDA,对反应槽内容物进行搅拌。在通过目视确认BPDA已经溶解后,边搅拌反应槽内容物边向反应槽中投入65.13kg的ODPA,将反应槽内容物搅拌30分钟。接着,边搅拌反应槽内容物,边将预先制备的PMDA溶液(溶剂:DMF、PMDA的溶解量:9.71kg、PMDA的浓度:7.2重量%)以反应槽内容物的粘度不会急剧上升的添加速度向反应槽中持续添加规定时间。并且在反应槽内容物的温度23℃下的粘度达到2000泊的时刻,停止PMDA溶液的添加和反应槽内容物的搅拌,得到聚酰胺酸溶液P2。

[0179] [聚酰胺酸溶液P3的制备]

[0180] 向反应槽中投入1480.09kg的DMF、23.70kg的4,4'-二氨基二苯基醚(以下有时记作“ODA”)和72.89kg的2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷(以下有时记作“BAPP”)后,对反应槽内容物进行搅拌。在通过目视确认上述各单体已经溶解后,边搅拌反应槽内容物边向反应槽中投入38.14kg的3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐(以下有时记作“BTDA”)和32.27kg的PMDA,将反应槽内容物搅拌30分钟。接着,边搅拌反应槽内容物边向反应槽中投入32.00kg的PDA后,投入67.13kg的PMDA,将反应槽内容物搅拌30分钟。接着,边搅拌反应槽内容物,边将预先制备的PMDA溶液(溶剂:DMF、PMDA的溶解量:3.87kg、PMDA的浓度:7.2重量%)以反应槽内容物的粘度不会急剧上升的添加速度向反应槽中持续添加规定时间。并且,在反应槽内容物的温度23℃下的粘度达到2000泊的时刻,停止PMDA溶液的添加和反应槽内容物的搅拌,得到聚酰胺酸溶液P3。

[0181] [聚酰胺酸溶液P4的制备]

[0182] 向反应槽中投入1507.46kg的DMF、98.25kg的TPE-R和70.71kg的BPDA后,将反应槽内容物搅拌30分钟。接着,边搅拌反应槽内容物边向反应槽中投入15.73kg的PMDA后,将反

应槽内容物搅拌30分钟。接着,边搅拌反应槽内容物边向反应槽中投入30.61kg的m-TB和33.55kg的PMDA后,将反应槽内容物搅拌30分钟。接着,边搅拌反应槽内容物,边将预先制备的PMDA溶液(溶剂:DMF、PMDA的溶解量:3.15kg、PMDA的浓度:7.2重量%)以反应槽内容物的粘度不会急剧上升的添加速度向反应槽中持续添加规定时间。并且,在反应槽内容物的温度23℃下的粘度达到1000泊的时刻,停止PMDA溶液的添加和反应槽内容物的搅拌,得到聚酰胺酸溶液P4。

[0183] [聚酰胺酸溶液P5的制备]

[0184] 向反应槽中投入1508.32kg的DMF、96.16kg的TPE-R和89.97kg的BPDA后,将反应槽内容物搅拌30分钟。接着,边搅拌反应槽内容物边向反应槽中投入29.96kg的m-TB和32.84kg的PMDA后,将反应槽内容物搅拌30分钟。接着,边搅拌反应槽内容物,边将预先制备的PMDA溶液(溶剂:DMF、PMDA的溶解量:3.08kg、PMDA的浓度:7.2重量%)以反应槽内容物的粘度不会急剧上升的添加速度向反应槽中持续添加规定时间。并且,在反应槽内容物的温度23℃下的粘度达到1000泊的时刻,停止PMDA溶液的添加和反应槽内容物的搅拌,得到聚酰胺酸溶液P5。

[0185] [聚酰胺酸溶液P6的制备]

[0186] 向反应槽中投入1506.86kg的DMF、99.70kg的TPE-R和57.40kg的BPDA后,将反应槽内容物搅拌30分钟。接着,边搅拌反应槽内容物边向反应槽中投入26.60kg的PMDA后,将反应槽内容物搅拌30分钟。接着,边搅拌反应槽内容物边向反应槽中投入31.06kg的m-TB和34.04kg的PMDA后,将反应槽内容物搅拌30分钟。接着,边搅拌反应槽内容物,边将预先制备的PMDA溶液(溶剂:DMF、PMDA的溶解量:3.19kg、PMDA的浓度:7.2重量%)以反应槽内容物的粘度不会急剧上升的添加速度向反应槽中持续添加规定时间。并且,在反应槽内容物的温度23℃下的粘度达到1000泊的时刻,停止PMDA溶液的添加和反应槽内容物的搅拌,得到聚酰胺酸溶液P6。

