

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：94132872

※ 申請日期：94.9.22

※IPC 分類：C08G 73/10, C08J 5/18, B32B 27/60

H05K 1/03

一、發明名稱：(中文/英文)

具有高黏著性之聚醯亞胺膜之製造方法

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

日商鐘化股份有限公司

KANEKA CORPORATION

代表人：(中文/英文)

大西 正躬

ONISHI, MASAMI

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國大阪府大阪市北區中之島 3 丁目 2 番 4 號

3-2-4, NAKANOSHIMA, KITA-KU, OSAKA 530-8288, JAPAN

國 籍：(中文/英文)

日本 JAPAN

三、發明人：(共 2 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 金城 永泰

KANESHIRO, HISAYASU

2. 菊池 剛

KIKUCHI, TAKASHI

國 籍：(中文/英文)

1. 日本 JAPAN

2. 日本 JAPAN

四、聲明事項：

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

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 日本；2004 年 09 月 24 日；特願 2004-276766

2.

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

五、中文發明摘要：

本發明係一種非熱可塑性聚醯亞胺膜之製造方法，該非熱可塑性聚醯亞胺膜具有前驅體溶液之高貯藏穩定性且無需進行高額表面處理而表現高黏著性。本發明之製造方法，其係一種由具有源自熱可塑性聚醯亞胺之嵌段成分的非熱可塑性聚醯亞胺所組成之聚醯亞胺膜之製造方法，其包含以下步驟：(A)於有機極性溶劑中形成於末端具有胺基或酸酐基之預聚物之步驟；(B)以於整個步驟中實質上為等莫耳之方式，使用上述預聚物、酸酐成分與二胺成分，合成聚醯亞胺前驅體溶液之步驟；(C)將含有上述聚醯亞胺前驅體溶液之製膜漿液流延、化學性/熱醯亞胺化之步驟，於步驟(A)中所使用之二胺成分及酸酐成分，以使該等以等莫耳反應所獲得之聚醯亞胺成為熱可塑性聚醯亞胺之方式加以選擇，且於步驟(B)中所獲得之聚醯亞胺前驅體為非熱可塑性聚醯亞胺之前驅體。

六、英文發明摘要：

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種非熱可塑性聚醯亞胺膜，其表現與黏著劑之高密著性，特別是與聚醯亞胺系黏著劑之高密著性。

【先前技術】

近年來，隨著電子產品之輕量化、小型化及高密度化，各種印刷基板之需求大量增加，其中，可撓性印刷積層板(亦稱為可撓性印刷配線板(FPC)等)之需求尤其增加。可撓性印刷積層板具有於絕緣性膜上形成有含有金屬箔之電路之構造。

上述可撓性印刷積層板，一般而言，藉由以下方法製造：將藉由各種絕緣材料形成之具有柔軟性之絕緣性膜作為基板，於該基板之表面，介以各種黏著材料加熱壓著金屬箔，藉此貼合。至於上述絕緣性膜，較好的是使用聚醯亞胺膜等。至於上述黏著材料，一般可使用環氧系、丙烯酸系等熱硬化性黏著劑(使用該等硬化性黏著劑之FPC以下亦稱為三層FPC)。

熱硬化性黏著劑具有於相對較低之溫度仍可黏著之優點。但一般認為，今後隨著耐熱性、柔韌性、電氣信賴性等所謂之要求特性日益嚴格，熱硬化性黏著劑之三層FPC難以滿足於此。針對於此，提出有於絕緣性膜上直接設置金屬層，或於黏著層上使用熱可塑性聚醯亞胺之FPC(以下，稱為二層FPC)。該二層FPC具有較三層FPC優良之特性，期待今後需求增加。

然而存有以下問題：一般而言聚醯亞胺膜與含有熱可塑性聚醯亞胺之聚醯亞胺系黏著劑之黏著性較低，為獲得較高之黏著性，必須實行電漿處理或電暈處理等表面粗化處理，或使之含有偶合劑或特定之金屬成分等的處理，故而成成本增高，膜之特性下降。(專利文獻1至3)

專利文獻1：日本專利特開平5-222219號公報

專利文獻2：日本專利特開平6-32926號公報

專利文獻3：日本專利特開平11-158276號公報

[發明所欲解決之問題]

本發明係鑒於上述問題而成者。其目的在於提供一種聚醯亞胺膜之製造方法，該聚醯亞胺膜具有與黏著劑之密著性、特別是與聚醯亞胺系黏著劑之密著性。

【發明內容】

本發明者鑒於上述課題精心研究之結果，發現藉由適當地實行聚醯亞胺之分子設計/聚合，可獲得具有與接著劑之密著性、特別是與聚醯亞胺系黏著劑之高密著性的聚醯亞胺膜，從而完成本發明。

