



(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 I546196 B

(45)公告日：中華民國 105 (2016) 年 08 月 21 日

(21)申請案號：101149866

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 12 月 25 日

(51)Int. Cl. : **B32B7/10 (2006.01)****B32B27/34 (2006.01)****C08G73/10 (2006.01)****H05K9/00 (2006.01)**

(30)優先權：2011/12/26 日本

2011-283611

(71)申請人：三井化學股份有限公司 (日本) MITSUI CHEMICALS, INC. (JP)

日本

(72)發明人：飯田健二 IIDA, KENJI (JP)；富田裕介 TOMITA, YUSUKE (JP)；今川清水
IMAGAWA, KIYOMI (JP)；木場繁夫 KIBA, SHIGEO (JP)

(74)代理人：詹銘文；葉璟宗

(56)參考文獻：

JP 2010-084072A

US 2007/0241303A1

US 2011/0267739A1

審查人員：林偉

申請專利範圍項數：13 項 圖式數：5 共 62 頁

(54)名稱

多層成型體及其製造方法、以及電磁波遮蔽構件及放熱性構件

MULTILAYER MOLDED PRODUCT AND MANUFACTURING METHOD THEREOF, AND
ELECTROMAGNETIC WAVE SHIELDING MEMBER AND HEAT RADIATING MEMBER

(57)摘要

本發明的多層成型體 1 包括：含有黏合劑樹脂、及 30 體積%以上、95 體積%以下的無機填料的黏合劑樹脂/填料複合體 21，以及積層於黏合劑樹脂/填料複合體 21 的至少一個主面上的密接性強化樹脂層 11。密接性強化樹脂層 11 的厚度為 50 nm 以上、9 μm 以下，玻璃轉移溫度為 120°C 以上、小於 260°C，且以主鏈上含有碳數 3 以上的脂肪族單元的聚醯亞胺樹脂為主成分。

A multilayer molded product 1 of the invention includes: a binder resin/filler composite 21 containing a binder resin and an inorganic filler ranging from 30 vol% to 95 vol%; and an adhesive strengthened resin layer 11 laminated on at least one principal surface of the binder resin/filler composite 21. A thickness of the adhesive strengthened resin layer 11 ranges from 50 nm to 9 μm. A glass transition temperature of the adhesive strengthened resin layer 11 ranges from 120°C to less than 260°C, and a polyimide resin containing an aliphatic unit which a carbon quantity is equal to or more than 3 in a main chain is used as a main component of the adhesive strengthened resin layer 11.

指定代表圖：

符號簡單說明：

1 . . . 多層成型體

11 . . . 密接性強化
樹脂層

21 . . . 黏合劑樹脂/
填料複合體

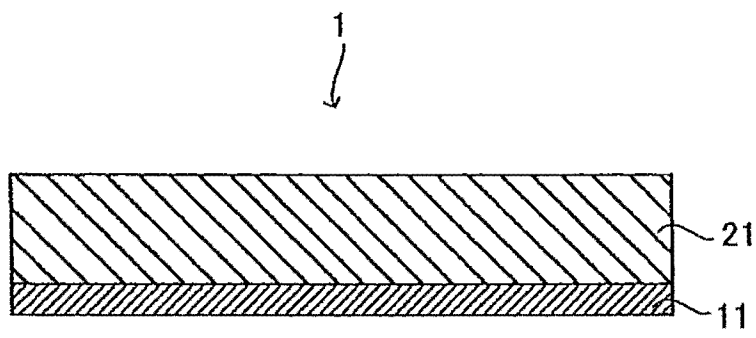
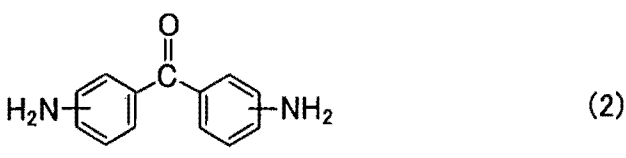
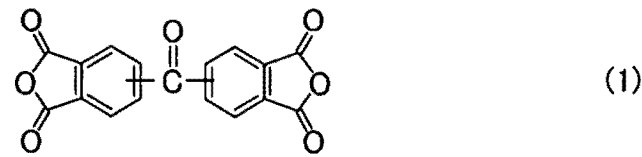


圖 1

特徵化學式：



公告本

發明摘要

※ 申請案號：101149866

※ 申請日：101 12 25

※IPC 分類：

B32B 7/10 (2006.01)

B32B 7/34 (2006.01)

C08G 73/10 (2006.01)

H05K 9/00 (2006.01)

【發明名稱】

多層成型體及其製造方法、以及電磁波遮蔽構件及放熱性構件

MULTILAYER MOLDED PRODUCT AND MANUFACTURING
METHOD THEREOF, AND ELECTROMAGNETIC WAVE
SHIELDING MEMBER AND HEAT RADIATING MEMBER

【中文】

本發明的多層成型體 1 包括：含有黏合劑樹脂、及 30 體積%以上、95 體積%以下的無機填料的黏合劑樹脂/填料複合體 21，以及積層於黏合劑樹脂/填料複合體 21 的至少一個主面上的密接性強化樹脂層 11。密接性強化樹脂層 11 的厚度為 50 nm 以上、9 μm 以下，玻璃轉移溫度為 120℃ 以上、小於 260℃，且以主鏈上含有碳數 3 以上的脂肪族單元的聚醯亞胺樹脂為主成分。

【英文】

A multilayer molded product 1 of the invention includes: a binder resin/filler composite 21 containing a binder resin and an inorganic filler ranging from 30 vol% to 95 vol%; and an adhesive strengthened resin layer 11 laminated on at least one principal

surface of the binder resin/filler composite 21. A thickness of the adhesive strengthened resin layer 11 ranges from 50 nm to 9 μm . A glass transition temperature of the adhesive strengthened resin layer 11 ranges from 120°C to less than 260°C, and a polyimide resin containing an aliphatic unit which a carbon quantity is equal to or more than 3 in a main chain is used as a main component of the adhesive strengthened resin layer 11.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：圖 1。

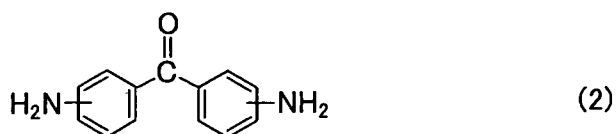
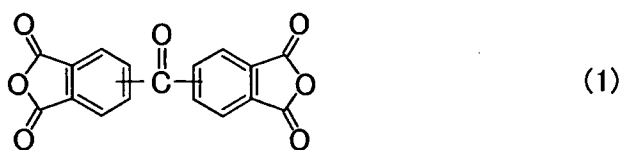
【本代表圖之符號簡單說明】：

1：多層成型體

11：密接性強化樹脂層

21：黏合劑樹脂/填料複合體

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：



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】

多層成型體及其製造方法、以及電磁波遮蔽構件及放熱性構件

MULTILAYER MOLDED PRODUCT AND MANUFACTURING
METHOD THEREOF, AND ELECTROMAGNETIC WAVE
SHIELDING MEMBER AND HEAT RADIATING MEMBER

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種多層成型體及其製造方法。另外，
本發明是有關於一種具備上述多層成型體的電磁波遮蔽構件及放
熱性構件。

【先前技術】

【0002】 先前以來，用於電子構件的放熱性構件或電磁波遮蔽構
件一直使用：在環氧樹脂或矽酮樹脂、丙烯酸系橡膠等黏合劑樹
脂（binder resin）中，將導熱性填料、導電性填料、磁性填料等
無機填料高密度地複合化而成的片狀黏合劑樹脂/填料複合體。例
如專利文獻 1 中揭示，使氧化鋁等金屬粒子結著於聚酯系樹脂、
乙烯-乙酸乙烯酯共聚物等黏合劑樹脂而成的放熱片。

【0003】 專利文獻 2 中，對於無機填料的高填充化，爲了改善導
致片狀成型體變硬變脆的問題，而提出將作為塑化劑或柔軟化劑
的橡膠成分或油等添加於黏合劑樹脂中的方法。然而專利文獻 2

的方法中，存在藉由添加橡膠成分或油等作為塑化劑或柔軟化劑，而導致耐熱性惡化的問題。因此，不適合具有需要回流焊步驟等的高溫處理製程的製品。提高耐熱性的方法有添加熱交聯劑的方法，但有因熱交聯劑的交聯而喪失熱塑性，而難以實現片的柔軟性或難以應用於凹凸部、彎折部之虞。

【0004】 專利文獻 3 中提出碳纖維強化聚醯亞胺苯并噁唑複合體。具體而言提出如下方法：在聚醯胺酸溶液中浸漬碳纖維布帛而使其含浸，將含浸了聚醯胺酸溶液的碳纖維撈起並將多餘的聚醯胺酸溶液擰乾，將所得的聚醯亞胺前驅物複合體加熱而獲得碳纖維強化聚醯亞胺複合體。專利文獻 3 的方法中，雖然可改善成型物的強度，但會導致彈性模數變高，而存在難以應用於電子設備內的凹凸部或彎折部等的問題。另外，專利文獻 4 中提出如下的方法：將包含填充了 5 mol%~60 mol%的比表面積為 $20 \text{ m}^2/\text{g}$ ~ $110 \text{ m}^2/\text{g}$ 的碳粉末的黏合劑樹脂的電磁波吸收體，塗佈於聚對苯二甲酸乙二酯（polyethylene terephthalate，PET）或聚醯亞胺等高強度基材上進行成型並強化。另外，專利文獻 5 中揭示一種包含導電性黏接層與保護層的積層體的遮蔽膜，該導電性黏接層是將導電性填料分散於包含含有矽氧烷殘基的聚醯亞胺的黏合劑樹脂中而成。

【0005】 近年來，在用以汽車控制的各種用途中搭載功率元件（power device）。隨著該功率元件的高功能化、高性能化、電子零件的輕薄短小化，發熱量或產生的電磁波增大。因此，用以防

止因熱或電磁波引起的錯誤動作的技術變得極為重要。此種狀況下，在放熱性構件或電磁波遮蔽構件中，強烈要求比專利文獻 4、專利文獻 5 等的現有技術實現更高性能化、更高可靠性化的技術。

【0006】 [現有技術文獻]

【0007】 [專利文獻]

【0008】 [專利文獻 1]日本專利特開 2007-048809 號公報

【0009】 [專利文獻 2]日本專利特開 2008-163145 號公報

【0010】 [專利文獻 3]日本專利特開 2010-168562 號公報

【0011】 [專利文獻 4]日本專利特開 2006-19399 號公報

【0012】 [專利文獻 5]日本專利特開 2010-161324 號公報

【發明內容】

【0013】 本發明鑒於上述背景而完成，其目的是提供一種有效地發揮無機填料的功能、且柔軟性優異、且可靠性高的多層成型體及其製造方法、以及具備上述多層成型體的放熱性構件、電磁波遮蔽構件。

【0014】 本發明的多層成型體具備：含有黏合劑樹脂、及 30 體積%以上、95 體積%以下的無機填料的黏合劑樹脂/填料複合體，以及積層於上述黏合劑樹脂/填料複合體的至少一個主面上的密接性強化樹脂層。上述密接性強化樹脂層是厚度為 50 nm 以上、9 μm 以下，玻璃轉移溫度為 120℃ 以上、小於 260℃，並且包含以主鏈上含有碳數 3 以上的脂肪族單元的聚醯亞胺樹脂為主成分的聚醯亞胺組成物。

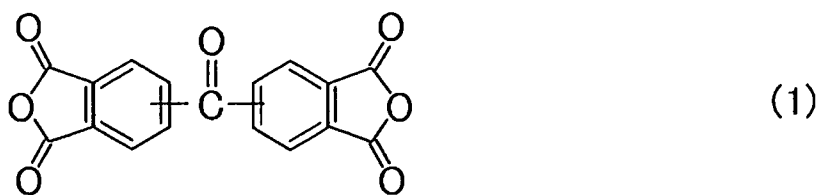
【0015】 根據本發明的多層成型體，藉由使用具有碳數 3 以上的脂肪族單元的聚醯亞胺樹脂來作為密接性強化樹脂層，並且藉由使用玻璃轉移溫度為 120℃ 以上、小於 260℃ 者，而可實現高的耐熱性且提供優異的柔軟性。並且，由於將密接性強化樹脂層的厚度設為 50 nm 以上、9 μm 以下，因此可有效地發揮黏合劑樹脂/填料複合體的無機填料的功能，並且可兼具強化性、密接性。

【0016】 本發明的多層成型體的較佳一實施方式中，上述聚醯亞胺樹脂是包含四羧酸二酐與二胺的聚縮合單元的聚醯亞胺，且在上述四羧酸二酐及上述二胺的至少一種中含有二苯甲酮骨架，且分子末端含有胺基。

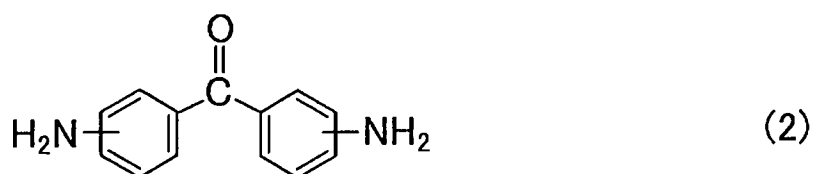
【0017】 本發明的多層成型體的較佳一實施方式中，上述聚醯亞胺樹脂是包含四羧酸二酐與二胺的聚縮合單元的聚醯亞胺，且上述四羧酸二酐包含下述通式（1）所示的具有二苯甲酮骨架的芳香族四羧酸二酐、或/及構成上述聚醯亞胺的二胺包含下述通式（2）所示的具有二苯甲酮骨架的芳香族二胺，