[0187] [聚酰胺酸溶液P7的制备]

[0188] 向反应槽中投入1541.34kg的DMF、91.60kg的TPE-R和131.86kg的BPDA后,将反应槽内容物搅拌30分钟。接着,边搅拌反应槽内容物边向反应槽中投入25.69kg的m-TB后,将反应槽内容物搅拌30分钟。接着,边搅拌反应槽内容物,边将预先制备的m-TB溶液(溶剂:DMF、m-TB的溶解量:2.85kg、m-TB的浓度:30重量%)以反应槽内容物的粘度不会急剧上升的添加速度向反应槽中持续添加规定时间。并且,在反应槽内容物的温度23℃下的粘度达到1000泊的时刻,停止m-TB溶液的添加和反应槽内容物的搅拌,得到聚酰胺酸溶液P7。

[0189] [聚酰胺酸溶液P8的制备]

[0190] 向反应槽中投入1541.39kg的DMF、97.45kg的TPE-R和130.93kg的BPDA后,将反应槽内容物搅拌30分钟。接着,边搅拌反应槽内容物边向反应槽中投入20.78kg的m-TB后,将反应槽内容物搅拌30分钟。接着,边搅拌反应槽内容物,边将预先制备的m-TB溶液(溶剂:DMF、m-TB的溶解量:2.83kg、m-TB的浓度:30重量%)以反应槽内容物的粘度不会急剧上升的添加速度向反应槽中持续添加规定时间。并且,在反应槽内容物的温度23℃下的粘度达到1000泊的时刻,停止m-TB溶液的添加和反应槽内容物的搅拌,得到聚酰胺酸溶液P8。

[0191] [聚酰胺酸溶液P9的制备]

[0192] 向反应槽中投入1541.84kg的DMF、96.99kg的TPE-R和139.61kg的BPDA后,将反应

槽内容物搅拌30分钟。接着,边搅拌反应槽内容物边向反应槽中投入13.85kg的PDA后,将反应槽内容物搅拌30分钟。接着,边搅拌反应槽内容物,边将预先制备的PDA溶液(溶剂:DMF、PDA的溶解量:1.54kg、PDA的浓度:20重量%)以反应槽内容物的粘度不会急剧上升的添加速度向反应槽中持续添加规定时间。并且,在反应槽内容物的温度23℃下的粘度达到1000泊的时刻,停止PDA溶液的添加和反应槽内容物的搅拌,得到聚酰胺酸溶液P9。

[0193] [聚酰胺酸溶液P10的制备]

[0194] 向反应槽中投入1540.30kg的DMF、105.94kg的TPE-R和113.05kg的PMDA后,将反应槽内容物搅拌30分钟。接着,边搅拌反应槽内容物边向反应槽中投入29.71kg的m-TB后,将反应槽内容物搅拌30分钟。接着,边搅拌反应槽内容物,边将预先制备的m-TB溶液(溶剂:DMF、m-TB的溶解量:3.30kg、m-TB的浓度:30重量%)以反应槽内容物的粘度不会急剧上升的添加速度向反应槽中持续添加规定时间。并且,在反应槽内容物的温度23℃下的粘度达到1000泊的时刻,停止m-TB溶液的添加和反应槽内容物的搅拌,得到聚酰胺酸溶液P10。

[0195] [聚酰胺酸溶液P11的制备]

[0196] 向反应槽中投入1509.23kg的DMF、134.24kg的TPE-R和67.63kg的BPDA后,将反应槽内容物搅拌30分钟。接着,边搅拌反应槽内容物边向反应槽中投入47.13kg的PMDA后,将反应槽内容物搅拌30分钟。接着,边搅拌反应槽内容物,边将预先制备的PMDA溶液(溶剂:DMF、PMDA的溶解量:3.01kg、PMDA的浓度:7.2重量%)以反应槽内容物的粘度不会急剧上升的添加速度向反应槽中持续添加规定时间。并且,在反应槽内容物的温度23℃下的粘度达到1000泊的时刻,停止PMDA溶液的添加和反应槽内容物的搅拌,得到聚酰胺酸溶液P11。

[0197] [聚酰胺酸溶液P12的制备]

