

發明專利說明書 200416264

(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：92126362

※申請日期：92.9.24

※IPC 分類：C09D5/25

壹、發明名稱：(中文/英文)

聚醯亞胺膜及使用該聚醯亞胺膜之金屬層疊板

POLYIMIDE FILM AND LAMINATE HAVING METAL LAYER
AND SAME

貳、申請人：(共1人)

姓名或名稱：(中文/英文)

日商鐘淵化學工業股份有限公司

KANEKA CORPORATION

代表人：(中文/英文)

武田 正利

MASATOSHI TAKEDA

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

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

國籍：(中文/英文)

日本 JAPAN

參、發明人：（共 3 人）

姓 名：（中文/英文）

1. 藤原 寬

KAN FUJIHARA

2. 小野 和宏

KAZUHIRO ONO

3. 赤堀 廉一

KIYOKAZU AKAHORI

住居所地址：（中文/英文）

1. 日本國滋賀縣大津市比叡十 1-25-1

1-25-1, HIEITSUJI OTSU-SHI SHIGA 520-0104, JAPAN

2. 日本國滋賀縣大津市比叡十 2-1-2

2-1-2, HIEITSUJI OTSU-SHI SHIGA 520-0104, JAPAN

3. 日本國滋賀縣大津市雄琴北 2-23-6

2-23-6, OGOTOKITA OTSU-SHI SHIGA 520-0107, JAPAN

國 籍：（中文/英文）

1. 日本 JAPAN

2. 日本 JAPAN

3. 日本 JAPAN

肆、聲明事項：

本案係符合專利法第二十條第一項第一款但書或第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

本案申請前已向下列國家（地區）申請專利：

1.日本；2002年09月25日；特願2002-280018

2.日本；2002年09月27日；特願2002-283941

3.日本；2002年12月20日；特願2002-370978

4.

5.

主張國際優先權(專利法第二十四條)：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1.日本；2002年09月25日；特願2002-280018

2.日本；2002年09月27日；特願2002-283941

3.日本；2002年12月20日；特願2002-370978

4.

5.

主張國內優先權(專利法第二十五條之一)：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

1.

2.

主張專利法第二十六條微生物：

國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種可適宜使用於可撓性印刷基板、COF用基膜、TAB捲帶、高密度記錄媒體用基膜或PVD 2層金屬層疊板等之電子材料的聚醯亞胺膜。更具體言之，本發明係關於在300°C下之加熱收縮率很小的聚醯亞胺膜、進一步係關於一種在300°C之高溫下的加熱收縮率很小且吸濕膨脹係數或吸水率很低之聚醯亞胺膜。

又，本發明係關於鹼蝕刻性優、且嚴苛的環境條件下之薄膜安定性亦優的聚醯亞胺膜。進一步，係關於直接層疊金屬時之剝離强度高、蝕刻處理後之剝離強度保持率亦高之聚醯亞胺膜。

進一步，本發明係關於在上述聚醯亞胺膜上層疊金屬之金屬層疊板。

【先前技術】

以往，具有耐熱性或電氣絕緣性等各種優異特性之聚醯亞胺樹脂係已被廣泛使用於電子領域。例如，使用於可撓性印刷基板、COF用途之聚醯亞胺膜、TAB捲帶、高密度記錄媒體用基膜、或PVD 2層金屬層疊板等。又，聚醯亞胺樹脂係除了薄膜體以外，以固形成形體、塗布劑等之各種形態被使用，但，在薄膜體之情形下，不僅作為其單體之形態，於薄膜表面以接著劑接著銅箔或實施銅之濺鍍-銅電解電鍍，進一步係於銅箔上澆鑄或塗布聚醯亞胺樹脂之層疊體的形態亦廣泛被使用。