即本發明藉由以下新穎之製造方法解決上述課題。

- 1)一種非熱可塑性聚醯亞胺膜之製造方法，其係含有具有來源於熱可塑性聚醯亞胺之嵌段成分之非熱可塑性聚醯亞胺的聚醯亞胺膜之製造方法，該方法至少包含以下步驟：
(A)於有機極性溶劑中，使用二胺成分(a)與相對其為過小莫耳量之酸酐成分(b)，形成於末端具有胺基之預聚物之步驟；
(B)以於整個操作步驟中實際上為等莫耳之方式，使用於步

驟(A)中所獲得之預聚物以及酸酐成分與二胺成分，合成聚醯亞胺前驅體溶液之步驟；

(C)將含有上述聚醯亞胺前驅體溶液之製膜漿液流延、化學性/熱醯亞胺化之步驟；

於(A)步驟中所使用之二胺成分(a)以及酸酐成分(b)，以使該等以等莫耳反應所獲得之聚醯亞胺成為熱可塑性聚醯亞胺之方式加以選擇，於(B)步驟中所獲得之聚醯亞胺前驅為非熱可塑性聚醯亞胺之前驅體。

2)一種非熱可塑性聚醯亞胺膜之製造方法，其係含有具有來源於熱可塑性聚醯亞胺之嵌段成分之非熱可塑性聚醯亞胺的聚醯亞胺膜之製造方法，該方法至少包含以下步驟：

(A)於有機極性溶劑中，使用二胺成分(a)與相對其為過剩莫耳量之酸二酐成分(b)，形成於末端具有酸酐基之預聚物之步驟；

(B)以於整個操作步驟中實際上為等莫耳之方式，使用於(A)步驟中所獲得之預聚物以及酸酐成分與二胺成分，合成聚醯亞胺前驅體溶液之步驟；

(C)將含有上述非熱可塑性聚醯亞胺前驅體溶液之製膜漿液流延、化學性以及/或熱醯亞胺化之步驟；

於(A)步驟中所使用之二胺成分(a)以及酸酐成分(b)，以使該等以等莫耳反應所獲得之聚醯亞胺成為熱可塑性聚醯亞胺之方式加以選擇，於(B)步驟中所獲得之聚醯亞胺前驅體為非熱可塑性聚醯亞胺之前驅體。

3)如1)之非熱可塑性聚醯亞胺膜之製造方法，其中來源於熱

可塑性聚醯亞胺之嵌段成分含有非熱可塑性聚醯亞胺全體之20至60 mol%。

4)如1)或2)之非熱可塑性聚醯亞胺膜之製造方法，其中使用作為構成熱可塑性聚醯亞胺之嵌段成分之2,2-雙(4-胺基苯氧基苯基)丙烷作為必需成分。

5)如1)至3)中任何一項之非熱可塑性聚醯亞胺膜之製造方法，其中熱可塑性聚醯亞胺之嵌段成分之重複單元n為3至99。

6)如1)至4)中任何一項之非熱可塑性聚醯亞胺膜之製造方法，其中熱可塑性聚醯亞胺之嵌段成分之重複單元n為4至90。

[發明之效果]

藉由本發明可製造一種聚醯亞胺膜，其可改善可撓性金屬箔積層板之金屬箔與聚醯亞胺膜之黏著性。具體而言，藉由實現高密著性，可適應伴隨高密度封裝之配線圖案之細微化。又，特別是由於可改善使用熱可塑性聚醯亞胺作為黏著劑之情形的低黏著性，故而亦可適應於伴隨焊接之無鉛化的迴焊流溫度之上升。

【實施方式】

以下就本發明之實施之一形態加以說明：

本發明係一種聚醯亞胺膜之製造方法，該聚醯亞胺膜含有具有來源於熱可塑性聚醯亞胺之嵌段成分的非熱可塑性聚醯亞胺。具體而言，其包含以下步驟：

(A)於有機極性溶劑中，使用二胺成分(a)與相對其為過小莫

耳量之酸二酐成分(b)，形成於末端具有胺基之預聚物之步驟，

(B)以於整個操作步驟中實際上為等莫耳之方式，使用於(A)步驟中所獲得之預聚物以及酸酐成分與二胺成分，合成聚醯亞胺前驅體溶液之步驟，

(C)將含有上述聚醯亞胺前驅體溶液之製膜漿液流延、化學性以及/或熱醯亞胺化之步驟，

若含有該等三個步驟，則亦可併用眾所周知之任何方法。

又，作為其他方法亦可含有以下步驟：

(A)於有機極性溶劑中，使用二胺成分(a)與相對其為過剩莫耳量之酸二酐成分(b)，形成於末端具有酸酐基之預聚物之步驟，

(B)以於整個操作步驟中實際上為等莫耳之方式，使用於(A)步驟中所獲得之預聚物以及酸酐成分與二胺成分，合成非聚醯亞胺前驅體溶液之步驟，

(C)將含有上述非熱可塑性聚醯亞胺前驅體溶液之製膜漿液流延、化學性以及/或熱醯亞胺化。

(A)步驟

於(A)步驟中，於有機極性溶劑中，使用二胺成分(a)與相對其為過小莫耳量之酸二酐成分(b)，形成於末端具有胺基之預聚物。或者，使用二胺成分(a)與相對其為過剩莫耳量之酸二酐成分(b)，形成於末端具有酸酐基之預聚物。於此，重要的是二胺成分(a)以及酸酐成分(b)，以使該等以等莫耳反應所獲得之聚醯亞胺為熱可塑性聚醯亞胺之方式加以選