[0198] 向反应槽中投入1514.99kg的DMF、160.67kg的BAPP和23.03kg的BPDA后,将反应槽内容物搅拌30分钟。接着,边搅拌反应槽内容物边向反应槽中投入65.73kg的PMDA后,将反应槽内容物搅拌30分钟。接着,边搅拌反应槽内容物,边将预先制备的PMDA溶液(溶剂:DMF、PMDA的溶解量:2.56kg、PMDA的浓度:7.2重量%)以反应槽内容物的粘度不会急剧上升的添加速度向反应槽中持续添加规定时间。并且,在反应槽内容物的温度23℃下的粘度达到1000泊的时刻,停止PMDA溶液的添加和反应槽内容物的搅拌,得到聚酰胺酸溶液P12。

[0199] [聚酰胺酸溶液P13的制备]

[0200] 向反应槽中投入1510.01kg的DMF、124.96kg的TPE-R和92.78kg的BPDA后,将反应槽内容物搅拌30分钟。接着,边搅拌反应槽内容物边向反应槽中投入4.78kg的m-TB和26.53kg的PMDA后,将反应槽内容物搅拌30分钟。接着,边搅拌反应槽内容物,边将预先制备的PMDA溶液(溶剂:DMF、PMDA的溶解量:2.95kg、PMDA的浓度:7.2重量%)以反应槽内容物的粘度不会急剧上升的添加速度向反应槽中持续添加规定时间。并且,在反应槽内容物的温度23℃下的粘度达到1000泊的时刻,停止PMDA溶液的添加和反应槽内容物的搅拌,得到聚酰胺酸溶液P13。

[0201] 表1中示出聚酰胺酸溶液P1~P13各自使用的材料及其比例。聚酰胺酸溶液P1~P13各自包含的聚酰胺酸中的各残基的摩尔分数与所使用的各单体(二胺和四羧酸二酐)的摩尔分数一致。另外,表2中示出利用上述方法针对分别使用聚酰胺酸溶液P4~P13得到的单层薄膜进行测定和评价而得到的结果。需要说明的是,在表1中,“-”是指不使用该成分。在表1中,“酸二酐”一栏的数值是各酸二酐相对于所使用的酸二酐的总量的含有率(单位:

摩尔%)。在表1中,“二胺”一栏的数值是各二胺相对于所使用的二胺的总量的含有率(单位:摩尔%)。另外,在表2中,“-”是指未进行测定。

[0202] [表1]

聚酰胺酸 溶液	二胺 [摩尔%]					酸二酐 [摩尔%]			
	TPE-R	PDA	m-TB	BAPP	ODA	PMDA	BPDA	ODPA	BTDA
P1	15	85	-	-	-	3	60	37	-
P2	12	88	-	-	-	7	60	33	-
P3	-	50	-	30	20	80	-	-	20
P4	70	-	30	-	-	50	50	-	-
P5	70	-	30	-	-	35	65	-	-
P6	70	-	30	-	-	60	40	-	-
P7	70	-	30	-	-	-	100	-	-
P8	75	-	25	-	-	-	100	-	-
P9	70	30	-	-	-	-	100	-	-
P10	70	-	30	-	-	100	-	-	-
P11	100	-	-	-	-	50	50	-	-
P12	-	-	-	100	-	80	20	-	-
P13	95	-	5	-	-	30	70	-	-

[0204] [表2]

聚酰胺酸 溶液	制膜性	温度360°C下的 E' [GPa]	温度400°C下的 E' [MPa]	温度400°C下的 E'' [MPa]
P4	能够制膜	0.06	32.0	5.4
P5	能够制膜	0.06	25.0	6.3
P6	能够制膜	0.10	47.0	9.6
P7	能够制膜	0.10	15.0	3.4
P8	能够制膜	0.07	1.2	2.6
P9	能够制膜	0.12	16.0	3.6
P10	无法制膜	-	-	-
P11	无法制膜	-	-	-
P12	能够制膜	0.04	5.3	1.9
P13	能够制膜	0.03	36.6	6.1

[0206] <多层聚酰亚胺薄膜的制作>

[0207] 以下,针对实施例1~5和比较例1~5的多层聚酰亚胺薄膜的制作方法进行说明。

[0208] [实施例1]

[0209] 作为酰亚胺化促进剂,制备144kg的DMF、153kg的异喹啉和303kg的乙酸酐的混合物。将该酰亚胺化促进剂添加至聚酰胺酸溶液P1中,利用混合器对它们进行搅拌,得到非热塑性聚酰亚胺层形成用溶液。酰亚胺化促进剂的添加量相对于100重量份的聚酰胺酸溶液