例如，將聚醯亞胺膜使用於可撓性印刷基板、COF用途之聚醯亞胺膜、TAB捲帶、高密度記錄媒體用基膜或PVD 2層金屬層疊板等之電子材料時，其用途上，要求加工時之尺寸安定性。但，聚醯亞胺膜係以加熱時膨脹之狀態藉接著劑貼合之可撓性印刷基板、TAB捲帶等或、在已加熱之聚醯亞胺膜表面以蒸鍍或濺鍍直接層疊金屬之PVD 2層金屬層疊板中，係冷卻金屬層疊板後，受熱收縮產生尺寸變化，蝕刻銅箔時，受貼合時之殘留應力產生尺寸變化。其結果，電路形成及IC或LSI之實裝後，實裝於電氣電子零件時之電氣電子零件側的銅箔圖案與可撓性配線基板側的電路圖案之間會產生位置偏移。

IC或LSI之實裝時，有IC、LSI均形成金屬配線之聚醯亞胺膜被浸漬於熱至高溫(約300°C)之焊接浴槽中的狀況(焊接回流步驟)，曝露於如此高溫時，在與電路圖案實裝之電氣電子零件(IC或LSI配線部)的配線圖案之間產生位置偏移的問題。又，從對於近年之環境問題的企業意識高漲，不含所謂無鉛焊接之鉛、使用高融點之焊接、進一步考慮在高溫下之聚醯亞胺膜的熱收縮性之必要性變成很受重視。從如此之背景，在高溫下之加熱收縮的目標，期盼縮小在例如300°C下之加熱收縮率。

進而，在焊接回流步驟中若聚醯亞胺膜曝露於高溫，會產生從吸濕水分所造成之聚醯亞胺膜內部的釋氣。因此，在已層疊金屬之聚醯亞胺膜等中，在金屬與聚醯亞胺膜界面形成發泡體之問題會發生。為防止此問題之發生，期待

一種吸濕膨脹係數、吸水率很小的聚醯亞胺膜。

例如，日本國公開特許公報①特開2001-270034號公報(2001年10月2日公開)中記載關於在300°C下之加熱收縮率為0.1%以下的熱壓接性聚醯亞胺膜。在此①之文獻中，記載著可使用從均苯四甲酸與對苯二胺及4,4'-二氨基二苯基醚所製造之高耐熱性的芳香族聚醯亞胺膜。但，記載於①之技術中，使熱可塑性樹脂層疊於聚醯亞胺膜的表面乃成為必要，但在一般聚醯亞胺膜之製造過程中的製作係很困難，必須有專用之製造裝置。進而，上述聚醯亞胺膜中，熱可塑性樹脂層疊於表面，表面之熱可塑性樹脂的吸水率或吸濕膨脹係數很大，進一步在耐熱性上有問題。又，就減少在300°C中之加熱收縮的觀點，係至今未著眼於有關薄膜之 $\tan \delta$ 譜峰的溫度、與在300°C下之 $\tan \delta$ 值。

又，隨著近年之電子材料或機器之進步，所使用之聚醯亞胺膜係不僅所謂耐熱性、絕緣性、耐溶劑性等之基本特徵，隨之要求更複雜更多的特徵。

其中之一，聚醯亞胺膜可被使用之環境，假想出在更嚴苛的條件例如曝露於高溫、多濕的環境之汽車內部的電路基板、汽車內部之配線被覆用途、或飛機內部之溫度差很大的部位所使用之配線被覆用途等，會考慮到薄膜本身在嚴酷的環境下之高安定性。此處，所謂薄膜本體之「嚴酷環境條件下之安定性」乃意指例如對於高溫、低溫兩者之溫度變化之安定性、高溫高濕狀態等的惡劣環境下之安定性等。

另外，近年具有微細圖案之例如可撓性配線基板之金屬層疊配線板，係不僅於聚醯亞胺膜表面形成微細金屬配線層，而對聚醯亞胺膜本身實施微細的加工。因此，聚醯亞胺膜本身亦宜為適於微細加工之聚醯亞胺膜。

聚醯亞胺膜之微細加工方法有例如：穿孔加工、電漿蝕刻加工、雷射切割加工、鹼蝕刻加工等之各種方法，但，從成本・設備之容易性、及加工之容易性，以鹼蝕刻溶液之聚醯亞胺膜之鹼蝕刻加工最受矚目。