【0018】 本發明的多層成型體包含如下的聚醯亞胺樹脂：相對於構成上述聚醯亞胺樹脂的四羧酸二酐與二胺的合計，上述通式（1）所示的具有二苯甲酮骨架的芳香族四羧酸二酐、與上述通式（2）所示的具有二苯甲酮骨架的芳香族二胺的合計含量為 5 莫耳%以上、49 莫耳%以下，且胺當量為 4,000 以上、20,000 以下：

【0019】



【0020】

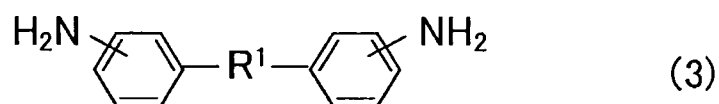


【0021】 本發明的多層成型體的較佳一實施方式中，上述聚醯亞胺樹脂是包含四羧酸二酐與二胺的聚縮合單元的聚醯亞胺，且上述碳數 3 以上的脂肪族單元包含於上述二胺的至少一部分中，其比例為全部二胺單元的 5 莫耳%以上。

【0022】 本發明的多層成型體的較佳一實施方式中，上述聚醯亞胺樹脂是包含四羧酸二酐與二胺的聚縮合單元的聚醯亞胺，且全部四羧酸二酐單元中含有 40 mol%以上、90 mol%以下的聯苯四甲酸二酐。

【0023】 本發明的多層成型體的較佳一實施方式中，上述聚醯亞胺樹脂是包含四羧酸二酐與二胺的聚縮合單元的聚醯亞胺，且是上述二胺包含下述通式（3）或/及通式（4）所示的脂肪族二胺的聚醯亞胺樹脂組成物：

【0024】



【0025】（式（3）中， R^1 為主鏈上可含有 N 原子、O 原子的上述碳數 3 以上的脂肪族單元，構成上述主鏈的原子數的合計為 3～500；上述碳數 3 以上的脂肪族單元可進一步具有包含 C、N、H、O 中的任一種以上的原子的側鏈，每 1 個上述側鏈的原子數的合計為 10 以下）

【0026】

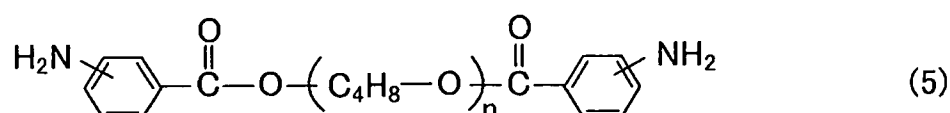


【0027】（式（4）中， R^2 為在主鏈上可含有 N 原子、O 原子的碳數 3 以上的脂肪族單元，構成上述主鏈的原子數的合計為 3～500；上述脂肪族單元可進一步具有包含 C、N、H、O 中的任一種以上的原子的側鏈，每 1 個上述側鏈的原子數的合計為 10 以下）。

【0028】本發明的多層成型體的較佳一實施方式中，上述通式（3）的 R^1 或上述通式（4）的 R^2 是具有含有伸烷氧基或聚伸烷氧基的主鏈的脂肪族單元，且上述伸烷氧基的伸烷基部分、及構成上述聚伸烷氧基的伸烷氧基單元的伸烷基成分的碳數為 1～10。

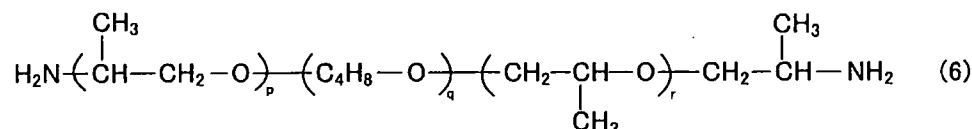
【0029】 本發明的多層成型體的較佳一實施方式中，上述通式（3）所示的脂肪族二胺為下述通式（5）所示的化合物，上述通式（4）所示的脂肪族二胺為下述通式（6）所示的化合物：

【0030】



【0031】 （式（5）中，n 表示 1～50 的整數）

【0032】



【0033】 （式（6）中，p、q 及 r 分別獨立地表示 0～10 的整數；其中，p+q+r 為 1 以上）。

【0034】 本發明的多層成型體的較佳一實施方式中，上述通式（1）所示的具有二苯甲酮骨架的芳香族四羧酸二酐為選自由 3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸二酐及 2,3',3,4'-二苯甲酮四甲酸二酐所組成組群中的一種以上，上述通式（2）所示的具有二苯甲酮骨架的芳香族二胺為選自由 3,3'-二胺基二苯甲酮、3,4'-二胺基二苯甲酮及 4,4'-二胺基二苯甲酮所組成組群中的一種以上。

【0035】 本發明的多層成型體的較佳一實施方式中，在至少一個主面的最表面進一步形成黏接材層。

【0036】 本發明的多層成型體的製造方法包括以下步驟：形成厚度為 50 nm 以上、9 μ m 以下的密接性強化樹脂層，該密接性強化樹脂層包含以主鏈上含有碳數 3 以上的脂肪族單元的聚醯亞胺樹脂為主成分的聚醯亞胺組成物，在上述密接性強化樹脂層上形成含有黏合劑樹脂、及 30 體積%以上、95 體積%以下的無機填料的黏合劑樹脂/填料複合體的積層體。上述密接性強化樹脂層的玻璃轉移溫度為 120°C 以上、小於 260°C。

【0037】 本發明的多層成型體的製造方法的較佳一實施方式中，上述聚醯亞胺樹脂是包含四羧酸二酐與二胺的聚縮合單元的聚醯亞胺，且上述四羧酸二酐及上述二胺的至少一種中含有二苯甲酮骨架，且分子末端含有胺基。

【0038】 本發明的多層成型體的製造方法的較佳一實施方式中，上述密接性強化樹脂層是藉由以相對於聚醯亞胺前驅物而醯亞胺化率為 80%以上的方式，塗佈溶解於有機溶劑中的聚醯亞胺組成物並乾燥而得。

【0039】 本發明的多層成型體的製造方法的較佳一實施方式中，多層成型體藉由將上述密接性強化樹脂層積層於脫模基材上，積層上述黏合劑樹脂/填料複合體後，將上述脫模基材自上述密接性強化樹脂層剝離的步驟而製造。

【0040】 本發明的電磁波遮蔽構件具備上述實施方式的多層成

型體。

【0041】 本發明的放熱性構件具備上述實施方式的多層成型體。

[發明的效果]

【0042】 根據本發明，則具有優異的效果，即可提供有效地發揮無機填料的功能、且柔軟性優異、且可靠性高的多層成型體及其製造方法、以及具備上述多層成型體的放熱性構件、電磁波遮蔽構件。

● 【圖式簡單說明】

【0043】

圖 1 是表示第 1 實施形態的多層成型體的一例的示意性剖面圖。

圖 2A 是表示變形例的多層成型體的一例的示意性剖面圖。

圖 2B 是表示變形例的多層成型體的一例的示意性剖面圖。

圖 2C 是表示變形例的多層成型體的一例的示意性剖面圖。

● 圖 3A 是表示第 1 實施形態的多層成型體的製造方法的一例的示意性剖面圖。

圖 3B 是表示第 1 實施形態的多層成型體的製造方法的一例的示意性剖面圖。

圖 4 是表示第 2 實施形態的多層成型體的一例的示意性剖面圖。

圖 5 是表示第 4 實施形態的多層成型體的一例的示意性剖面圖。

【實施方式】

【0044】 以下，對應用本發明的實施形態的一例進行說明。另外，只要與本發明的主旨一致，當然其他的實施形態亦包含在本發明的範疇中。另外，以下的圖中的各構件的尺寸或比率，爲了便於說明，與實際的尺寸或比率未必一致。另外，在本說明書中，「任意的數 A～任意的數 B」的記載是指數 A 及大於數 A 的範圍、且數 B 及小於數 B 的範圍。

【0045】 [第 1 實施形態]

【0046】 圖 1 表示第 1 實施形態的多層成型體的一例的示意性剖面圖。圖 1 的多層成型體 1 包括：密接性強化樹脂層 11、及黏合劑樹脂/填料複合體 21 的積層體。在密接性強化樹脂層 11 的一個主面上積層黏合劑樹脂/填料複合體 21。密接性強化樹脂層 11 擔負作爲黏合劑樹脂/填料複合體 21 的支撐體的作用。黏合劑樹脂/填料複合體 21 具有放熱性功能。

【0047】 多層成型體 1 可較佳地用作放熱性構件。放熱性構件可爲多層成型體 1 本身，亦可爲包含多層成型體 1 與其他構件者。其他構件例如爲金屬箔、基材等。基材可由矽、陶瓷、樹脂或金屬等構成。金屬的例子包括：銅、鋁、不鏽鋼 (steel use stainless, SUS)、鐵、鎂、鎳、及氧化鋁等。樹脂的例子包括：胺基甲酸酯樹脂、環氧樹脂、丙烯酸系樹脂、聚醯亞胺樹脂、PET 樹脂、聚醯胺樹脂、聚醯胺醯亞胺樹脂等。

【0048】 藉由使具有多層成型體 1 的放熱性構件貼著或固定於要

放熱裝置，而可藉由多層成型體 1 使由要放熱裝置產生的熱有效地放熱。要放熱裝置例如為用於汽車控制的電力控制用功率裝置。另外，本說明書中所謂的要放熱裝置包括：以電子電路基板構件、半導體裝置、鋰離子電池構件、太陽電池構件、液晶顯示器等平板顯示器的光源裝置或薄膜電晶體（thin film transistor，TFT）基板、行動電話所搭載的大規模積體電路（large scale integrated circuit，LSI）等電子零件、使用發光二極體（light emitting diode，LED）、螢光燈等的照明器具等為代表的全部的發熱電子零件、發熱設備。

【0049】 具有多層成型體 1 的放熱性構件可藉由任意的方法直接、或介隔基材等與要放熱裝置固設。可在放熱性構件側設置黏接材層，亦可在與放熱性構件固設的相對側設置黏接材層。另外，亦可不設置黏接材層而進行物理性按住而固定。另外，亦可藉由熱壓接等將基材與密接性強化樹脂層接合。基材的例子可列舉上述的例子。

【0050】 多層成型體可為進一步積層黏接材層者。即，可為在至少一個主面的最表面積層黏接材層而成的多層成型體。該黏接材層的被接合部可列舉：要放熱裝置、基材、或構成放熱性構件的其他的層或基材等。設置黏接材層的面可為密接性強化樹脂層 11 側，亦可為黏合劑樹脂/填料複合體 21 側，還可為上述兩者。即，如圖 2A 所示般，可製成在密接性強化樹脂層 11 的最表層側設置黏接材層 31 而成的多層成型體 1a，或者如圖 2B 所示般，可製成

在黏合劑樹脂/填料複合體 21 的最表層側設置黏接材層 31 而成的多層成型體 1b。另外，如圖 2C 所示般，可製成在密接性強化樹脂層 11 的最表層側、及黏合劑樹脂/填料複合體 21 的最表層側設置黏接材層 31、黏接材層 32 而成的多層成型體 1c。另外，可成為黏接材層不設置於要放熱裝置等與多層成型體 11 的接觸面的整個面而設置於一部分面的形態。

【0051】 密接性強化樹脂層 11 是玻璃轉移溫度為 120°C 以上、小於 260°C ，包含以主鏈上含有碳數 3 以上的脂肪族單元的聚醯亞胺樹脂為主成分的聚醯亞胺組成物。密接性強化樹脂層 11 的候補樹脂亦可考慮：環氧系、酚系、丙烯酸系、聚醯胺系、聚醯胺醯亞胺系的樹脂等。然而，含有醯胺基的聚醯胺系、聚醯胺醯亞胺系的樹脂由於親水性高而引起吸水率變高，從而有經時性能劣化的擔憂。另外，關於環氧系、酚系、丙烯酸系樹脂，耐熱性說不上充分。另外，藉由芳香族二胺與芳香族四羧酸而得的芳香族聚醯亞胺，雖然耐熱性優異，但為剛直而柔軟性說不上高。第 1 實施形態的密接性強化樹脂層 11 由於使用以主鏈上含有碳數 3 以上的脂肪族單元的聚醯亞胺樹脂為主成分的聚醯亞胺組成物，且使玻璃轉移溫度為 120°C 以上、小於 260°C ，因此可提供耐熱性、柔軟性優異的層。

【0052】 密接性強化樹脂層 11 的膜厚是將厚度設為 50 nm 以上、 $9\text{ }\mu\text{m}$ 以下。藉由將密接性強化樹脂層 11 的厚度設為 $9\text{ }\mu\text{m}$ 以下，而可有效地發揮黏合劑樹脂/填料複合體的無機填料的功能。

即，可有效地發揮無機填料的放熱功能。另外，藉由將密接性強化樹脂層 11 的厚度設為 50 nm 以上，而可擔負作為支撐體的作用，並且可兼具良好的強化性、密接性。密接性強化樹脂層 11 的厚度的更佳範圍是 100 nm $\sim$ 9 μ m，尤佳的範圍是 500 nm $\sim$ 8 μ m，特佳的範圍是 3 μ m $\sim$ 7 μ m。