擇。藉此，可將來源於熱可塑性聚醯亞胺之嵌段成分導入至最終所獲得之非熱可塑性聚醯亞胺。含有導入有來源於熱可塑性聚醯亞胺之嵌段成分的非熱可塑性聚醯亞胺之聚醯亞胺膜，其成為與金屬箔貼合所獲得之可撓性金屬箔積層板之，金屬箔與聚醯亞胺膜之黏著性優良者。

於本發明中所謂之來源於熱可塑性聚醯亞胺之嵌段成分，係指其高分子量體之膜於450°C加熱1分鐘時熔融，未保持膜之形狀者。具體而言，確認使二胺成分(a)以及酸酐成分(b)以等莫耳反應所獲得之聚醯亞胺於上述溫度與否熔融，或者是否未保持膜之形狀，藉此選定二胺成分(a)以及酸酐成分(b)。使如此選定之(a)成分與相對其為過小量之(b)成分於有機極性溶劑中進行反應，形成於末端含有胺基之聚合物，或者使上述(a)成分與相對其為過剩量之(b)成分於有機極性溶劑中進行反應，形成於末端含有酸酐基之聚合物。於此所獲得之聚合物成為熱可塑性聚醯亞胺嵌段成分。

上述熔融溫度更好的是250至450°C，特別好的是300至400°C。當該溫度過低時，存有最終難以獲得非熱可塑性聚醯亞胺膜之情形，當該溫度過高時，存有難以獲得本發明之效果的優良黏著性之趨勢。

又，熱可塑性聚醯亞胺嵌段成分之含量為聚醯亞胺全體之20至60 mol%，較好的是25至55 mol%，特別好的是30至50 mol%。

當熱可塑性聚醯亞胺嵌段成分低於該範圍時，存有難以表現本發明之優良黏著性之情形，當高於該範圍時，存有

難以最終獲得非熱可塑性聚醯亞胺膜之情形。再者，於本發明中，熱可塑性聚醯亞胺嵌段成分之含量，於相對於酸成分過量地使用二胺而合成之情形時，根據下述之計算式(1)加以計算，於相對於二胺過量地使用酸成分而合成之情形時，根據計算式(2)加以計算。

$$(\text{熱可塑性嵌段成分含量}) = a/P \times 100 \quad (1)$$

a:(a)成分之量(mol)

P:全二胺量(mol)

$$(\text{熱可塑性嵌段成分含量}) = b/Q \times 100 \quad (2)$$

b:(b)成分之量(mol)

Q:全酸成分量(mol)

又，熱可塑性嵌段成分之重複單元n較好是3至99，更好是4至90。當重複單元n低於該範圍時，難以表現優良之黏著性，且吸濕膨脹係數易變大。又，當重複單元n高於該範圍時，存有聚醯亞胺前驅體溶液之貯藏穩定性變差之趨勢，且存有聚合之再現性下降之趨勢，並非較好。該重複單元n可以(a)/(b)之添加比加以控制。重複單元n亦存有因攪拌效率等而受影響之可能性，但於本發明中忽略該等之影響，使用自(a)/(b)之莫耳比理論上推導出之重複單元n。

本發明中之熱可塑性聚醯亞胺嵌段成分較好是以使二胺成分(a)以及酸酐成分(b)以等莫耳反應所獲得之聚醯亞胺於150至300℃之範圍具有玻璃轉移溫度(Tg)之方式，導入選定的(a)成分及(b)成分。再者，Tg可藉由使用動態黏彈性測定裝置(DMA)測定之貯藏彈性率的變曲點之值等而求得。