P1为40重量份。另外,作为粘接层形成用溶液,准备聚酰胺酸溶液P4。

[0210] 接着,使用具有3层挤出成形用模具的挤出成形机,通过共挤出-流延涂布法,将非热塑性聚酰亚胺层形成用溶液和粘接层形成用溶液涂布在作为支承体的不锈钢制环形带上。详细而言,首先将非热塑性聚酰亚胺层形成用溶液供给于挤出成形用模具的中央层,将粘接层形成用溶液供给至与挤出成形用模具的中央层邻接的(两侧的)两个层。另外,将挤出成形用模具的唇开口部的开口宽度(唇开口部的短边方向的长度)调整至1.3mm。接着,通过共挤出-流延涂布法,从挤出成形用模具的唇开口部挤出非热塑性聚酰亚胺层形成用溶液和粘接层形成用溶液,在不锈钢制环形带上形成涂布膜(由粘接层形成用溶液/非热塑性聚酰亚胺层形成用溶液/粘接层形成用溶液的三层构成的涂布膜)。使所得涂布膜在不锈钢制环形带上以100℃的温度干燥380秒钟,由此得到凝胶薄膜。将该凝胶薄膜从不锈钢制环形带上剥离后,利用销将长度方向的两端固定,在300℃的温度下加热110秒钟后,在380℃的温度(最高温度)下加热97秒钟,使非热塑性聚酰亚胺层形成用溶液中的聚酰胺酸和粘接层形成用溶液中的聚酰胺酸发生酰亚胺化,得到实施例1的多层聚酰亚胺薄膜。实施例1的多层聚酰亚胺薄膜为粘接层/非热塑性聚酰亚胺层/粘接层的3层结构,各层的厚度为粘接层/非热塑性聚酰亚胺层/粘接层=8μm/34μm/8μm。

[0211] 另外,针对实施例1的多层聚酰亚胺薄膜,使用从粘接层和非热塑性聚酰亚胺层分别采取出的测定用试样(质量:0.5mg),利用上述方法来测定各层的叔胺(异喹啉)的含有率,结果对于粘接层和非热塑性聚酰亚胺层中的任意层,均以1质量ppm以上的含有率检测到异喹啉。需要说明的是,针对以下说明的实施例2~5和比较例1~5,也利用与上述实施例1相同的方法来测定各层的叔胺(异喹啉)的含有率,结果对于粘接层和非热塑性聚酰亚胺层中的任意层,均以1质量ppm以上的含有率检测到异喹啉。

[0212] [实施例2~5和比较例1~5]

[0213] 将用于制备非热塑性聚酰亚胺层形成用溶液的聚酰胺酸溶液的种类、作为粘接层形成用溶液而使用的聚酰胺酸溶液的种类设为后述表3所示那样,除此之外,利用与上述实施例1相同的方法,分别得到实施例2~5和比较例1~5的多层聚酰亚胺薄膜。

[0214] <多层聚酰亚胺薄膜的制作的尝试>

[0215] [比较例6]

[0216] 作为粘接层形成用溶液,使用聚酰胺酸溶液P10来代替聚酰胺酸溶液P4,除此之外,利用与上述实施例1相同的方法,尝试获得多层聚酰亚胺薄膜,但薄膜产生破裂,无法获得良好的薄膜。

[0217] [比较例7]

[0218] 作为粘接层形成用溶液,使用聚酰胺酸溶液P11来代替聚酰胺酸溶液P4,除此之外,利用与上述实施例1相同的方法,尝试获得多层聚酰亚胺薄膜,但薄膜产生破裂,无法获得良好的薄膜。

[0219] [比较例8]

[0220] 不向聚酰胺酸溶液P1中添加酰亚胺化促进剂,将聚酰胺酸溶液P1用作非热塑性聚酰亚胺层形成用溶液,除此之外,利用与上述实施例1相同的方法,尝试获得多层聚酰亚胺薄膜,但薄膜产生褶皱,无法获得良好的薄膜。使用从薄膜表面(粘接层)的未产生褶皱的部位采取的测定用试样(质量:0.5mg),利用上述方法来测定叔胺的含有率,结果未检测到叔

胺。换言之,在比较例8中,粘接层中的叔胺的含有率小于检测下限(1质量ppm)。另外,使用从薄膜表面(粘接层)的未产生褶皱的部位采取的测定用试样(质量:8mg),利用上述方法来测定熔融温度和熔融热,结果熔融温度和熔融热分别为333°C和2.3J/g。