【0053】 以下，對作為構成密接性強化樹脂層 11 的聚醯亞胺組成物的主成分的聚醯亞胺樹脂進行說明。聚醯亞胺樹脂是使二胺與四羧酸二酐成分反應而獲得作為聚醯亞胺前驅物的聚醯胺酸，然後藉由脫水、環化反應進行聚醯亞胺化而成者。聚醯亞胺樹脂較佳為相對於作為聚醯亞胺前驅物的聚醯胺酸，而將醯亞胺化率設為 80%以上。更佳為 85%以上。藉由塗佈將醯亞胺化率為 80%以上的聚醯亞胺溶解於有機溶劑中的聚醯亞胺組成物並乾燥而得，而即便在將密接性強化樹脂層 11 製成薄膜時，亦可有效地提高強度。

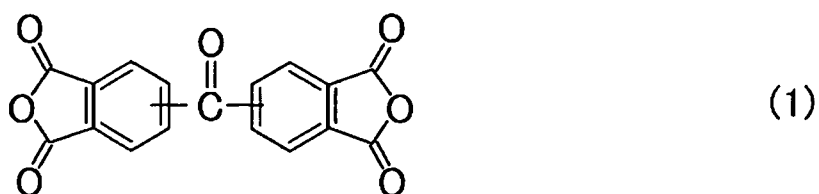
【0054】 聚醯亞胺樹脂中除了碳數 3 以上的脂肪族單元外，較佳為具有二苯甲酮骨架、且使聚醯亞胺樹脂的末端為胺基。相對於構成聚醯亞胺的四羧酸二酐與二胺的合計，具有二苯甲酮骨架的芳香族四羧酸二酐、與具有二苯甲酮骨架的芳香族二胺的合計較佳為 5 莫耳% $\sim$ 49 莫耳%，更佳為 9 莫耳% $\sim$ 30 莫耳%。藉由將具有二苯甲酮骨架的芳香族四羧酸二酐與具有二苯甲酮骨架的芳香族二胺的合計設為 5 莫耳%以上，而可使一分子所含的源自二苯甲酮骨架的羰基、與其他分子的末端胺基充分地形成氫鍵。或者可

使同一分子內所含的源自二苯甲酮骨架的羰基與末端胺基充分地形成氫鍵。因此，可進一步提高耐熱性，並且維持高溫下的彈性。另外，碳數 3 以上的脂肪族單元、及二苯甲酮骨架可被導入至一個二胺或一個四羧酸二酐中。

【0055】 另外，爲了使聚醯亞胺的分子末端爲胺基，只要使進行反應的二胺成分（b 莫耳）多於四羧酸二酐成分（a 莫耳）即可。具體而言，構成聚醯亞胺的四羧酸二酐（a 莫耳）與二胺（b 莫耳）的莫耳比，較佳爲 $a/b=0.8$ 以上、小於 1.0，更佳爲 $0.95\sim0.999$ 。藉由使 a/b 小於 1.0，而可使分子末端爲胺基。或者可使同一分子內所含的源自二苯甲酮骨架的羰基與末端胺基充分地形成氫鍵。因此，可更有效地獲得耐熱性。

【0056】 二苯甲酮骨架的導入可導入至二胺、四羧酸二酐的任一種或兩者。較佳爲包含具有二苯甲酮骨架的芳香族四羧酸二酐。具有二苯甲酮骨架的芳香族四羧酸二酐的較佳例可列舉下述通式（1）。

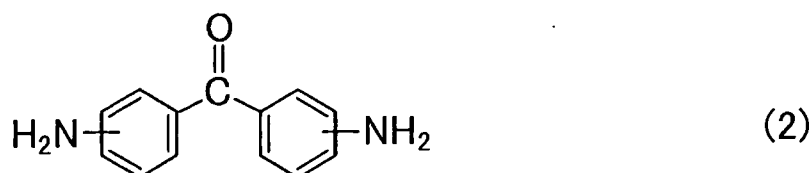
【0057】



【0058】 另外，具有二苯甲酮骨架的芳香族二胺的較佳例可列舉

下述通式 (2)。

【0059】



● 【0060】 就上述理由而言，相對於構成聚醯亞胺的四羧酸二酐與二胺的合計，通式 (1) 所示的具有二苯甲酮骨架的芳香族四羧酸二酐、及通式 (2) 所示的具有二苯甲酮骨架的芳香族二胺的合計含量較佳為設為 5 莫耳%以上、49 莫耳%以下。更佳為 9 莫耳%～30 莫耳%。另外，較佳為包含胺當量為 4,000 以上、20,000 以下的聚醯亞胺。藉由將胺當量設為上述範圍，而可更良好地獲得高溫下的黏彈性特性。

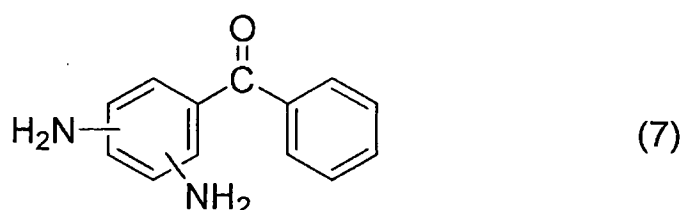
● 【0061】 通式 (1) 所示的具有二苯甲酮骨架的芳香族四羧酸二酐的較佳例可列舉：3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸二酐及 2,3',3,4'-二苯甲酮四甲酸二酐。這些可為一種或組合二種以上。

● 【0062】 另外，通式 (2) 所示的具有二苯甲酮骨架的芳香族二胺可列舉：選自由 3,3'-二胺基二苯甲酮、3,4'-二胺基二苯甲酮、及 4,4'-二胺基二苯甲酮所組成組群中的一種以上。這些可為一種或組合二種以上。

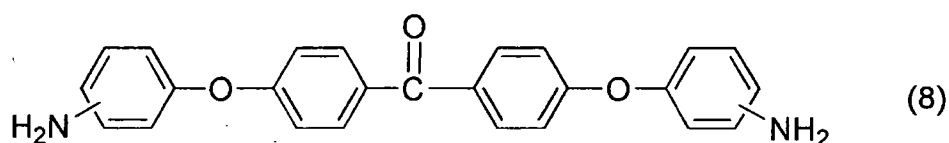
● 【0063】 上述通式 (2) 以外的具有二苯甲酮骨架的較佳的二胺

可例示：3,4-二胺基二苯甲酮等下述通式（7）所示的化合物。另外，下述通式（8）所示的化合物亦可例示為較佳的例子。

【0064】



【0065】



【0066】 聚醯亞胺樹脂中所含的主鏈上碳數 3 以上的脂肪族單元藉由使用二胺、四羧酸二酐的任一種或兩種所含的脂肪族單元，而可導入至聚醯亞胺樹脂中。此處，所謂「主鏈上碳數 3 以上的脂肪族單元」，是指成為聚醯亞胺樹脂的骨架的主鏈包含碳數 3 以上的脂肪族單元。脂肪族單元為脂環式化合物、脂肪族鏈的任一種。碳數 3 以上的脂肪族單元中可在脂肪族單元的任一位置包含 N 原子或 O 原子。另外，碳數 3 以上的脂肪族單元的主鏈可鍵結側鏈。

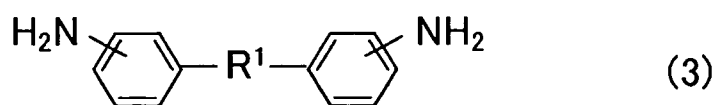
【0067】 二胺、四羧酸二酐分別獨立地可為一種或組合二種以

上。例如可分別獨立地使用單一或多種作為二胺的芳香族二胺、脂肪族二胺。另外，可在一種二胺中導入芳香族單元與脂肪族單元。關於四羧酸二酐，亦可與二胺相同。

【0068】 將碳數 3 以上的脂肪族單元導入至二胺時，較佳為相對於全部二胺單元，而製成 5 莫耳%以上的具有碳數 3 以上的脂肪族單元的二胺。藉由設為 5 莫耳%以上，而可更有效地對密接性強化樹脂層賦予柔軟性。為了賦予更高的柔軟性，較佳為將具有碳數 3 以上的脂肪族單元的二胺設為 10 莫耳%以上。具有碳數 3 以上的脂肪族單元的二胺的比例可為 100 莫耳%，但就良好地保持聚醯亞胺的耐熱性的觀點而言，較佳為設為 45 莫耳%以下。

【0069】 具有碳數 3 以上的脂肪族單元的二胺的較佳例可列舉：下述通式（3）或/及通式（4）所示的脂肪族二胺。

【0070】



【0071】 通式（3）中， R^1 為主鏈上可含有 N 原子、O 原子的碳數 3 以上的脂肪族單元。構成主鏈的原子數的合計較佳為 3～500，更佳為 7～300。另外，通式（3）的 R^1 中的主鏈是將分子末端的 2 個苯基連結的脂肪族單元中，包含除構成側鏈的原子以外的原子的鏈。脂肪族單元可進一步具有包含 C、N、H、O 的任一

種以上的原子的側鏈。 R^1 中的側鏈是與構成主鏈的原子連結的 1 價基團。每 1 個上述側鏈的原子數的合計較佳為 10 以下。側鏈的例子不僅包括甲基等烷基，亦包括氫原子等。

【0072】



【0073】 通式 (4) 中， R^2 是主鏈上可含有 N 原子、O 原子的碳數 3 以上的脂肪族單元。構成主鏈的原子數的合計較佳為 3～500，更佳為 7～300。另外，通式 (4) 的 R^2 中的主鏈是將分子末端的 2 個胺基連結的脂肪族單元中，包含除構成側鏈的原子以外的原子的鏈。脂肪族單元可進一步具有包含 C、N、H、O 的任一種以上的原子的側鏈。 R^1 中的側鏈是與構成主鏈的原子連結的 1 價基團。每 1 個上述側鏈的原子數的合計較佳為 10 以下。側鏈的例子不僅包括甲基等烷基，亦包括氫原子等。

【0074】 具有碳數 3 以上的脂肪族單元的通式 (3) 的 R^1 或通式 (4) 的 R^2 的較佳例包括：具有源自二乙三胺、三乙四胺、四乙五胺等聚伸烷基聚胺的結構的主鏈；具有伸烷基的主鏈；具有聚烷二醇結構的主鏈；具有烷基醚結構的主鏈；具有聚伸烷基碳酸酯結構的主鏈；具有伸烷氧基或聚伸烷氧基的主鏈等，較佳為可列舉：具有伸烷氧基或聚伸烷氧基的主鏈。

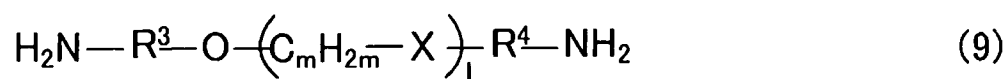
【0075】 所謂聚伸烷氧基，是含有伸烷氧基作為重複單元的 2 價連結基，可例示：將伸乙氧基單元作為重複單元的「 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_u-$ 」、或將伸丙氧基單元作為重複單元的「 $-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{-CH}_3)\text{O})_v-$ 」(u 與 v 為重複數)等。聚伸烷氧基中的伸烷氧基單元的重複數較佳為 2~50，更佳為 2~20。聚伸烷氧基可包含多種伸烷氧基單元。

【0076】 伸烷氧基的伸烷基部分及構成聚伸烷氧基的伸烷氧基單元的伸烷基部分的碳數較佳為 1~10，更佳為 2~10，尤佳為 4~10。就柔軟性的觀點而言，較佳為伸丁基。構成伸烷氧基的伸烷基的例子包括：亞甲基、伸乙基、伸丙基及伸丁基等。

【0077】 R^1 或 R^2 的主鏈中，將伸烷氧基或聚伸烷氧基與末端胺基連結的基團並無特別限制，可為伸烷基、伸芳基、伸烷基羰氧基、伸芳基羰氧基等，就提高末端胺基的反應性的觀點而言，較佳為伸烷基。

【0078】 脂肪族二胺的更佳例可列舉下述通式 (9)。

【0079】



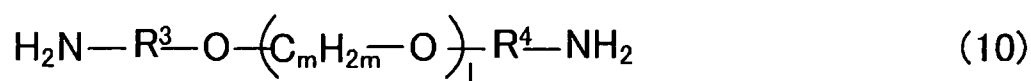
【0080】 式 (9) 中， R^3 及 R^4 分別獨立地表示包含選自由羰基、氧基羰基、碳數 6 以上的芳香族基及碳數 1 以上的脂肪族基所組

成組群中的至少 1 種的有機基。X 表示 -O-、-S-、-NH-、-ONH-、或 -OS-。式 (9) 中的 l 表示 1~50 的整數，較佳為表示 1~20 的整數。m 表示 1 以上的整數，較佳為表示 2~10 的整數，更佳為表示 4~10 的整數。就柔軟性的觀點而言，較佳為伸丁基。

【0081】 R^3 及 R^4 中的包含碳數 1 以上的脂肪族基的有機基的例子包括：亞甲基、伸乙基、伸丙基等碳數 1~10 的伸烷基等，包含碳數 6 以上的芳香族基的有機基的例子包括：伸苯基等。就獲得耐熱性的方面而言，較佳為包含芳香族基的有機基，就獲得柔軟性、可撓性的方面而言，較佳為包含脂肪族基的有機基。