就形成本發明之熱可塑性聚醯亞胺嵌段成分之單體加以說明。至於作為二胺成分可較好地使用之例，可列舉4,4'-二氨基二苯基丙烷、4,4'-二氨基二苯基甲烷、4,4'-二氨基二苯基硫醚、3,3'-二氨基二苯基砒、4,4'-二氨基二苯基砒、4,4'-氧基二苯胺、3,3'-氧基二苯胺、3,4'-氧基二苯胺、4,4'-二氨基二苯基二乙基矽烷、4,4'-二氨基二苯基矽烷、4,4'-二氨基二苯基乙基氧化磷、4,4'-二氨基二苯基N-甲基胺、4,4'-二氨基二苯基N-苯基胺、1,4'-二氨基苯(對苯二胺)、雙{4-(4-氨基苯氧基)苯基}砒、雙{4-(3-氨基苯氧基)苯基}砒、4,4'-雙(4-氨基苯氧基)聯苯、4,4'-雙(3-氨基苯氧基)聯苯、1,3-雙(3-氨基苯氧基)苯、1,3-雙(4-氨基苯氧基)苯、1,3-雙(4-氨基苯氧基)苯、1,3-雙(3-氨基苯氧基)苯、3,3'-二氨基二苯甲酮、4,4'-二氨基二苯甲酮、2,2-雙(4-氨基苯氧基苯基)丙烷等，該等既可單獨使用亦可複數種併用。該等例係作為主要成分較好地使用。作為副成分可使用任一之二胺。至於該等之中可特別好地使用之二胺之例，可列舉4,4'-雙(4-氨基苯氧基)聯苯、4,4'-雙(3-氨基苯氧基)聯苯、1,3-雙(3-氨基苯氧基)苯、1,3-雙(4-氨基苯氧基)苯、1,3-雙(4-氨基苯氧基)苯、1,3-雙(3-氨基苯氧基)苯、2,2-雙(4-氨基苯氧基苯基)丙烷。使用該等之情形時，存有易獲得熱可塑性聚醯亞胺嵌段成分之趨勢。又，於本發明中，主成分為10 mol%以上。

又，至於作為構成熱可塑性聚醯亞胺前驅體嵌段成分之酸成分可較好地使用之例，可列舉均苯四甲酸二酐、

3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸二酐、3,3',4,4'-聯苯四甲酸二酐、4,4'-氧雙鄰苯二甲酸二酐等，該等既可單獨使用亦可複數種併用。於本發明中，較好是使用至少選自3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸二酐、3,3',4,4'-聯苯四甲酸二酐、4,4'-氧雙鄰苯二甲酸二酐中之一種以上之酸二酐。藉由使用該等酸二酐，易獲得本發明效果之與黏著劑之高密著性。

(B)步驟

於(B)步驟中，使用(A)步驟所獲得聚合物、以及酸酐成分與二胺成分，合成聚醯亞胺前驅體溶液。於(B)步驟中所獲得之聚醯亞胺前驅體溶液，以對應之聚醯亞胺成為非熱可塑性聚醯亞胺之方式，選定酸酐成分與二胺成分。是否為非熱可塑性聚醯亞胺之確認：以金屬框架將膜固定，於450°C加熱處理1分鐘後，根據其外觀判斷，未熔融或未產生皺褶、保持外觀者判定為非熱可塑性聚醯亞胺。於(B)步驟中，較好是以實質上等莫耳之方式使用(A)步驟中所獲得之預聚物，以及酸酐成分與二胺成分，亦可經過兩個階段以上之步驟獲得聚醯亞胺前驅體。

如此所獲得之聚醯亞胺酸溶液通常為5至35 wt%，較好是10至30 wt%之濃度。於該範圍之濃度之情形時，可獲得適當之分子量與濃度黏度。

於本發明中，可列舉使之與熱可塑性聚醯亞胺前驅體嵌段成分合反應，製造非熱可塑性聚醯亞胺前驅體時所使用之二胺與酸二酐之較佳例。由於根據二胺與酸酐之組合，各種特性會變化，故而無法一概加以規定，但較好的是使

用作為二胺之剛直成分、例如對伸苯基二胺及其衍生物、二胺基聯苯及其衍生物作為主要成分。藉由使用具有該等剛直構造之二胺，易製成非熱可塑性，且易實現高彈性率。又，作為酸成分，存有均苯四甲酸二酐、2,3,7,8-萘四酸二酐等，但較好的是使用均苯四甲酸二酐作為主要成分。眾所周知，均苯四甲酸酐因其構造之剛直性，故而存有易付與非熱可塑性聚醯亞胺之趨勢。

於本發明中，考慮到聚合控制之簡易性與裝置之方便性，較好的是使用以下聚合方法：首先於合成熱可塑性聚醯亞胺前驅體嵌段成分後，進而使用適當設計之莫耳百分率添加二胺及酸二酐，製成非熱可塑性聚醯亞胺前驅體。

用以合成聚醯亞胺前驅體(以下稱為聚醯胺酸)之較好之溶劑，若為溶解聚醯胺酸之溶劑，亦可使用任一者，其為醯胺系溶劑即N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基-2-吡咯酮等，特別好的是使用N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺。

因如此所獲得之聚醯胺酸溶液貯藏穩定性亦優良，故而若藉由本發明之製造方法，可穩定地工業性生產聚醯亞胺膜。

(C)步驟

於(C)步驟中，將含有上述聚醯亞胺前驅體溶液(聚醯胺酸)之製膜漿液流延、化學性以及/或熱醯亞胺化，最終製造非熱可塑性聚醯亞胺膜。於製膜漿液中，以改善滑動性、熱傳導性、導電性、耐電暈性、循環硬度等各種特性為目的，