至此，聚醯亞胺膜係常對鹼蝕刻溶液之溶解速度很慢。因此，變更鹼蝕刻液而提高蝕刻速度慢之聚醯亞胺膜之蝕刻效率以使蝕刻加工更容易之研究係至今仍持續著。繼而，例如為提高鹼蝕刻速度，研究一使用特殊之鹼蝕刻液之蝕刻(例如日本國公開特許公報、②特開平5-202206號公報(1993年8月10日公開)、③特開平10-97081號(1998年4月14日公開)。但，未研究聚醯亞胺膜本身。尤其，例如，以1N氫氧化鉀溶液之鹼濃度低之鹼蝕刻液提高鹼蝕刻速度之聚醯亞胺膜之研究係未被進行。

另外，在日本國公開特許公報、④特開平5-78503號公報(1993年3月30日公開)中係有關一使用雙苯基四羧酸二酐與均苯四甲酸二酐之聚醯亞胺膜，雖已評估有鹼蝕刻性，但鹼蝕刻性未必充分。亦即，在鹼濃度低之蝕刻液之鹼蝕刻速度很慢，必須對於聚醯亞胺膜選擇鹼蝕刻液。

又，隨著近年之電子材料或機器之進步，所使用之聚醯亞胺膜被要求的進一步另外特徵，可舉例對於加熱或抗拉

之尺寸變化很小。亦即，隨著電氣·電子機器的小型化，若於其所使用之可撓性印刷基板的配線圖案亦變成細密，其結果，必須減少對於加熱或抗拉之尺寸變化的聚醯亞胺膜。對於加熱之尺寸變化係線膨脹係數愈小，或對於抗拉之尺寸變化係彈性率愈高會愈小。

一般，若欲製造高的彈性率及低線膨脹係數之聚醯亞胺膜，例如可使用一含有均苯四甲酸二酐或對苯二胺等之剛直且直線性高之單體。但，其結果，所得到之薄膜，係缺乏柔軟性、有損可撓性印刷基板必須之可彎曲性質，又，吸水率、吸濕膨脹係數亦會變大之問題會發生。又，將聚醯亞胺膜使用於例如半導體封裝用途時，除上述之特性外，尚要求低吸水率及低吸濕膨脹係數。

進而，於聚醯亞胺膜上所形成之可撓性印刷基板用途的配線圖案係持續精細圖案化，其結果，遂要求出一種層疊著可形成精細圖案之薄膜金屬的聚醯亞胺膜。為滿足此要求，至今成為主流而可想到的以熱可塑性聚醯亞胺系接著劑或環氧系接著劑等的接著劑於聚醯亞胺膜表面層疊很薄之銅箔的方法，係很難適用於精細圖案為薄膜銅的層疊。

因此，不使用接著劑之金屬層疊板的製造方法，常採用之方法係：於聚醯亞胺膜表面使用濺鍍裝置或金屬蒸鍍裝置而於聚醯亞胺膜表面形成金屬薄膜，再於其上部以鍍金屬層疊銅。採用此方法，金屬層可從1 μm 以下之厚度至數十 μm 以上之厚度自由自在地變化。尤其，此技術可對應於薄膜化，故兼具有製作最適於精細圖案之厚度的金屬層特

徵。

但，以蒸鍍或濺鍍進行蒸鍍如此金屬之方法中，金屬、聚醯亞胺膜上之金屬層、與聚醯亞胺膜之剝離強度會依聚醯亞胺膜之種類、或組成而非常不同。因此，一般，在金屬之蒸鍍或濺鍍之前，進行NaOH處理、在真空之電漿處理、常壓電漿處理、常壓電暈處理、噴砂處理等之表面改質作為前處理。但，用以進行如此前處理之裝置有很龐大之缺點、及、在初期之剝離強度的提昇係非常有效果，但，以如此之方法，會破壞聚醯亞胺表面，無法顯現長期間安定之剝離強度的缺點仍存在。因此，強烈尋求一種可提高薄膜與金屬之剝離強度、及、上述表面改質處理後亦顯現很高之剝離強度，而且其剝離強度長期間安定而持續之聚醯亞胺膜。