[0221] <参考例的聚酰亚胺薄膜的制作>

[0222] 作为参考例,制作单层的聚酰亚胺薄膜。在参考例的聚酰亚胺薄膜的制作中,不向聚酰胺酸溶液P4中添加酰亚胺化促进剂,将聚酰胺酸溶液P4用作涂料液。首先,使用Comma coater(注册商标),将聚酰胺酸溶液P4涂布于厚度12 μ m的电解铜箔(福田金属箔粉工业公司制的“CF-T49A-HD2”)的单面,形成涂布膜。接着,通过使涂布膜在130°C的温度下干燥120秒钟而得到凝胶薄膜。将所得凝胶薄膜在120°C的温度下加热5分钟后,在升温速度为5°C/分钟的条件下降温至350°C,进而在350°C的温度下加热30分钟,使涂布膜中的聚酰胺酸发生酰亚胺化,得到厚度12 μ m的聚酰亚胺薄膜。使用从参考例的聚酰亚胺薄膜采取的测定用试样(质量:0.5mg),利用上述方法来测定叔胺的含有率,结果未检测到叔胺。换言之,在参考例中,聚酰亚胺薄膜中的叔胺的含有率小于检测下限(1质量ppm)。另外,使用从参考例的聚酰亚胺薄膜采取的测定用试样(质量:8mg),利用上述方法来测定熔融温度和熔融热,结果熔融温度和熔融热分别为333°C和2.3J/g。

[0223] <评价结果>

[0224] 针对实施例1~5和比较例1~5,将用于制备非热塑性聚酰亚胺层形成用溶液的聚酰胺酸溶液的种类、作为粘接层形成用溶液而使用的聚酰胺酸溶液的种类、粘接层的熔融温度和粘接层的熔融热示于表3。另外,针对实施例1~5和比较例1~5,将密合强度、填埋性和介电损耗角正切示于表4。需要说明的是,在表3中,“非热塑性溶液”是指用于制备非热塑性聚酰亚胺层形成用溶液的聚酰胺酸溶液。在表3中,“粘接性溶液”是指作为粘接层形成用溶液而使用的聚酰胺酸溶液。在表3中,“无峰”是指在温度为100°C以上且420°C以下的范围内不具有熔融峰。

[0225] [表3]

	非热塑性溶液的种类	粘接性溶液的种类	粘接层	
			熔融温度 [°C]	熔融热 [J/g]
实施例 1	P1	P4	无峰	0
实施例 2	P2	P4	无峰	0
实施例 3	P1	P5	无峰	0
实施例 4	P1	P6	无峰	0
实施例 5	P2	P13	无峰	0
比较例 1	P1	P7	388	18
比较例 2	P1	P8	386	14
比较例 3	P1	P9	384	26
比较例 4	P1	P12	316	7
比较例 5	P3	P4	无峰	0

[0227] [表4]

[0228]

	密合强度 [N/cm]	填埋性	介电损耗角正切		
			非热塑性 聚酰亚胺层	粘接层	全部层
实施例 1	11	A	0.0027	0.0034	0.0029
实施例 2	11	A	0.0027	0.0034	0.0029
实施例 3	10	A	0.0027	0.0034	0.0029
实施例 4	10	A	0.0027	0.0036	0.0030
实施例 5	11	A	0.0027	0.0034	0.0029
比较例 1	4	B	0.0027	0.0039	0.0031
比较例 2	4	B	0.0027	0.0034	0.0030
比较例 3	4	B	0.0027	0.0043	0.0032
比较例 4	2	A	0.0027	0.0060	0.0038
比较例 5	12	A	0.0140	0.0034	0.0104

[0229] 在制作实施例1~5的多层聚酰亚胺薄膜时使用的粘接层形成用溶液中包含的聚酰胺酸具有PMDA残基、BPDA残基、TPE-R残基和m-TB残基。在制作实施例1~5的多层聚酰亚胺薄膜时使用的非热塑性聚酰亚胺层形成用溶液中包含的聚酰胺酸具有选自BPDA残基和ODPA残基组成的组中的一种以上的四羧酸二酐残基、以及选自PDA残基和TPE-R残基组成的组中的一种以上的二胺残基。实施例1~5的多层聚酰亚胺薄膜所具有的非热塑性聚酰亚胺层的介电损耗角正切为0.0030以下。实施例1~5的多层聚酰亚胺薄膜所具有的粘接层在温度为100℃以上且420℃以下的范围内不具有熔融峰。