亦可添加填充料。作為填充料，可使用任一者，但至於較好之例可舉矽、氧化鈦、氧化鋁、氮化矽、氮化硼、磷酸氫鈣、磷酸鈣、雲母等。

因填充料之粒子徑根據欲改質之膜特性與添加之填充料的種類而決定，故而並非特別限定者，但一般而言，平均粒徑為0.05至100 μm ，較好的是0.1至75 μm ，更好的是0.1至50 μm ，特別好的是0.1至25 μm 。當粒徑低於該範圍時，難以表現改質效果，當高於該範圍時，存有嚴重損害表面性、機械特性大幅度下降之可能性。又，關於粒徑之添加數，因根據欲改質之膜之特性或填充料粒子徑而決定，故而亦並非特別限定者。一般而言，填充料之添加量相對於100重量份之聚醯亞胺，為0.01至100重量份，較好的是0.01至90重量份，更好的是0.02至80重量份。當填充料之添加量低於該範圍時，難以出現因填充料之改質效果，當高於該範圍時，存有嚴重損害膜之機械特性之可能性。填充料之添加，亦可使用以下方法之任一者：

- 1.於聚合前或聚合中添加於聚合反應液之方法
- 2.於聚合結束後，使用三輥混合機等混煉填充料之方法
- 3.準備含有填充料之分散液，將其混合於聚醯胺酸有機溶劑溶液之方法等，但將含有填充料之分散液混和於聚醯胺酸溶液中之方法，特別是於製膜前混合之方法，因藉由製造線之填充料而產生之污染最少，故而較好。於準備含有填充料之分散液之情形時，較好的是與使用聚醯胺酸之聚合溶劑相同之溶劑。又，為使填充料良好地分散，又，使

分散狀態穩定化，亦可於不影響膜物性之範圍內使用分散劑、增黏劑等。

考慮到密著性，較好的是本發明之聚醯亞胺膜含有50重量%之具有來源於熱可塑性聚醯亞胺之嵌段成分的非熱可塑性聚醯亞胺。

關於由該等含有聚醯胺酸之製膜漿製造聚醯亞胺膜之方法，可使用先前眾所周知之方法。於該方法中可列舉熱醯亞胺化法與化學醯亞胺化法，使用任一方法製造膜皆可，但存有藉由化學醯亞胺化法醯亞胺化者，易獲得具有適用於本發明之各種特性的聚醯亞胺膜之趨勢。

又，較好的是於本發明中，特別好之聚醯亞胺膜之製造步驟，含有以下步驟：

- (1)將含有上述聚醯胺酸溶液之製膜漿流延於支持體上之步驟；
- (2)於支持體上加熱後，自支持體上剝離凝膠膜之步驟；
- (3)進而加熱，將殘留之醯胺酸醯亞胺化、且使之乾燥之步驟。

於上述步驟中亦可使用硬化劑，該硬化劑含有以無水醋酸等酸酐為代表之脫水劑，與以異喹啉、 β -甲基吡啶、吡啶等第三級胺類等為代表之醯亞胺化觸媒。

以下，作為本發明之較好之一形態，以化學醯亞胺法作為一例說明聚醯亞胺膜之製造步驟。其中，本發明並非限定於以下之例者。

製膜條件或加熱條件可根據聚醯胺酸之種類、膜之厚度

而改變。

將脫水劑以及醯亞胺化觸媒於低溫下混合至聚醯胺酸溶液中，獲得製膜漿液。繼而，將該製膜漿液膜狀地澆鑄於玻璃板、鋁箔、循環不銹鋼帶、不銹鋼鼓等支持體上，藉由於支持體上於80℃至200℃、較好的是100℃至180℃之溫度領域內加熱，將脫水劑及醯亞胺化觸媒活性化，藉此部分地自硬化及/或乾燥後之支持體上剝離，而獲得聚醯胺酸膜。

凝膠膜，其於自聚醯胺酸至聚醯亞胺之硬化之中間階段具有自體支持性，自式(3)

(A-B)100/B... (3)

式(3)中

A，B表示以下者。

A：凝膠膜之重量

B：將凝膠膜於450℃加熱20分鐘後之重量

算出之揮發成分含量於5至500重量%之範圍內，較好的是於5至200重量%之範圍內，更好的是於5至150重量%之範圍內。較好的是使用該範圍內之膜，於鍛燒過程中存有膜破裂、由乾燥斑引起之膜之色調斑、特性不均等不良。