為得到兼具高的彈性率、低線膨脹係數、低吸水率或低吸濕膨脹係數之聚醯亞胺膜，進行各種研究，例如，進行一種減少分子構造中之醯亞胺基的量，而使用長鏈之單體的研究。

在日本國公開特許公報、⑤特開平11-54862號公報(1999年2月26日公開)、⑥特開2001-72781號公報(2001年3月21日公開)中，係使用對-苯撐雙(偏苯三酸單酯酸酐)作為長鏈之單體，以降低吸水率、吸濕膨脹係數作為目的之聚醯亞胺膜。但，記載於上述⑤、⑥之聚醯亞胺膜係缺乏對於耐環境試驗之安定性，尤其對直接層疊金屬時之金屬接著強度的保持率有問題。

進一步，在上述④之文獻、及、日本國公開特許公報、⑦特開平9-235373號公報(1997年9月9日公開)中係報告有關使用雙苯四羧酸二酐、均苯四甲酸二酐、對苯二胺、4,4'-二氨基二苯基醚的聚醯亞胺膜。但，上述之文獻④、⑦中係記載有關吸水率，但未記載有關吸濕膨脹係數，而高溫之線膨脹係數會變大等之問題仍存在。

如此，可充分滿足低吸濕膨脹係數、低線膨脹係數、高彈性率、良好的金屬接著性、及耐環境試驗後的金屬接著性之全部的聚醯亞胺膜係尚未被提出。

【發明內容】

本發明有鑑於上述問題點，係提供一種可適宜使用於可撓性印刷基板、COF用基膜、TAB捲帶、高密度記錄媒體用基膜或PVD 2層金屬層疊板等之電子材料的聚醯亞胺膜、及使用其聚醯亞胺膜之金屬層疊板。

更具體地，本發明係目的在於：於聚醯亞胺膜中在300°C下之加熱收縮率很小，或，提高鹼蝕刻性同時並提高在嚴苛的環境條件下之安定性。進一步，在本發明中目的在於：亦提供兼具低吸濕膨脹係數、低線膨脹係數、高彈性率、良好的金屬接著性、及耐環境試驗後的金屬接著性之高保持率的聚醯亞胺膜。

本發明人等有鑑於上述問題點，專心研究有關製造一種兼備以往很難兼具之各種優異特性的聚醯亞胺膜之方法。其結果，本發明人等發現可得評具有如以下(1)至(3)之優異性質的聚醯亞胺膜，終完成本發明。

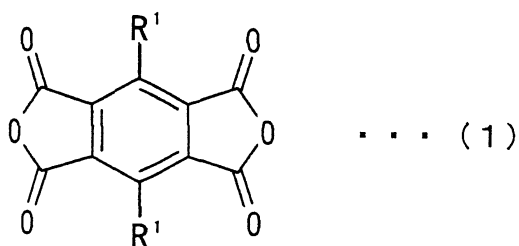
(1)在300°C下之加熱收縮率很小的聚醯亞胺膜。

(2)一種聚醯亞胺膜，其係若提昇鹼蝕刻速度，相反於在嚴酷環境條件下之安定性會降低的以往聚醯亞胺膜性質，雖鹼蝕刻速度很快，但薄膜本身具備在嚴酷環境條件下之長期安定性。

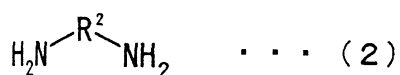
(3)一種聚醯亞胺膜，其係使5成分以上之單體反應而製作成為聚醯亞胺膜之前驅體的聚醯胺酸，從該聚醯胺酸成型薄膜，而兼備以往很難併立之各種特性。

亦即，本發明之第1聚醯亞胺膜，其特徵在於：動態黏彈性之 $\tan \delta$ 譜峰在310°C以上且410°C以下的範圍內，且在300°C之 $\tan \delta$ 值為0.05以下。若依此第1聚醯亞胺膜，可減少在300°C下之加熱收縮率。