【0082】 通式 (9) 的更佳例可列舉通式 (10)。通式 (10) 所示的脂肪族二胺由於含有長鏈伸烷氧基，因此所得的聚醯亞胺具有高柔軟性。

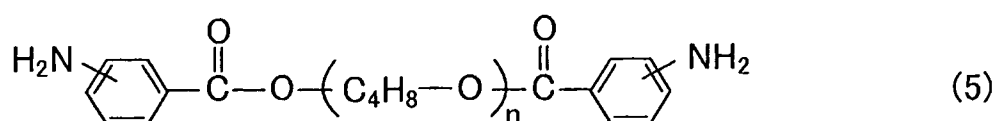
【0083】



【0084】 R^3 及 R^4 、m、l 與通式 (9) 相同。

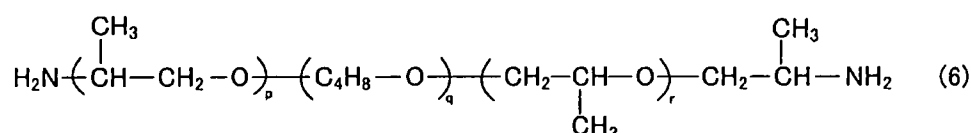
【0085】 通式 (10) 所示的脂肪族二胺的更佳例可列舉通式 (5)、或通式 (6) 的二胺。

【0086】



【0087】 通式（5）中， n 表示 1~50 的整數，較佳為表示 10~20 的整數。通式（5）中的重複單元能夠以嵌段的形式導入，亦可無規地導入。

【0088】



【0089】 通式（6）中， p 、 q 及 r 分別獨立地表示 0~10 的整數。其中 $p+q+r$ 為 1 以上。通式（6）中的各重複單元能夠以嵌段的形式導入，亦可無規地導入。藉由使用通式（6）所示的脂肪族二胺，而可對密接性強化樹脂層 11 賦予高的柔軟性。

【0090】 脂環族二胺的較佳例包括：環丁二胺、1,2-環己二胺、1,3-環己二胺、1,4-環己二胺、二(胺基甲基)環己烷[1,4-雙(胺基甲基)環己烷除外的雙(胺基甲基)環己烷]、二胺基雙環庚烷、二胺基甲基雙環庚烷（包括降莖烷二胺等降莖烷二胺類）、二胺基氧基雙環庚烷、二胺基甲氧基雙環庚烷（包括氧雜降莖烷二胺）、異佛酮二胺、二胺基三環癸烷、二胺基甲基三環癸烷、雙(胺基環己基)甲烷[或亞甲基雙(環己基胺)]、雙(胺基環己基)亞異丙基等。其中

可列舉降莢烷二胺、1,2-環己二胺、1,3-環己二胺、1,4-環己二胺。

【0091】 主鏈上含有碳數 3 以上的脂肪族單元的脂肪族四羧酸二酐的較佳例可列舉以下者。即可列舉：環丁烷四甲酸二酐、1,2,3,4-環戊烷四甲酸二酐、1,2,4,5-環己烷四甲酸二酐、雙環[2.2.1]庚烷-2,3,5,6-四甲酸二酐、雙環[2.2.2]辛-7-烯-2,3,5,6-四甲酸二酐、雙環[2.2.2]辛烷-2,3,5,6-四甲酸二酐、2,3,5-三羧基環戊基乙酸二酐、雙環[2.2.1]庚烷-2,3,5-三甲酸-6-乙酸二酐、1-甲基-3-乙基環己-1-烯-3-1,2,5,6-四甲酸二酐、4-(2,5-二氧四氫呋喃-3-基)-四氫萘-1,2-二甲酸二酐、3,3',4,4'-二環己基四甲酸二酐等。

【0092】 用以獲得聚醯亞胺的二胺成分當然亦可包括上述結構以外的其他二胺。其他二胺的例子可列舉：間苯二胺、鄰苯二胺、對苯二胺、間胺基苳基胺、對胺基苳基胺、雙(3-胺基苳基)硫醚、(3-胺基苳基)(4-胺基苳基)硫醚、雙(4-胺基苳基)硫醚、雙(3-胺基苳基)亞砒、(3-胺基苳基)(4-胺基苳基)亞砒、雙(3-胺基苳基)砒、(3-胺基苳基)(4-胺基苳基)砒、雙(4-胺基苳基)砒、3,3'-二胺基二苳基甲烷、3,4'-二胺基二苳基甲烷、4,4'-二胺基二苳基甲烷、4,4'-二胺基二苳基醚、3,3'-二胺基二苳基醚、3,4'-二胺基二苳基醚、1,3-雙(3-胺基苳氧基)苳、1,3-雙(4-胺基苳氧基)苳、1,3-雙(3-(3-胺基苳氧基)苳氧基)苳、1,3-雙(3-(4-胺基苳氧基)苳氧基)苳、1,3-雙(4-(3-胺基苳氧基)苳氧基)苳、1,3-雙(3-(3-胺基苳氧基)苳氧基)-2-甲基苳、1,3-雙(3-(4-胺基苳氧基)苳氧基)-4-甲基苳、1,3-雙(4-(3-胺基苳氧基)苳氧基)-2-乙基苳、1,3-雙(3-(2-胺基苳氧基)苳氧基)-5-第

二丁基苯、1,3-雙(4-(3-胺基苯氧基)苯氧基)-2,5-二甲基苯、1,3-雙(4-(2-胺基-6-甲基苯氧基)苯氧基)苯、1,3-雙(2-(2-胺基-6-乙基苯氧基)苯氧基)苯、1,3-雙(2-(3-胺基苯氧基)-4-甲基苯氧基)苯、1,3-雙(2-(4-胺基苯氧基)-4-第三丁基苯氧基)苯、1,4-雙(3-(3-胺基苯氧基)苯氧基)-2,5-二-第三丁基苯、1,4-雙(3-(4-胺基苯氧基)苯氧基)-2,3-二甲基苯、1,4-雙(3-(2-胺基-3-丙基苯氧基)苯氧基)苯、1,2-雙(3-(3-胺基苯氧基)苯氧基)-4-甲基苯、1,2-雙(3-(4-胺基苯氧基)苯氧基)-3-正丁基苯、1,2-雙(3-(2-胺基-3-丙基苯氧基)苯氧基)苯、4,4'-雙(4-胺基苯基)-1,4-二異丙基苯、3,4'-雙(4-胺基苯基)-1,4-二異丙基苯、3,3'-雙(4-胺基苯基)-1,4-二異丙基苯、雙[4-(3-胺基苯氧基)苯基]甲烷、雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]甲烷、1,1-雙[4-(3-胺基苯氧基)苯基]乙烷、1,1-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]乙烷、1,2-雙[4-(3-胺基苯氧基)苯基]乙烷、1,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]乙烷、2,2-雙[4-(3-胺基苯氧基)苯基]丙烷、2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙烷、2,2-雙[4-(3-胺基苯氧基)苯基]丁烷、2,2-雙[3-(3-胺基苯氧基)苯基]-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷、2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷、4,4'-雙(3-胺基苯氧基)聯苯、4,4'-雙(4-胺基苯氧基)聯苯、3,3'-雙(4-胺基苯氧基)聯苯、雙[4-(3-胺基苯氧基)苯基]酮、雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]酮、雙[4-(3-胺基苯氧基)苯基]硫醚、雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]硫醚、雙[4-(3-胺基苯氧基)苯基]亞砷、雙[4-(胺基苯氧基)苯基]亞砷、雙[4-(3-胺基苯氧基)苯基]砷、雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]砷、1,4-雙[4-(3-胺基苯氧基)苯

甲醯基]苯、1,3-雙[4-(3-胺基苯氧基)苯甲醯基]苯、4,4'-雙[3-(4-胺基苯氧基)苯甲醯基]二苯基醚、4,4'-雙[3-(3-胺基苯氧基)苯甲醯基]二苯基醚、4,4'-雙[4-(4-胺基- α,α -二甲基苄基)苯氧基]二苯甲酮、4,4'-雙[4-(4-胺基- α,α -二甲基苄基)苯氧基]二苯基砜、雙[4-{4-(4-胺基苯氧基)苯氧基}苯基]砜、1,4-雙[4-(4-胺基苯氧基)- α,α -二甲基苄基]苯、1,3-雙[4-(4-胺基苯氧基)- α,α -二甲基苄基]苯等。其中可列舉：1,3-雙(3-胺基苯氧基)苯、1,3-雙(4-胺基苯氧基)苯、2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙烷、雙(3-胺基苯基)砜、雙(4-胺基苯基)砜、4,4'-雙(4-胺基苯基)-1,4-二異丙基苯、3,4'-雙(4-胺基苯基)-1,4-二異丙基苯、3,3'-雙(4-胺基苯基)-1,4-二異丙基苯、3,3'-雙(4-胺基苯氧基)聯苯、2,2'-雙(三氟甲基)-1,1'-聯苯-4,4'-二胺、3,3'-二甲基聯苯胺、3,4'-二甲基聯苯胺、4,4'-二甲基聯苯胺等作為較佳例。

【0093】 構成聚醯亞胺的四羧酸二酐可進一步包括除了具有碳數 3 以上的脂肪族單元的四羧酸二酐、具有二苯甲酮骨架的芳香族四羧酸二酐以外的其他四羧酸二酐。其他四羧酸二酐並無特別限定。芳香族四羧酸二酐的較佳例可列舉：作為聯苯四甲酸二酐的 3,3',4,4'-聯苯四甲酸二酐、1,1',2,2'-聯苯四甲酸二酐、2,2',3,3'-聯苯四甲酸二酐、2,3',3,4'-聯苯四甲酸二酐等。另外，可列舉：均苯四甲酸二酐、雙(3,4-二羧基苯基)醚二酐、雙(3,4-二羧基苯基)硫醚二酐、雙(3,4-二羧基苯基)砜二酐、雙(3,4-二羧基苯基)甲烷二酐、2,2-雙(3,4-二羧基苯基)丙烷二酐、2,2-雙(3,4-二羧基苯基)-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷二酐、1,3-雙(3,4-二羧基苯氧基)苯二酐、

1,4-雙(3,4-二羧基苯氧基)苯二酐、4,4'-雙(3,4-二羧基苯氧基)聯苯二酐、2,2-雙[(3,4-二羧基苯氧基)苯基]丙烷二酐、2,3,6,7-萘四甲酸二酐、1,4,5,8-萘四甲酸二酐、2,2',3,3'-二苯甲酮四甲酸二酐、2,2-雙(2,3-二羧基苯基)丙烷二酐、2,2-雙(2,3-二羧基苯基)-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷二酐、雙(2,3-二羧基苯基)醚二酐、雙(2,3-二羧基苯基)硫醚二酐、雙(2,3-二羧基苯基)砒二酐、1,3-雙(2,3-二羧基苯氧基)苯二酐、1,4-雙(2,3-二羧基苯氧基)苯二酐、1,2,5,6-萘四甲酸二酐、4,4'-間苯二甲醯基二鄰苯二甲酸酐、重氮二苯基甲烷-3,3',4,4'-四甲酸二酐、重氮二苯基甲烷-2,2',3,3'-四甲酸二酐、2,3,6,7-噻噸酮四甲酸二酐、2,3,6,7-蒽醌四甲酸二酐、2,3,6,7-氧雜蒽酮(xanthone)四甲酸二酐、乙烯四甲酸二酐等。

【0094】 在四羧酸二酐包含苯環等芳香環時，芳香環上的氫原子的一部分或全部可被選自氟基、甲基、甲氧基、三氟甲基、及三氟甲氧基等的基團取代。另外，在四羧酸二酐包含苯環等芳香環時，根據目的可具有選自乙炔基、苯并環丁烯-4'-基、乙烯基、烯丙基、氰基、異氰酸酯基、氮基(nitrilo)、及異丙烯基等成為交聯點的基團。這些可為一種或組合二種以上。

【0095】 爲了不大幅損失柔軟性而獲得高耐熱性，較佳爲添加作為其他四羧酸二酐的芳香族四羧酸二酐。較佳例可列舉：3,3',4,4'-聯苯四甲酸二酐、2,3',3,4'-聯苯四甲酸二酐、2,3',2,3'-聯苯四甲酸二酐等。這些中特佳爲 3,3',4,4'-聯苯四甲酸二酐。就不大幅損失柔軟性而有效地獲得高耐熱性的觀點而言，較佳爲聯苯四甲酸二

酐在全部酸二酐中含有 40 mol%以上、90 mol%以下，更佳為設為 55 mol%以上、85 mol%以下。

【0096】 藉由使用主鏈上含有碳數 3 以上的脂肪族單元、且具有源自芳香族四羧酸二酐或芳香族二胺的二苯甲酮骨架、且分子末端具有胺基、而且在全部酸二酐中含有 40 mol%以上、90 mol%以下的聯苯四甲酸二酐者作為聚醯亞胺樹脂，則除了優異的柔軟性外，還可更有效地提高耐熱性。