脫水劑之較好的量為，相對於聚醯胺酸中之醯胺酸單位1莫耳為0.5至5莫耳，較好的是1.0至4莫耳。

又，醯亞胺化觸媒之較好的量為，相對於聚醯胺酸中之醯胺酸單位1莫耳為0.05至3莫耳，較好的是0.2至2莫耳。

當脫水劑及醯亞胺化觸媒低於上述範圍時，化學醯亞胺化

不充分，存有鍛燒過程中破裂、機械強度下降之情形。又，當該等之量高於上述範圍時，存有醃亞胺化之進行過早、難以膜狀地澆鑄之情形，故而並非較好。

將上述凝膠膜之端部固定，避免硬化時之收縮而乾燥，除去水、殘留溶劑、殘存轉化劑及觸媒，且將殘留之醃胺酸完全醃亞胺化，獲得本發明之聚醃亞胺膜。

此時，較好的是最終於400至650°C之溫度加熱5至400秒。若高於該溫度以及/或者時間較長，則存有產生膜之熱劣化、產生問題之情形。相反，若低於該溫度較低以及/或者時間較短，則不表現特定之效果。

又，亦可於凝膠膜之固定前後延伸膜。此時，較好的是揮發成分含量為100至500重量%，較好的是150至500重量%。當揮發成分含量低於該範圍時，存有難以延伸之趨勢，當揮發成分含量高於該範圍時，存有膜之自體支持性變差、延伸操作本身難以進行之趨勢。

延伸亦可使用差壓輥之方法、擴大拉幅之固定間隔之方法等眾所周知之任一方法。

又，為緩和殘留於膜中之內部應力，亦可於搬送膜必需之最低限度之張力下實施加熱處理。該加熱處理亦可於膜之製造步驟中實行，又，亦可另外設置該步驟。由於加熱條件根據膜之特性或使用之裝置而改變，故而無法一概決定，但一般藉由於200°C以上500°C以下、較好的是250°C以上500°C以下、特別好的是300°C以上450°C以下之溫度，實施1至300秒、較好的是2至250秒、特別好的是5至200秒左

右之熱處理，可緩和內部應力。

根據本發明之製造方法所獲得之膜，直接設置金屬層之情形時，或者於介以各種黏著劑積層金屬箔之情形時，表現優良之黏著性。特別是，於使用先前之與聚醯亞胺膜之黏著性較弱的醯亞胺系黏著劑之情形時，黏著性亦優良。又，於線膨脹係數、吸濕膨脹係數之平衡亦成為優良者。

實施例

以下，根據實施例具體說明本發明，但本發明並非僅限於該等實施例者。

又，合成例、實施例以及比較例中之熱可塑性醯亞胺之玻璃轉移溫度、可撓性積層板之尺寸變化率、剝離金屬箔強度之評價方法，如下所述。

(金屬箔之剝離強度：黏著強度)

根據JIS C6471之「6.5剝離強度」，製作樣品，於180度之剝離角度、50 mm/分鐘之條件下剝離5 mm寬度之金屬箔部分，測定其荷重。

(彈性率)

彈性率之測定根據ASTM D882實行。

(線膨脹係數)

50至200℃之線膨脹係數之測定，使用日本精工電子有限公司製造之TMA120(樣品尺寸，寬度為3 mm、長度為10 mm)，以荷重3 g、10℃/min，使之一旦升溫10℃至400℃為止後，冷卻至10℃，進而以10℃/min使之升溫，自兩次之升溫時之50℃及200℃之熱膨脹率計算平均值。

(吸濕膨脹係數)

測定於50℃、30%Rh之環境下之膜尺寸(L1)後，使濕度變化，測定50℃、80%Rh之環境下之膜尺寸(L2)，根據下述式算出吸濕膨脹係數。

$$\text{吸濕膨脹係數(ppm)} = (L1-L2) \div L1 \div (80-30) \times 10^6$$

(動態黏彈性測定)

使用日本精工電子有限公司製造之DMS200(樣品尺寸寬度為9 mm、長度為40 mm)，以頻率1、5、10 Hz、升溫速度3℃/min，於20至400℃溫度範圍內加以測定。將相對於溫度描繪貯藏彈性率之曲線的拐點處之溫度作為玻璃轉化溫度。

(溶液貯藏穩定性)

聚醯亞胺前驅體溶液之貯藏穩定性，將製造之溶液於5℃之冰箱保存1個月，藉由目視加以判定。

(可塑性之判定)

可塑性之判定為，將所獲得之膜20×20 cm固定於正方形之SUS製框架(20×20 cm、內徑18×18 cm)、於450℃加熱處理1分鐘後，觀察其外觀，將未熔融或未產生皺褶之保持外觀者判定為非熱可塑性。

(參考例1；熱可塑性聚醯亞胺前驅體之合成)

於容量2000 ml之玻璃製燒瓶中加入780 g之DMF、115.6 g之2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙烷(BAPP)，一面於氮氣環境下攪拌，一面慢慢添加78.7 g之3,3',4,4'-聯苯四甲酸二酐(BPDA)。繼而，添加3.8 g之伸乙基雙(偏苯三酸單酯酸