[0230] 在实施例1~5的多层聚酰亚胺薄膜中,密合强度为10N/cm以上。因而,实施例1~5的多层聚酰亚胺薄膜的密合性优异。在实施例1~5的多层聚酰亚胺薄膜中,填埋性的评价为A。因而,实施例1~5的多层聚酰亚胺薄膜的填埋性优异。在实施例1~5的多层聚酰亚胺薄膜中,全部层的介电损耗角正切为0.0040以下。因而,实施例1~5的多层聚酰亚胺薄膜能够降低介电损耗角正切。

[0231] 在制作比较例1~3的多层聚酰亚胺薄膜时使用的粘接层形成用溶液中包含的聚酰胺酸不具有PMDA残基。在制作比较例3的多层聚酰亚胺薄膜时使用的粘接层形成用溶液中包含的聚酰胺酸不具有m-TB残基。在制作比较例4的多层聚酰亚胺薄膜时使用的粘接层形成用溶液中包含的聚酰胺酸不具有TPE-R残基和m-TB残基。在制作比较例5的多层聚酰亚胺薄膜时使用的非热塑性聚酰亚胺层形成用溶液中包含的聚酰胺酸不具有选自BPDA残基和ODPA残基组成的组中的一种以上的四羧酸二酐残基。比较例5的多层聚酰亚胺薄膜所具有的非热塑性聚酰亚胺层的介电损耗角正切超过0.0030。比较例1~4的多层聚酰亚胺薄膜所具有的粘接层的熔融峰的熔融热超过1.0J/g。

[0232] 在比较例1~4的多层聚酰亚胺薄膜中,密合强度小于10N/cm。因而,比较例1~4的多层聚酰亚胺薄膜的密合性不优异。在比较例1~3的多层聚酰亚胺薄膜中,填埋性的评价为B。因而,比较例1~3的多层聚酰亚胺薄膜的填埋性不优异。在比较例5的多层聚酰亚胺薄膜中,全部层的介电损耗角正切超过0.0040。因而,比较例5的多层聚酰亚胺薄膜无法降低介电损耗角正切。

[0233] 根据以上的结果示出:根据本发明,可提供能够确保与金属层的粘接特性且降低

介电损耗角正切的多层聚酰亚胺薄膜及其制造方法。

[0234] 附图标记说明

[0235] 10:多层聚酰亚胺薄膜

[0236] 11:非热塑性聚酰亚胺层

[0237] 12:粘接层

[0238] 13:金属层

[0239] 20:覆金属箔层压板



图1

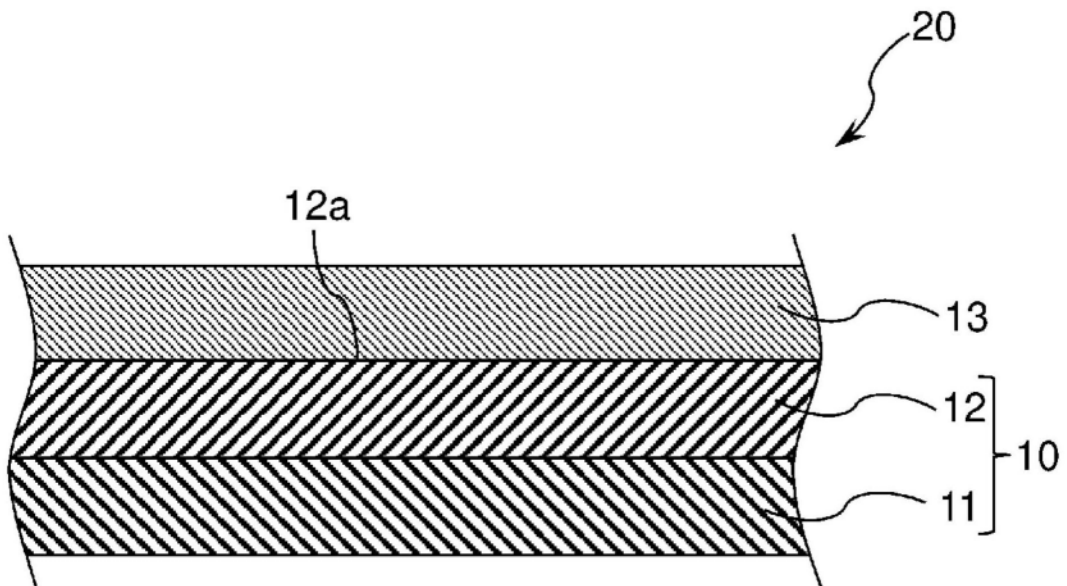


图2