【0097】 密接性強化樹脂層 11 的玻璃轉移溫度設為 120℃ 以上、小於 260℃。更佳的範圍為 130℃～210℃。藉由將密接性強化樹脂層 11 的玻璃轉移溫度設為小於 260℃，而提高與進行多層化時的其他層的密接性，或者實現低彈性模數化以導入塑化效果高的分子結構，進而促進柔軟性的提高。另外，藉由將玻璃轉移溫度設為 120℃ 以上，而可更有效地發揮聚醯亞胺樹脂的耐熱性。另外，即便將密接性強化樹脂層 11 薄膜化，亦可充分地發揮出作為支撐層的強度。

【0098】 另外，本說明書中所謂的密接性強化樹脂層 11 的玻璃轉移溫度，是指藉由以下方法而測定的值。即，準備包含厚度 50 μm 的密接性強化樹脂層即聚醯亞胺樹脂層的樣品膜。使用 TA 儀器（TA instruments）公司製造的 RSA-II，藉由拉伸模式在測定頻率 1 Hz 的條件下，進行該樣品膜的固體黏彈性的溫度分散測定，並測定儲存彈性模數 E' 與損失彈性模數 E'' 。並且，設為由所得的損失正切 $\tan\delta=E''/E'$ 的峰值導出「玻璃轉移溫度」的值。

【0099】 上述樣品膜的（玻璃轉移溫度+30℃）的擴展黏彈性較佳為 1.0×10^5 Pa 以上，更佳為 1.0×10^6 Pa 以上。擴展黏彈性是在上述玻璃轉移溫度的測定中所得的固體黏彈性的分布（profile）中，以（玻璃轉移溫度+30℃）時的儲存彈性模數 E' 的形式求出。

【0100】 上述樣品膜在 23℃ 時的伸長率，較佳為 50% 以上，更佳為 80% 以上。此種聚醯亞胺樹脂組成物適合於要求可撓性的用途。膜的伸長率是將切割成寬度 10 mm、長度 140 mm 的包含聚醯亞胺樹脂組成物的膜，在 23℃ 下藉由 TENSILON（藤西隆）向長度方向以速度 50 mm/分鐘拉伸，以此時的（斷裂時的樣品膜的長度）/（樣品膜的原長度）來表示。

【0101】 聚醯亞胺樹脂的數量平均分子量較佳為 $6.0 \times 10^3 \sim 1.0 \times 10^6$ ，更佳為 $8.0 \times 10^3 \sim 4.0 \times 10^4$ 。聚醯亞胺樹脂的數量平均分子量可藉由凝膠滲透層析法（gel permeation chromatography, GPC）測定。

【0102】 如上所述，聚醯亞胺樹脂藉由具有源自芳香族四羧酸二酐或芳香族二胺的二苯甲酮骨架、且分子末端設為胺基，而一個聚醯亞胺分子所含的源自二苯甲酮骨架的羰基、與其他聚醯亞胺分子的末端胺基形成氫鍵，而可獲得高耐熱性。另外，若聚醯亞胺進一步具有源自脂肪族二胺的長鏈伸烷氧基，則對溶劑的溶解性高，所得的聚醯亞胺膜具有高柔軟性，因此較佳。

【0103】 第 1 實施形態的聚醯亞胺樹脂組成物可在不脫離本發明的主旨的範圍內含有各種添加劑。例如可適當添加紫外線吸收

劑、保存穩定劑、黏接助劑、及表面改質劑等。另外，在不對耐熱性、柔軟性造成影響，不脫離本發明的主旨的範圍內，亦可含有其他樹脂。

【0104】 黏合劑樹脂/填料複合體 21 是含有黏合劑樹脂、及 30 體積%以上的無機填料的層。藉由將無機填料的含量設為 30 體積%以上，而可更良好地保持放熱性。若可在與黏合劑樹脂的組合中形成成型體，則無機填料的含量的上限並無限定，通常若考慮到成型性，則為 95 體積%以下。無機填料的含量的更佳範圍為 30 體積%以上、70 體積%以下，特佳為 30 體積%以上、65 體積%以下。無機填料可為一種或組合二種以上。

【0105】 黏合劑樹脂/填料複合體 21 的黏合劑樹脂若具有耐熱性，且可分散無機填料，則並無特別限定，較佳例可列舉：胺基甲酸酯樹脂、環氧樹脂、丙烯酸系樹脂、聚醯亞胺樹脂、PET 樹脂、聚醯胺樹脂、聚醯胺醯亞胺樹脂、雙酚 A 型環氧化合物、雙酚 F 型環氧化合物等環氧化合物；丙烯酸羧基乙酯、丙二醇丙烯酸酯、丙烯酸乙氧基化苯酯及脂肪族環氧丙烯酸酯等丙烯酸酯化合物；亞甲基雙苯基二異氰酸酯（methylene-bisphenyl-diisocyanate，MDI）、甲苯二異氰酸酯（toluene diisocyanate，TDI）、六亞甲基二異氰酸酯（hexamethylene diisocyanate，HDI）及二甲苯二異氰酸酯（xylene diisocyanate，XDI）等異氰酸酯化合物；4,4'-二苯基甲烷雙順丁烯二醯亞胺、雙-(3-乙基-5-甲基-4-順丁烯二醯亞胺苯基)甲烷、間苯雙順丁烯二醯

亞胺及胺基苯氧基苯-雙順丁烯二醯亞胺 (APB-BMI) 等順丁烯二醯亞胺化合物；及烯基取代耐地醯亞胺 (nadiimide) 等耐地醯亞胺化合物、聚醯亞胺樹脂等。在欲對聚醯亞胺樹脂組成物賦予感光性時，可列舉：在聚醯亞胺樹脂組成物中含有丙烯酸酯化合物等光硬化性樹脂或光硬化劑等而成者。亦可利用密接性強化樹脂層所用的聚醯亞胺樹脂作為黏合劑樹脂。

【0106】 無機填料若具有放熱性，則並無特別限定，較佳例可使用：氮化硼、氮化鋁、氧化鋁、氧化鋁水合物、氧化矽、氮化矽、碳化矽 (silicon carbide)、金剛石 (diamond)、羥磷灰石、鈦酸鋇、銅、鋁、二氧化矽、氧化鎂、二氧化鈦、氮化矽、碳化矽等具有導熱性的材料。這些中，特別是就導熱性、電絕緣性優異、化學性穩定而言，較佳為氧化鋁、氮化硼等。無機填料的平均粒徑並無特別限定，例如為 $0.5\ \mu\text{m} \sim 100\ \mu\text{m}$ 。

【0107】 黏合劑樹脂/填料複合體 21 在不對放熱性、耐熱性等物性造成影響的範圍內可任意添加添加劑。例如可添加用以提高黏合劑樹脂中的無機填料的相溶性的分散劑，或者為了提高與所積層的密接性強化樹脂層的黏接性，而添加黏接助劑、黏接劑等。例如可添加矽烷偶合劑 (silane coupling agent) 等表面改質劑等。

【0108】 接著，對第 1 實施形態的多層成型體 1 的製造方法進行說明。首先，使二胺與四羧酸二酐反應而獲得聚醯胺酸，接著將聚醯胺酸脫水、環化而獲得聚醯亞胺。在形成末端胺時，可相對於二胺的合計莫耳數而將四羧酸二酐的合計莫耳數設為 $0.95 \sim$

0.999，藉此容易地獲得。

【0109】 聚醯亞胺樹脂可為無規聚合物，亦可為嵌段聚合物，就容易獲得二胺成分的特性而言，較佳為嵌段聚合物。

【0110】 本發明的聚醯亞胺樹脂組成物可為清漆狀，亦可為片狀（亦包括膜狀）。在聚醯亞胺樹脂組成物為清漆狀時，聚醯亞胺樹脂組成物根據需要可進一步含有極性溶劑。極性溶劑的例子，除了 N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N,N-二乙基甲醯胺、N,N-二乙基乙醯胺、N,N-二甲基甲氧基乙醯胺、二甲基亞砷、六甲基磷醯胺、N-甲基-2-吡咯啉酮、二甲基砷、1,3,5-三甲基苯等外，還包括：這些 2 種以上的混合溶劑、或這些溶劑與苯、甲苯、二甲苯、苯甲腈、二噁烷、環己烷等的混合溶劑等。

【0111】 就提高塗敷性的觀點等而言，聚醯亞胺清漆中的樹脂固體成分的濃度較佳為 5 質量%～50 質量%，更佳為 10 質量%～30 質量%。將 23 質量%的聚醯亞胺分散於 N-甲基吡咯烷酮(N-methyl pyrrolidinone, NMP) 與三甲基苯的混合溶劑中而得的聚醯亞胺清漆，藉由 E 型黏度計在 25℃測定的黏度較佳為 5.0×10^2 mPa·s～ 1.0×10^6 mPa·s，更佳為 1.0×10^3 mPa·s～ 5.0×10^4 mPa·s。藉此，所得的聚醯亞胺膜的機械強度等會提高。

【0112】 聚醯亞胺樹脂的胺當量較佳為 4,000～20,000，更佳為 4,500～18,000。聚醯亞胺的胺當量以「聚醯亞胺的數量平均分子量/1 分子中所含的胺基數」來定義。1 分子中所含的胺基當然包括末端胺基，亦包括其以外的胺基等。胺當量為上述範圍的聚醯亞

胺，由於聚醯亞胺總體中的末端胺基的存在比例高，因此導入二苯甲酮骨架時，可產生大量的與二苯甲酮骨架所含的羰基的氫鍵，而可更有效地提高聚醯亞胺的耐熱性。

【0113】 本發明的聚醯亞胺樹脂組成物由於含有可溶解於溶劑的聚醯亞胺，因此可用作聚醯亞胺清漆。因此，可將本發明的聚醯亞胺樹脂組成物塗佈於基材上後，進行乾燥而形成聚醯亞胺層。如此，無需將本發明的聚醯亞胺樹脂組成物的塗膜在高溫下進行醯亞胺化的步驟，因此，在耐熱性低的基材上亦可塗佈形成聚醯亞胺層。

【0114】 在實施了脫模處理的脫模基材（例如脫模膜、脫模片）41 上，如圖 3A 所示般，塗佈本發明的聚醯亞胺樹脂組成物，然後進行乾燥，而獲得包含聚醯亞胺樹脂組成物的密接性強化樹脂層 11 的塗膜。此時，密接性強化樹脂層的厚度為 50 nm 以上、9 μ m 以下。在塗佈密接性強化樹脂層並乾燥時，塗膜的乾燥溫度較佳為 250°C 以下。然後，如圖 3B 所示般，將預先製備的黏合劑樹脂/填料複合體組成物塗佈於密接性強化樹脂層 11 上，然後進行乾燥而獲得黏合劑樹脂/填料複合體 21。本發明的密接性強化樹脂層 11 藉由與黏合劑樹脂/填料複合體 21 直接成膜，而表現優異的黏接性，但並不排除在黏合劑樹脂/填料複合體 21 與密接性強化樹脂層 11 之間塗佈易黏接劑等進行接合。接著，藉由將脫模基材 41 剝離，而獲得如圖 1 所示的多層成型體 1。

【0115】 另外，多層成型體 1 的製造方法並不限定於上述方法，

在不脫離本發明的主旨的範圍內可進行各種變形。例如可使黏合劑樹脂/填料複合體 21、與密接性強化樹脂層 11 進行熱壓接，而獲得多層成型體。

【0116】 根據第 1 實施形態，將聚醯胺酸製成塗膜後不形成聚醯亞胺，而在塗膜前變換為聚醯亞胺。因此，有在積層密接性強化樹脂層時無需用以醯亞胺化的加熱步驟的優異的優點。因此，無需高溫加熱處理而可獲得可靠性更高的多層成型體。另外，由於未使用熱硬化型樹脂，因此亦有無需硬化處理的優點。另外，由於不使用熱交聯劑便可實現耐熱性，因此可維持熱塑性。因此，亦可將密接性強化樹脂層 11 進行重複利用。另外，本申請案發明不使用熱交聯劑便可實現耐熱性，但並不排除在不脫離本發明的主旨的範圍內使用熱交聯劑。

【0117】 另外，藉由使用在密接性強化樹脂層 11 的聚醯亞胺樹脂的主鏈上導入碳數為 3 以上的脂肪族單元，並且玻璃轉移溫度為 120℃ 以上、小於 260℃ 者，而可實現高耐熱性，且賦予優異的柔軟性。其結果可提高與黏合劑樹脂/填料複合體 21 的密接性。因此，可提供可靠性高的多層成型體。且由於將密接性強化樹脂層的厚度設為 50 nm 以上、9 μm 以下，因此可有效地發揮黏合劑樹脂/填料複合體的無機填料的功能，並且可兼具強化性、密接性。

【0118】 另外，根據在密接性強化樹脂層 11 上將黏合劑樹脂/填料複合體 21 製成塗膜而將兩者接合的方法，而具有製造步驟簡便的優異的效果。

【0119】 另外，多層成型體可形成爲片狀（亦包括膜狀），因此可切割成所期望的大小而貼附於任意的位置，因此操作性優異。另外，由於可形成爲片狀，因此特別適合於要求輕薄短小化的用途。而且，藉由設置柔軟性高的密接性強化樹脂層，而可提高耐衝擊性並確保可靠性。而且，若將黏合劑樹脂/填料複合體 21 製成薄膜，則可使多層成型體的厚度變薄，亦可用作可撓性構件的放熱性構件。