酞)(TMEG)，於冰浴條件下攪拌30分鐘。另外製備使2.0 g之TMEG溶解於20 g之DMF中之溶液，一面注意黏度，一面將其慢慢添加至上述反應溶液中攪拌。黏度達到3000 poise時停止添加與攪拌，獲得聚醯胺酸溶液。

將該聚醯胺酸溶液，以最終厚度成為20 μm 之方式流延於25 μm PET膜(セラピールHP, Toyo Metallizing公司製造)上，於120°C乾燥5分鐘。將乾燥後之自體支持性膜自PET剝離後，固定於金屬製之針板架上，於150°C乾燥5分鐘、於200°C乾燥5分鐘、於250°C乾燥5分鐘、於350°C乾燥5分鐘，獲得單層薄片。該熱可塑性聚醯亞胺之玻璃轉移溫度為240°C。又，將該膜固定於金屬框架，於450°C加熱時未保持形態，可知為熱可塑性。

(黏著性評價)

作為前處理，將聚醯亞胺膜以電暈密度200 $\text{W}\cdot\text{min}/\text{m}^2$ 實施表面處理。將於參考例1所獲得之聚醯胺酸溶液以DMF稀釋至固體含量濃度為10重量%為止後，於表面處理之聚醯亞胺膜之兩面，以熱可塑性聚醯亞胺層(黏著層)之最後片面厚度成為4 μm 之方式，塗布聚醯胺酸後，於140°C加熱1分鐘。繼而，於環境溫度為390°C之遠紅外線加熱爐中通過20秒鐘，實行加熱醯亞胺化，獲得耐熱性黏著膜。於所獲得之黏著性膜之兩側使用18 μm 壓延銅箔(BHY-22B-T, 日本能源公司製造)，進而於銅箔之兩側使用保護材料(Apical 125NPI; 鐘洲化學工業有限公司製造)，以積層溫度為360°C、積層壓力為196 N/cm (20 kgf/cm)、積層速度為1.5 $\text{m}/$

分之條件進行熱積層，製作FCCL。測定該FCCL之黏著強度。

又，關於未進行電暈處理之FCCL，除未於聚醯亞胺膜進行表面處理以外，完全與上述方法同樣製作FCCL，並測定黏著強度。

(實施例1)

(1)於冷卻至 10°C 之546 g之N,N-二甲基甲醯胺(DMF)中溶解46.43 g之2,2-雙(4-胺基苯氧基苯基)丙烷(BAPP)。於此添加9.12 g之3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸二酐(BTDA)使之溶解後，添加16.06 g之均苯四甲酸二酐(PMDA)攪拌30分鐘，形成熱可塑性聚醯亞胺前驅體嵌段成分。

(2)於該溶液中溶解18.37 g之對苯二胺(p-PDA)後，添加37.67 g之PMDA，攪拌1小時使之溶解。進而於該溶液中非常謹慎地添加另外調製之PMDA之DMF溶液(1.85 g之PMDA/24.6 g之DMF)，於黏度達到3000 poise左右時停止添加。攪拌1小時，獲得固體含量濃度約為19重量%、於 23°C 之旋轉黏度為3400 poise之聚醯胺酸溶液。

於100 g該聚醯胺酸溶液中，添加50 g之含有無水醋酸/異喹啉/DMF(重量比為18.90/7.17/18.93)之硬化劑，於 0°C 以下之溫度攪拌·脫泡，使用Comma塗布機流延塗布於鋁箔上。自將該樹脂膜以 $130^{\circ}\text{C}\times 100$ 秒加熱後之鋁箔剝離自體支持性之凝膠膜(揮發成分含量45重量%)，固定於金屬框架，以 $300^{\circ}\text{C}\times 20$ 秒、 $450^{\circ}\text{C}\times 20$ 秒、 $500^{\circ}\text{C}\times 20$ 秒使之乾燥/醯亞胺化，獲得厚度為25 μm 之聚醯亞胺膜。將所獲得之膜之特性

及黏著特性表示於表1。

再者，將以 $\text{BAPP/BTDA/PMDA} = 46.43 \text{ g}/9.12 \text{ g}/18.53 \text{ g}$ 之比所獲得之聚醯胺酸溶液同樣膜化，於 450°C 之加熱階段熔融，未保持形態，可確認於(1)中所獲得之共聚物為熱可塑性嵌段成分。

(實施例2、3，比較例1、2)

改變單體之比，與實施例1同樣獲得聚醯亞胺膜。

將所獲得之膜之特性以及黏著特性表示於表1。

又，比較例1以PDA與PMDA形成嵌段成分。再者，欲將以 $\text{PDA/PMDA} = 42.92 \text{ g}/86.58 \text{ g}$ 之比所獲得之聚醯胺酸溶液同樣地膜化，但因其脆而無法膜化，可確認並非本發明之熱可塑性嵌段成分。進而，於比較例2中未形成嵌段成分。