● 【0120】 另外，在本發明的聚醯亞胺樹脂中，除了碳數 3 以上的脂肪族單元外，若含有源自芳香族四羧酸二酐或芳香族二胺的二苯甲酮骨架，且分子末端含有胺基，則藉由使一分子所含的源自二苯甲酮骨架的羰基、與其他分子的末端胺基充分地形成氫鍵，而可實現更優異的耐熱性，並可維持高溫下的彈性模數。而且，根據本發明的聚醯亞胺樹脂，藉由在構成聚醯亞胺樹脂的全部酸二酐中含有 40 mol%以上、90 mol%以下的聯苯四甲酸二酐，而不會大幅損失柔軟性，而可更有效地提高耐熱性。

● 【0121】 [第 2 實施形態]

【0122】 接著，對與上述實施形態不同的多層成型體的一例進行說明。第 2 實施形態的多層成型體除了以下方面外，基本構成與上述第 1 實施形態相同。即在以下方面不同：第 1 實施形態的多層成型體的密接性強化樹脂層僅爲 1 層，但第 2 實施形態的多層成型體的密接性強化樹脂層爲 2 層。

【0123】 圖 4 表示第 2 實施形態的多層成型體的一例的示意性剖

面圖。多層成型體 2 成爲藉由密接性強化樹脂層 11、密接性強化樹脂層 12 夾持黏合劑樹脂/填料複合體 21 的構成。

【0124】 根據多層成型體 2，由於黏合劑樹脂/填料複合體 21 藉由密接性強化樹脂層 11、密接性強化樹脂層 12 夾持，因此可更有效地增加無機填料的添加量。其結果可更有效地發揮無機填料的功能。

【0125】 根據第 2 實施形態的多層成型體，由於密接性強化樹脂層 11、密接性強化樹脂層 12、及黏合劑樹脂/填料複合體 21 使用與上述第 1 實施形態相同者，因此可獲得與上述第 1 實施形態相同的效果。

【0126】 [第 3 實施形態]

【0127】 第 3 實施形態的多層成型體除了以下方面外，基本構成與上述第 1 實施形態相同。即在以下方面不同：第 1 實施形態的多層成型體應用於放熱性構件，但第 3 實施形態的多層成型體用於電磁波遮蔽構件。

【0128】 構成第 3 實施形態的多層成型體的黏合劑樹脂/填料複合體的無機填料設爲具有電磁波遮蔽性的填料。此種例可使用：金屬、金屬氧化物、無定形碳粉、石墨、經金屬鍍敷的填料。金屬可列舉：銅、鋁、鎳、鐵、金、銀、鉑、鎢、鉻、鈦、錫、鉛、鈮等。這些可爲一種或組合二種以上而使用。另外，可使用軟磁性填料作爲填料。軟磁性填料例如可列舉：磁性不鏽鋼（Fe-Cr-Al-Si 合金）、鋁矽鐵粉（Sendust）（Fe-Si-Al 合金）、高導

磁合金 (permalloy) (Fe-Ni 合金)、矽銅 (Fe-Cu-Si 合金)、Fe-Si 合金、Fe-Si-B (-Cu-Nb) 合金、Fe-Ni-Cr-Si 合金、Fe-Si-Cr 合金、Fe-Si-Al-Ni-Cr 合金等。另外，可使用鐵氧體 (ferrite) 或純鐵粒子。鐵氧體例如可列舉：Mn-Zn 鐵氧體、Ni-Zn 鐵氧體、Mn-Mg 鐵氧體、Mn 鐵氧體、Cu-Zn 鐵氧體、Cu-Mg-Zn 鐵氧體等軟鐵氧體，或作為永久磁鐵材料的硬鐵氧體。

【0129】 根據第 3 實施形態的多層成型體，可特佳地用於電磁波遮蔽構件用途。另外，由於密接性強化樹脂層及黏合劑樹脂/填料複合體使用與上述第 1 實施形態相同者，因此可獲得與上述第 1 實施形態相同的效果。

【0130】 [第 4 實施形態]

【0131】 第 4 實施形態的多層成型體除了以下方面外，基本構成與上述第 1 實施形態相同。即在以下方面不同：第 1 實施形態的多層成型體應用於放熱性構件，但第 4 實施形態的多層成型體適合於兼具電磁波遮蔽功能與放熱性功能的放熱性電磁波遮蔽構件。

【0132】 圖 5 表示第 4 實施形態的多層成型體的示意性剖面圖。第 4 實施形態的多層成型體 3 具備：密接性強化樹脂層 11、具有放熱性的黏合劑樹脂/填料複合體 21、及具有電磁波遮蔽性的黏合劑樹脂/填料複合體 22。

【0133】 根據第 4 實施形態的多層成型體，可藉由具有放熱性的黏合劑樹脂/填料複合體 21 賦予放熱性，可藉由具有電磁波遮蔽性

的黏合劑樹脂/填料複合體 22 賦予電磁波遮蔽性。因此，藉由一個多層成型體，可兼具放熱性與電磁波遮蔽性。在黏合劑樹脂/填料複合體 21、黏合劑樹脂/填料複合體 22 之間可積層密接性強化樹脂層來提高強度。另外，如第 2 實施形態般，亦可以夾持黏合劑樹脂/填料複合體 21、黏合劑樹脂/填料複合體 22 的方式配置密接性強化樹脂層。

【0134】 根據第 4 實施形態的多層成型體，可特佳地應用於電磁波遮蔽構件用途。另外，由於密接性強化樹脂層及黏合劑樹脂/填料複合體使用與上述第 1 實施形態相同者，因此可獲得與上述第 1 實施形態相同的效果。

【0135】 另外，上述實施形態可較佳地組合而利用。另外，在上述實施形態中，敘述了將黏合劑樹脂/填料複合體形成為片狀的例子，但並不限定於片狀，可製成與用途相對應的成型體。另外，多層成型體不僅可製成平面形狀，亦可製成曲面形狀。而且，上述中，敘述了應用於放熱性構件與電磁波遮蔽性構件的例子，但並不限定於此，可較佳地應用於各種用途。

【0136】 《實施例》

【0137】 以下，藉由實施例對本發明更詳細地進行說明，但本發明並不受以下實施例任何限定。

【0138】 [實施例 1]

【0139】 （聚醯亞胺清漆的製備）

【0140】 在將 N-甲基吡咯烷酮（以下「NMP」）與均三甲苯以 7：

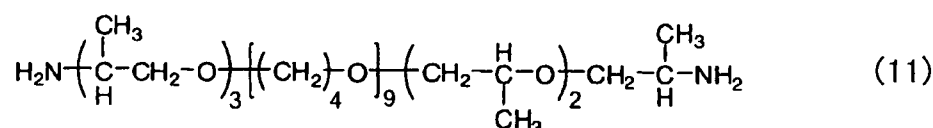
3 的比率製備的溶劑中，將 3 種二胺（APB、14EL、XTJ-542）、與 2 種酸二酐（s-BPDA、BTDA），以 APB：14EL：XTJ-542：s-BPDA：BTDA=0.8：0.1：0.1：0.79：0.2 的莫耳比進行調配。

【0141】 APB：1,3-雙(3-胺基苯氧基)苯（三井化學公司製造）

【0142】 14EL：聚-1,4-丁二醇二對胺基苯甲酸酯（ELASMER-1000）（伊原化學（IHARA CHEMICAL INDUSTRY）公司製造）

【0143】 XTJ-542：下述式（11）所示的聚醚胺（製品名：JEFFAMINE、亨斯邁（HUNTSMAN）公司製造）

【0144】



【0145】 s-BPDA：3,3',4,4'-聯苯四甲酸二酐（JFE 化學公司製造）

【0146】 BTDA：3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸二酐

【0147】 將所得的混合物在可導入乾燥氮氣的燒瓶內攪拌 4 小時以上，而獲得樹脂固體成分重量為 20 質量%～25 質量%的聚醚胺酸溶液。將所得的聚醚胺酸溶液充分地攪拌後，一邊在附有迪安-斯塔克（Dean-Stark）管的燒瓶內攪拌，一邊將反應體系加熱至 180℃ 左右，將藉由脫水反應而產生的水取出至體系外而獲得聚醚胺亞胺清漆 A。

【0148】（黏合劑樹脂/填料複合體的製作）

【0149】作為黏合劑樹脂，主劑是使用 Epiform（註冊商標）R-2100（索馬龍（SOMAR）公司製造），硬化劑是使用 Epiform（註冊商標）H30（索馬龍公司製造）。相對於樹脂而分別在主劑、硬化劑中調配相當於 48 體積%的氧化鋁填料 DAW07（電氣化學工業（DENKA）公司製造）作為填料，使用自轉公轉式攪拌機「太郎脫泡攪拌機 AR-250」（新基（Thinky）公司製造），攪拌 20 分鐘左右。冷卻後，將主劑與填料的混合物、以及硬化劑與填料的混合物，以 R2100：H-30=5：1 的比率的方式進行調配，使用太郎脫泡攪拌機攪拌 1 分鐘左右，藉此製作黏合劑樹脂/填料複合體的硬化前液狀混合物。

【0150】（多層成型體的製作）

【0151】以 10 mm/sec 的速度，將上述聚醯亞胺清漆塗敷於實施了脫模處理的 PET 膜上。塗敷方法並無特別限定，例如可使用：輥塗機、模塗機、棒塗機、唇模塗佈機（lip coater）、缺角輪塗佈機（comma coater）等。將所得的塗膜以 180℃ 乾燥 10 分鐘而將溶劑除去，而獲得聚醯亞胺層（膜厚=約 5 μm ）。接著，將藉由上述方法而得的黏合劑樹脂/填料複合體的硬化前液狀混合物塗佈於聚醯亞胺膜表面並乾燥。將所得的塗膜以 80℃ 加熱硬化 1 小時，而形成約 50 μm 厚度的黏合劑樹脂/填料複合體。然後，自上述聚醯亞胺層剝離 PET 膜，而獲得片狀多層成型體。

【0152】（玻璃轉移溫度）

【0153】 以 10 mm/秒的速度將所得的聚醯亞胺清漆塗敷於經脫模處理的 PET 膜上後，以 200℃ 乾燥 10 分鐘將溶劑除去。藉由鑷子 (pincet) 將乾燥後所得的膜自 PET 膜剝離，而獲得膜厚 50 μm 的聚醯亞胺膜。使用 TA 儀器公司製造的 RSA-II，測定所製作的聚醯亞胺膜的儲存彈性模數 E' 與損失彈性模數 E'' ，藉由拉伸模式、在測定頻率 1 Hz 下進行固體黏彈性的溫度分散測定。接著，由損失正切 $\tan\delta=E''/E'$ 的峰值導出玻璃轉移溫度。

● 【0154】 (耐熱性評價)

【0155】 評價所製作的片狀多層成型體 (樣品) 的耐熱性。將對象樣品切出寬度 10 mm×長度 100 mm 的短條狀而作為樣品膜。使該樣品膜浮在加熱至特定溫度的焊料浴槽上並評價樣品膜的耐熱性。將其結果表示於表 1A。

【0156】 ◎：280℃、30 秒後亦不熔融而維持形狀，而且可撈起樣品膜的情形

● 【0157】 ○：260℃、60 秒後亦不熔融而維持形狀的情形

【0158】 ×：260℃、60 秒以內熔融的情形

【0159】 (耐折性評價)

【0160】 將樣品的柔軟性 (可撓性) 作為評價的指標進行耐折性評價。將對象樣品切出寬度 10 mm×長度 50 mm 的短條狀而作為樣品膜。將樣品膜的單側固定於彎折試驗機的夾具上，在介隔 $R=3$ mm 的彎折部的樣品的相對側懸掛 100 g 的砝碼，評價樣品的耐折性。將所得的結果表示於表 1A、表 1B。

【0161】 ○：具有 100 次以上的耐折性的樣品

【0162】 ×：小於 100 次而斷裂的樣品

【0163】 （放熱性評價）

【0164】 評價所製作的樣品的導熱率。具體而言，測定樣品的「熱擴散率 α 」、「比熱 C_p 」及「密度 ρ 」，將這些測定值應用於以下的數學式 1 而算出。

【0165】 （數學式 1） 導熱率 $\lambda = \text{熱擴散率 } \alpha \times \text{比熱 } C_p \times \text{密度 } \rho$

【0166】 熱擴散率是藉由雷射閃光法（laser flash method）而測定。測定裝置設為雷射閃光法熱常數測定裝置（TC-9000、愛發科理工（ULVAC-RIKO）公司製造）。比熱是藉由示差掃描熱析（differential scanning calorimeter，DSC）法測定。測定裝置設為 Diamond DSC 裝置（帕金艾爾瑪（PerkinElmer）公司製造）。藉由電子天平測定重量，根據樣品面積與樣品厚度算出體積，並算出密度。

【0167】 ○：1.0 W/m·K 以上的導熱率

【0168】 ×：小於 1.0 W/m·K 的導熱率

【0169】 （醯亞胺化率）

【0170】 藉由紅外線（Infrared，IR）法求出醯亞胺化率。具體而言，將基於 $1480\text{ cm}^{-1} \sim 1500\text{ cm}^{-1}$ 左右的苯環的峰值作為基準，將其吸光度設為 A，將基於 1720 cm^{-1} 左右的醯亞胺環的峰值的吸光度設為 B。將以 $250^\circ\text{C} \times 1$ 小時煅燒對象樣品而製作的膜的 B/A 作為基準值 C（醯亞胺化率 100%）。另一方面，將以 $150^\circ\text{C} \times 30$ 分鐘