[表 1]

		實施例1		實施例2		實施例3		比較例1		比較例2	
聚合處方	嵌段成分	BAPP	40	BAPP	50	BAPP	40	PDA	60	PDA	60
		BTDA	10	BTDA	40	BTDA	10	PMDA	54	BAPP	40
		PMDA	26			PMDA	22	BAPP	40	BTDA	10
	PDA	60	PDA	50	PDA	60	BTDA	10	PMDA	90	
	PMDA	64	PMDA	60	PMDA	68	PMDA	36			
快狀成分重複長度		9		4		4		○			
熱可塑性嵌段成分含量、%		40		50		40					
溶液貯藏穩定性		○		○		○		×(因析出而混濁)			
可塑性測定		非熱可塑性		非熱可塑性		非熱可塑性		非熱可塑性		非熱可塑性	
彈性率GPa		7.3		6.1		6.5		7.1		6.2	
線膨脹係數ppm		11		22		16		10		15	
吸濕膨脹係數ppm		9		11		10		9		14	
黏著強度N/cm	有電暈處理	10.1		15.5		9.5		5.3		5.3	
	無電暈處理	6.5		12.3		5.7		2.2		3.1	

[產業上的利用可能性]

藉由本發明可製造一種聚醯亞胺膜，其可改善可撓性金屬箔積層板之金屬箔與聚醯亞胺膜之黏著性。具體而言，藉由實現高密著性，可滿足伴隨高密度封裝之配線圖案之微細化。又，特別是由於可改善使用熱可塑性聚醯亞胺作為黏著劑之情形時之低密著性，故而可適應於隨著焊接之迴焊流溫度之上升。

十、申請專利範圍：

1. 一種非熱可塑性聚醯亞胺膜之製造方法，其係由具有源自熱可塑性聚醯亞胺之嵌段成分之非熱可塑性聚醯亞胺所構成的聚醯亞胺膜之製造方法，其特徵在於該方法至少包含以下步驟：

(A)於有機極性溶劑中，使用二胺成分(a)與相對其為過小莫耳量之酸二酐成分(b)，形成於末端具有胺基之預聚物之步驟，

(B)使用於(A)步驟中所獲得之預聚物、以及酸酐成分與二胺成分，以於整個步驟中實際上為等莫耳之方式，合成聚醯亞胺前驅體溶液之步驟，

(C)將含有上述聚醯亞胺前驅體溶液之製膜漿液流延、化學性以及/或熱醯亞胺化之步驟，

於(A)步驟中所使用之二胺成分(a)以及酸酐成分(b)，以使該等以等莫耳反應所獲得之聚醯亞胺成為熱可塑性聚醯亞胺之方式加以選擇，且於(B)步驟中所獲得之聚醯亞胺前驅體為非熱可塑性聚醯亞胺之前驅。

2. 一種非熱可塑性聚醯亞胺膜之製造方法，其係由具有源自熱可塑性聚醯亞胺之嵌段成分之非熱可塑性聚醯亞胺所構成的聚醯亞胺膜之製造方法，其特徵在於該方法至少含有下述步驟：

(A)於有機極性溶劑中，使用二胺成分(a)與相對其為過量莫耳量之酸二酐成分(b)，形成於末端具有酸酐基之聚合物之步驟，

(B)使用於(A)步驟中所獲得之預聚物、以及酸酐成分與二胺成分，以於整個步驟中實際上成為等莫耳之方式，合成非熱可性聚醯亞胺前驅體溶液之步驟，

(C)將含有上述非熱可塑性聚醯亞胺前驅體溶液之製膜漿液流延、化學性以及/或熱醯亞胺化之步驟，

於(A)步驟中所使用之二胺成分(a)以及酸酐成分(b)，以使該等以等莫耳反應所獲得之聚醯亞胺成為熱可塑性聚醯亞胺之方式加以選擇，且於(B)步驟中所獲得之聚醯亞胺前驅體為非熱可塑性聚醯亞胺之前驅體。

3. 如請求項1之非熱可塑性聚醯亞胺膜之製造方法，其中源自熱可塑性聚醯亞胺之嵌段成分以佔非熱可塑性聚醯亞胺全體之20至60 mol%之量含有。
4. 如請求項1或2之非熱可塑性聚醯亞胺膜之製造方法，其中使用構成熱可塑性聚醯亞胺之嵌段成分之二胺的2,2-雙(4-胺基苯氧基苯基)丙烷作為必需成分。
5. 如請求項1至3中任何一項之非熱可塑性聚醯亞胺膜之製造方法，其中熱可塑性聚醯亞胺嵌段成分之重複單元n為3至99。
6. 如請求項1至4中任何一項之非熱可塑性聚醯亞胺膜之製造方法，其中熱可塑性聚醯亞胺嵌段成分之重複單元n為4至90。