煅燒對象樣品而製作的膜的 B/A 除以基準值 C ，將所得值乘以 100 而得的值作為醯亞胺化率（%）。

【0171】（實施例 2）

【0172】將黏合劑樹脂/填料複合體的填料 DAW07 的調配量設為 65 體積%，除此以外，藉由與實施例 1 相同的方法製作多層成型體，並進行評價。

【0173】（實施例 3）

【0174】將作為密接性強化樹脂層的聚醯亞胺層的乾燥後厚度設為 $3\ \mu\text{m}$ ，除此以外，以與實施例 1 相同的方式製作多層成型體，並進行評價。

【0175】（實施例 4）

【0176】將作為密接性強化樹脂層的聚醯亞胺層的乾燥後厚度設為 $7\ \mu\text{m}$ ，除此以外，以與實施例 1 相同的方式製作多層成型體，並進行評價。

【0177】（實施例 5）

【0178】使用氮化硼填料 UHP-1（昭和電工公司製造）作為黏合劑樹脂/填料複合體的填料，且將調配量設為 31 體積%，除此以外，以與實施例 1 相同的方式製作多層成型體，並進行評價。

【0179】（實施例 6）

【0180】使用氮化硼填料 UHP-1（昭和電工公司製造）作為黏合劑樹脂/填料複合體的填料，且將調配量設為 40 體積%，除此以外，以與實施例 1 相同的方式製作多層成型體，並進行評價。

【0181】 （實施例 7）

【0182】 除了以下方面以外，以與實施例 1 相同的方式製作多層成型體，並進行評價。即，在製作聚醯亞胺清漆時，使用 pBAPP、14EL 這 2 種作為二胺，使用 s-BPDA、BTDA 這 2 種作為酸二酐，以 pBAPP：14EL：s-BPDA：BTDA=0.8：0.2：0.79：0.2 的莫耳比進行調配，藉此獲得聚醯亞胺清漆 B，除此以外，以與實施例 1 相同的方式製備聚醯亞胺清漆。另外，使用氮化硼填料 UHP-1（昭和電工公司製造）作為黏合劑樹脂/填料複合體的填料，且將調配量設為 31 體積%，除此以外，以與實施例 1 相同的方式製作黏合劑樹脂/填料複合體。

【0183】 pBAPP：2,2-雙(4-(4-胺基苯氧基)苯基)丙烷（和歌山精化公司製造）

【0184】 （實施例 8）

【0185】 製作聚醯亞胺清漆時，使用 APB、14EL、XTJ-542 這 3 種作為二胺，使用 s-BPDA 作為酸二酐，以 APB：14EL：XTJ-542：s-BPDA=0.8：0.1：0.1：0.99 的莫耳比進行調配，藉此獲得聚醯亞胺清漆 C，除此以外，以與實施例 1 相同的方式製備聚醯亞胺清漆，並進行評價。

【0186】 （實施例 9）

【0187】 製作聚醯亞胺清漆時，使用 APB、14EL 這 2 種作為二胺，使用 s-BPDA 與 BTDA 這 2 種作為酸二酐，以 APB：14EL：s-BPDA：BTDA=0.7：0.3：0.79：0.2 的莫耳比進行調配，藉此獲

得聚醯亞胺清漆 F，除此以外，以與實施例 1 相同的方式製備聚醯亞胺清漆，並進行評價。

【0188】 (實施例 10)

【0189】 製作聚醯亞胺清漆時，使用 pBAPP、14EL 這 2 種作為二胺，使用 s-BPDA 與 BTDA 這 2 種作為酸二酐，以 pBAPP:14EL:s-BPDA:BTDA=0.9:0.1:0.69:0.3 的莫耳比進行調配，藉此獲得聚醯亞胺清漆 G，除此以外，以與實施例 1 相同的方式製備聚醯亞胺清漆，並進行評價。

【0190】 (比較例 1)

【0191】 不形成作為密接性強化樹脂層的聚醯亞胺層，而直接將黏合劑樹脂/填料複合體形成於經脫模處理的 PET 膜上，除此以外，以與實施例 1 相同的方法製作樣品，並進行評價。即，製作單獨的未形成密接性強化樹脂層的黏合劑樹脂/填料複合體的樣品，並進行評價。

【0192】 (比較例 2)

【0193】 將填料 DAW07 的調配量設為 10 體積%作為黏合劑樹脂/填料複合體的填料，除此以外，以與比較例 1 相同的方法製作樣品，並進行評價。

【0194】 (比較例 3)

【0195】 將填料 DAW07 的調配量設為 65 體積%作為黏合劑樹脂/填料複合體的填料，且製作多層成型體時，將作為密接性強化樹脂層的聚醯亞胺層的乾燥後厚度設為 15 μm ，除此以外，以與實施

例 1 相同的方式製作多層成型體，並進行評價。

【0196】（比較例 4）

【0197】 製作黏合劑樹脂/填料複合體時，使用氮化硼填料 UHP-1（昭和電工公司製造）作為填料，且將調配量設為 40 體積%，將作為密接性強化樹脂層的聚醯亞胺層的乾燥後厚度設為 15 μm ，除此以外，以與實施例 1 相同的方式製作多層成型體，並進行評價。

【0198】（比較例 5）

【0199】 製作黏合劑樹脂/填料複合體時，使用 14EL 作為二胺，使用 s-BPDA 作為酸二酐，以 14EL：s-BPDA=1.0：0.99 的莫耳比進行調配，將所得的聚醯亞胺清漆 D 用作黏合劑樹脂，而製作混合物，且不形成作為密接性強化樹脂層的聚醯亞胺層，而直接將上述混合物塗佈於經脫模處理的 PET 膜上，以 130℃ 進行乾燥而得，除此以外，以與實施例 1 相同的方式製作多層成型體，並進行評價。

【0200】（比較例 6）

【0201】 製作聚醯亞胺清漆時，使用 APB、pBAPP 這 2 種作為二胺，使用 s-BPDA 作為酸二酐，以 APB：pBAPP：s-BPDA=0.5：0.5：0.98 的莫耳比進行調配，藉此獲得聚醯亞胺清漆 E，除此以外，以與實施例 1 相同的方式製備聚醯亞胺清漆，並進行評價。

【0202】 將實施例 1～實施例 10 的結果表示於表 1A，將比較例 1～比較例 6 的結果表示於表 1B。另外，測定各實施例的醯亞胺化率，結果確認到均為 80%以上。另外，確認到乾燥後的塗膜與

塗膜前的聚醯亞胺清漆的醯亞胺化率實質上相同。

【0203】 [表 1A]

	聚醯亞胺	填料	填料填充量 (體積%)	聚醯亞胺厚度 (μm)	Tg ($^{\circ}\text{C}$)	耐折性 @3.0 mm	放熱性雷射閃光 厚度方向	耐熱性
實施例 1	清漆 A	氧化鋁 DAW07	48	5	150	○ (>100 次)	○ (1.1 W/m·K)	◎
實施例 2	清漆 A	氧化鋁 DAW07	65	5	150	○ (>100 次)	○ (1.3 W/m·K)	◎
實施例 3	清漆 A	氧化鋁 DAW07	48	3	150	○ (>100 次)	○ (1.2 W/m·K)	◎
實施例 4	清漆 A	氧化鋁 DAW07	48	7	150	○ (>100 次)	○ (1.0 W/m·K)	◎
實施例 5	清漆 A	氮化硼 UHP-1	31	5	150	○ (>100 次)	○ (1.0 W/m·K)	◎
實施例 6	清漆 A	氮化硼 UHP-1	40	5	150	○ (>100 次)	○ (2.0 W/m·K)	◎
實施例 7	清漆 B	氮化硼 UHP-1	31	5	165	○ (>100 次)	○ (1.0 W/m·K)	◎
實施例 8	清漆 C	氧化鋁 DAW07	48	5	150	○ (>100 次)	○ (1.1 W/m·K)	○
實施例 9	清漆 F	氧化鋁 DAW07	48	5	125	○ (>100 次)	○ (1.1 W/m·K)	○
實施例 10	清漆 G	氧化鋁 DAW07	48	5	200	○ (>100 次)	○ (1.1 W/m·K)	◎

【0204】 [表 1B]

	聚醯亞胺	填料	填料填充量 (體積%)	聚醯亞胺厚度 (μm)	Tg ($^{\circ}\text{C}$)	耐折性 @3.0 mm	放熱性雷射閃光厚度方 向	耐熱性
比較例 1	無	氧化鋁 DAW07	48	-	-	× (1 次)	○ (1.2 W/m·K)	◎
比較例 2	無	氧化鋁 DAW07	10	-	-	× (50 次)	× (0.5 W/m·K)	◎
比較例 3	清漆 A	氧化鋁 DAW07	65	15	150	○ (>100 次)	× (0.5 W/m·K)	◎
比較例 4	清漆 A	氮化硼 UHP-1	40	15	150	○ (>100 次)	× (0.8 W/m·K)	◎
比較例 5	清漆 D	氧化鋁 DAW07	48	-	-	○ (>100 次)	○ (1.2 W/m·K)	×
比較例 6	清漆 E	氧化鋁 DAW07	48	5	225	× (1 次)	○ (1.1 W/m·K)	◎

【0205】 根據表 1A 可知，在包含主鏈上含有碳數 3 以上的脂肪族單元的聚醯亞胺樹脂、將密接性強化樹脂層的厚度設為 9 μm 以下、將黏合劑樹脂/填料複合體的無機填料含量設為 30 體積%以上的實施例中，耐熱性、放熱性均良好。另外可知，實施例中，耐折性均優異。另一方面，根據表 1B，在未設置密接性強化樹脂層的比較例 1、比較例 2 中，見到耐折性不良。另外，根據比較例 3、比較例 4 的結果可知，即便是包含主鏈上含有碳數 3 以上的脂肪族單元的聚醯亞胺樹脂者，在密接性強化樹脂層的厚度為 15 μm 的例中，放熱性亦劣化。另外，如比較例 6 般，即便密接性強化樹脂層的厚度為 9 μm 以下，若使用主鏈上不含碳數 3 以上的脂肪族單元的聚醯亞胺樹脂，則亦可獲得耐折性不良的結果。並且可知，藉由使用在主鏈上導入碳數 3 以上的脂肪族單元的聚醯亞胺，而可有效地發揮耐折性。

[產業上之可利用性]

【0206】 本發明的多層成型體可實現因無機填料的高填充化帶來的高性能化，且可實現高可靠性化，因此藉由選擇放熱性優異的材料作為無機填料，而可用作放熱性構件。另外，藉由選擇電磁波遮蔽性優異的材料作為無機填料，而可用作電磁波遮蔽構件。另外，藉由選擇電導性填料，而亦可用作導電性構件。作為具體的對象，可用作：電子電路基板構件、半導體裝置、鋰離子電池構件、太陽電池構件、液晶顯示器等平板顯示器、行動電話所搭載的大規模積體電路（LSI）等電子零件，使用 LED、螢光燈等的

為第 101149866 號中文專利範圍無劃線修正本

修正日期:104 年 12 月 23 日

照明器具等放熱性構件，電磁波遮蔽構件等。根據本發明的多層成型體所用的密接性強化樹脂層，由於耐熱性、柔軟性優異，因此亦可容易地用於要求可撓性的用途等。另外，亦可使用保護構件、絕緣性無機填料等用作絕緣構件等。

【0207】 該申請案主張以 2011 年 12 月 26 日申請的日本申請特願 2011-283611 為基礎的優先權，其揭示的全部內容引用至本文中。

【符號說明】

【0208】

1、1a、1b、2、3：多層成型體

11、12：密接性強化樹脂層

21：黏合劑樹脂/填料複合體

31、32：黏接材層

41：脫模基材

申請專利範圍

104年12月23日 修正
劃線 頁(本)

1. 一種多層成型體，其包括：

黏合劑樹脂/填料複合體，含有黏合劑樹脂、及 30 體積%以上、95 體積%以下的無機填料；及

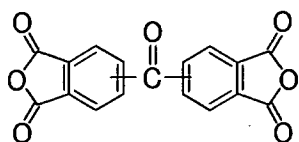
密接性強化樹脂層，積層於上述黏合劑樹脂/填料複合體的至少一個主面上，其中

上述密接性強化樹脂層的厚度為 50 nm 以上、9 μ m 以下，玻璃轉移溫度為 120°C 以上、小於 260°C，並且包含聚醯亞胺組成物，上述聚醯亞胺組成物包含主鏈上含有碳數 3 以上的脂肪族單元的聚醯亞胺樹脂，

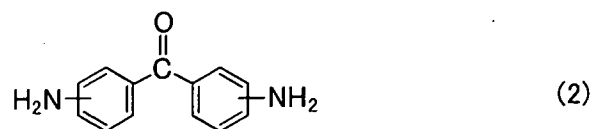
上述聚醯亞胺樹脂是包含四羧酸二酐與二胺的聚縮合單元的聚醯亞胺，且上述四羧酸二酐及上述二胺的至少一種中含有二苯甲酮骨架，且分子末端含有胺基，

構成上述聚醯亞胺樹脂的四羧酸二酐 a 莫耳與上述二胺 b 莫耳的莫耳比 a/b 為 0.95~0.999，

上述聚醯亞胺樹脂是包含四羧酸二酐與二胺的聚縮合單元的聚醯亞胺，且上述四羧酸二酐包含下述通式 (1) 所示的具有二苯甲酮骨架的芳香族四羧酸二酐、或/及構成上述聚醯亞胺的二胺包含下述通式 (2) 所示的具有二苯甲酮骨架的芳香族二胺：



(1)

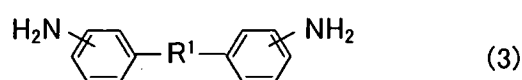


上述多層成型體包含如下的聚醯亞胺樹脂：相對於構成上述聚醯亞胺樹脂的四羧酸二酐與二胺的合計，上述通式（1）所示的具有二苯甲酮骨架的芳香族四羧酸二酐、與上述通式（2）所示的具有二苯甲酮骨架的芳香族二胺的合計含量為 5 莫耳%以上、49 莫耳%以下，且胺當量為 4,000 以上、20,000 以下。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述的多層成型體，其中上述聚醯亞胺樹脂是包含四羧酸二酐與二胺的聚縮合單元的聚醯亞胺，且上述碳數 3 以上的脂肪族單元包含於上述二胺的至少一部分中，其比例為全部二胺單元的 5 莫耳%以上。

3. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述的多層成型體，其中上述聚醯亞胺樹脂是包含四羧酸二酐與二胺的聚縮合單元的聚醯亞胺，且全部四羧酸二酐單元中含有 40 mol%以上、90 mol%以下的聯苯四甲酸二酐。

4. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述的多層成型體，其中上述聚醯亞胺樹脂是包含四羧酸二酐與二胺的聚縮合單元的聚醯亞胺，且是上述二胺包含下述通式（3）或/及通式（4）所示的脂肪族二胺的聚醯亞胺樹脂組成物：



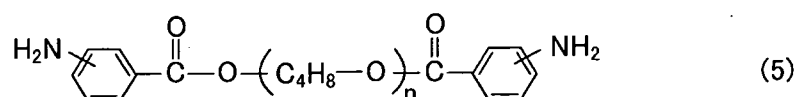
(式(3)中， R^1 是主鏈上可含有 N 原子、O 原子的上述碳數 3 以上的脂肪族單元，構成上述主鏈的原子數的合計為 3~500；上述碳數 3 以上的脂肪族單元可進一步具有包含 C、N、H、O 中的任一種以上的原子的側鏈，且每 1 個上述側鏈的原子數的合計為 10 以下)



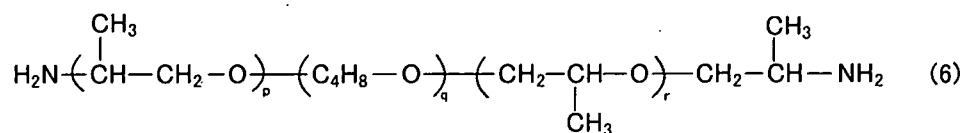
(式(4)中， R^2 是主鏈上可含有 N 原子、O 原子的碳數 3 以上的脂肪族單元，構成上述主鏈的原子數的合計為 3~500；上述脂肪族單元可進一步具有包含 C、N、H、O 中的任一種以上的原子的側鏈，且每 1 個上述側鏈的原子數的合計為 10 以下)。

5. 如申請專利範圍第 4 項所述的多層成型體，其中上述通式(3)的 R^1 或上述通式(4)的 R^2 是具有包含伸烷氧基或聚伸烷氧基的主鏈的脂肪族單元，且上述伸烷氧基的伸烷基部分、及構成上述聚伸烷氧基的伸烷氧基單元的伸烷基成分的碳數為 1~10。

6. 如申請專利範圍第 4 項所述的多層成型體，其中上述通式(3)所示的脂肪族二胺為下述通式(5)所示的化合物，上述通式(4)所示的脂肪族二胺為下述通式(6)所示的化合物：



(式(5)中， n 表示 1~50 的整數)



(式(6)中，p、q 及 r 分別獨立地表示 0~10 的整數；其中 p+q+r 為 1 以上)。

7. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述的多層成型體，其中上述通式(1)所示的具有二苯甲酮骨架的芳香族四羧酸二酐為選自由 3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸二酐及 2,3',3,4'-二苯甲酮四甲酸二酐所組成組群中的一種以上，上述通式(2)所示的具有二苯甲酮骨架的芳香族二胺為選自由 3,3'-二胺基二苯甲酮、3,4'-二胺基二苯甲酮及 4,4'-二胺基二苯甲酮所組成組群中的一種以上。

8. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述的多層成型體，其中在至少一個主面的最表面進一步形成黏接材層。

9. 一種多層成型體的製造方法，其包括以下步驟：

形成厚度為 50 nm 以上、9 μm 以下的密接性強化樹脂層，上述密接性強化樹脂層包含聚醯亞胺組成物，上述聚醯亞胺組成物包含主鏈上含有碳數 3 以上的脂肪族單元的聚醯亞胺樹脂；及

在上述密接性強化樹脂層上形成含有黏合劑樹脂、及 30 體積%以上、95 體積%以下的無機填料的黏合劑樹脂/填料複合體的積層體，其中

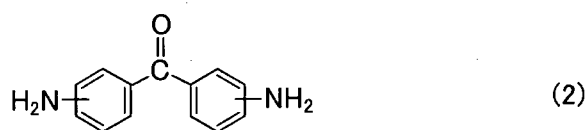
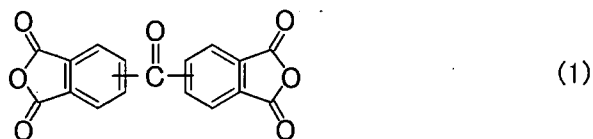
上述密接性強化樹脂層的玻璃轉移溫度為 120℃ 以上、小於 260℃，

上述聚醯亞胺樹脂是包含四羧酸二酐與二胺的聚縮合單元的

聚醯亞胺，且上述四羧酸二酐及上述二胺的至少一種中含有二苯甲酮骨架，且分子末端含有胺基，

將上述四羧酸二酐設為 a 莫耳，且將上述二胺設為 b 莫耳時，將莫耳比 a/b 設為 0.95~0.999 來進行上述聚醯亞胺樹脂的聚合，

上述聚醯亞胺樹脂是包含四羧酸二酐與二胺的聚縮合單元的聚醯亞胺，且上述四羧酸二酐包含下述通式 (1) 所示的具有二苯甲酮骨架的芳香族四羧酸二酐、或/及構成上述聚醯亞胺的二胺包含下述通式 (2) 所示的具有二苯甲酮骨架的芳香族二胺：



上述聚醯亞胺樹脂中，相對於構成上述聚醯亞胺樹脂的四羧酸二酐與二胺的合計，上述通式 (1) 所示的具有二苯甲酮骨架的芳香族四羧酸二酐、與上述通式 (2) 所示的具有二苯甲酮骨架的芳香族二胺的合計含量為 5 莫耳%以上、49 莫耳%以下，且胺當量為 4,000 以上、20,000 以下。

10. 如申請專利範圍第 9 項所述的多層成型體的製造方法，其中上述密接性強化樹脂層是以相對於聚醯亞胺前驅物而醯亞胺化率為 80%以上的方式，塗佈溶解於有機溶劑中的聚醯亞胺組成物並乾燥而得。

11. 如申請專利範圍第 9 項或第 10 項所述的多層成型體的製造方法，其中上述密接性強化樹脂層積層於脫模基材上，並積層上述黏合劑樹脂/填料複合體後，將上述脫模基材自上述密接性強化樹脂層剝離。

12. 一種電磁波遮蔽構件，其具備如申請專利範圍第 1 項至第 8 項中任一項所述的多層成型體。

13. 一種放熱性構件，其具備如申請專利範圍第 1 項至第 8 項中任一項所述的多層成型體。

圖式

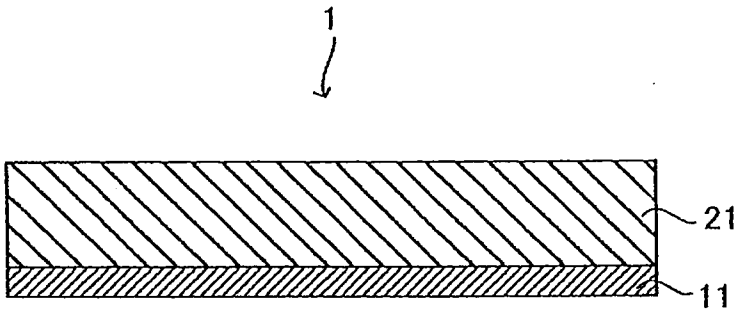


圖 1

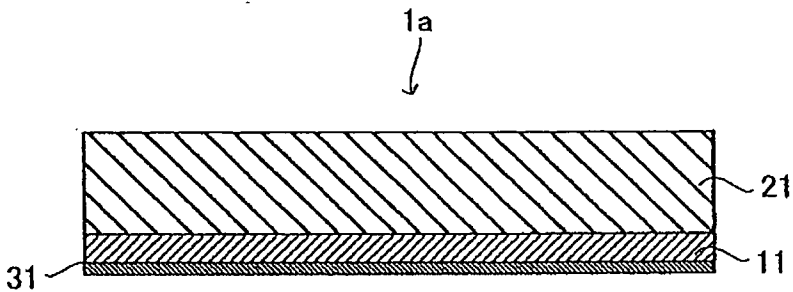


圖 2A

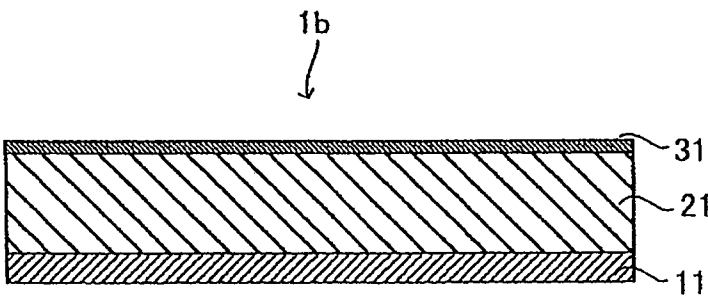


圖 2B

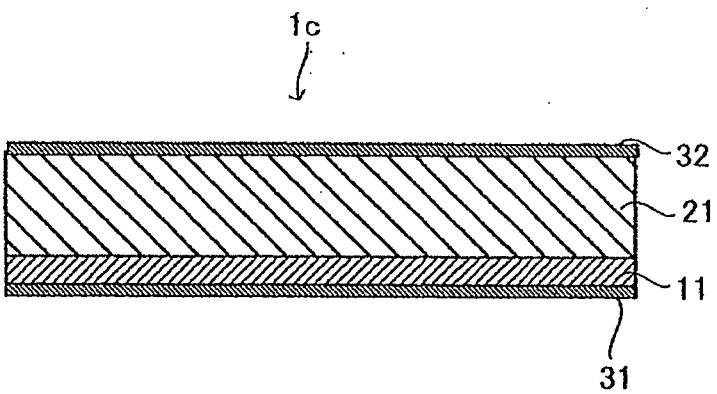


圖 2C

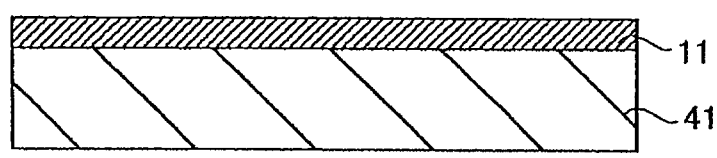


圖 3A

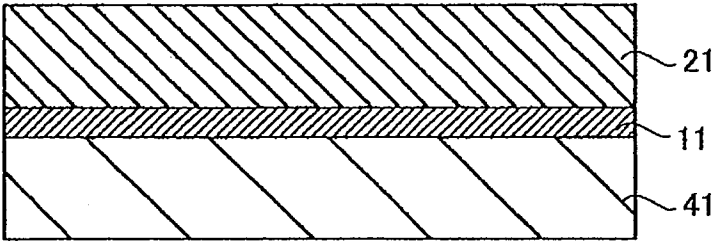


圖 3B

2
↓

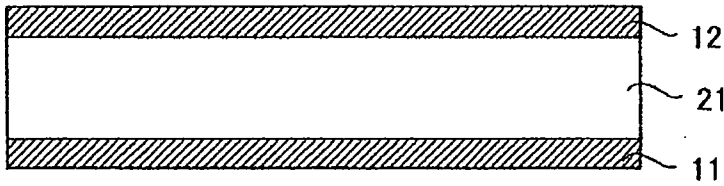


圖 4

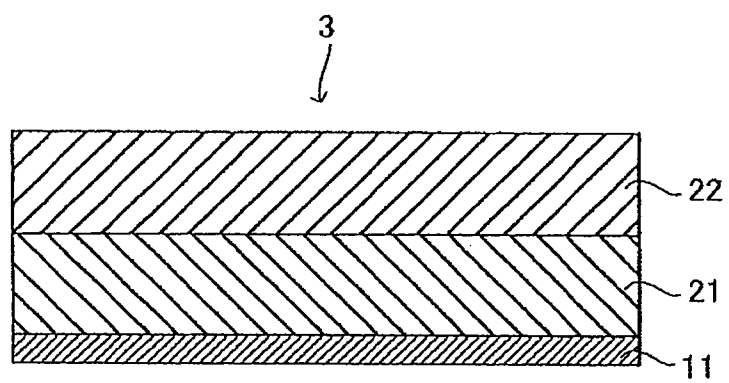


圖 5