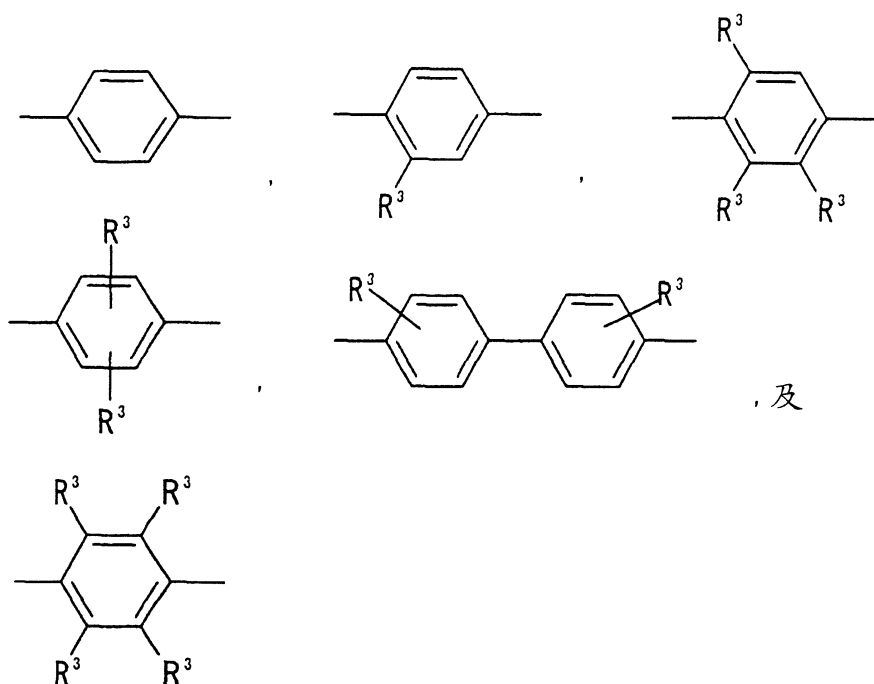
上述之聚醯亞胺膜具體上係使酸二酐成分與二胺成分共聚合而成者，並含有以如下所示之式(1)



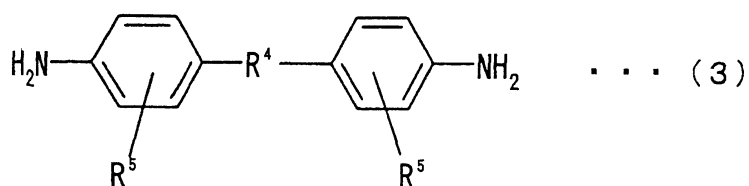
(其中，式中 R^1 為選自H-、 CF_3 -、 CH_3 -、Cl-、Br-、F-、及 CH_3O -所構成之群中任一種的殘基，又， R^1 可為同一殘基，亦可為不同的殘基)所示之均苯四甲酸二酐類作為上述酸二酐成分，及含有以如下所示之式(2)



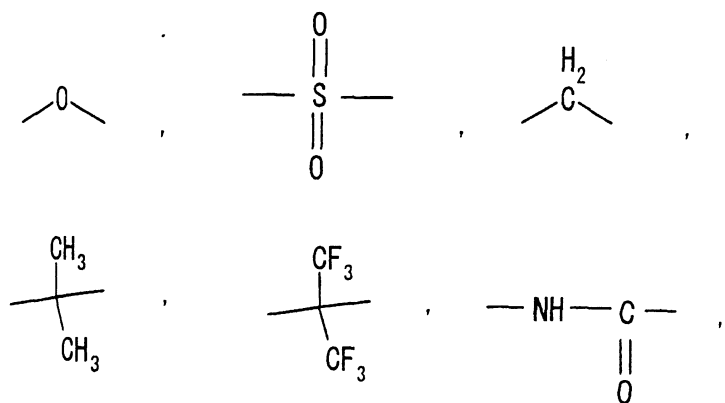
(其中，式中 R^2 為選自由

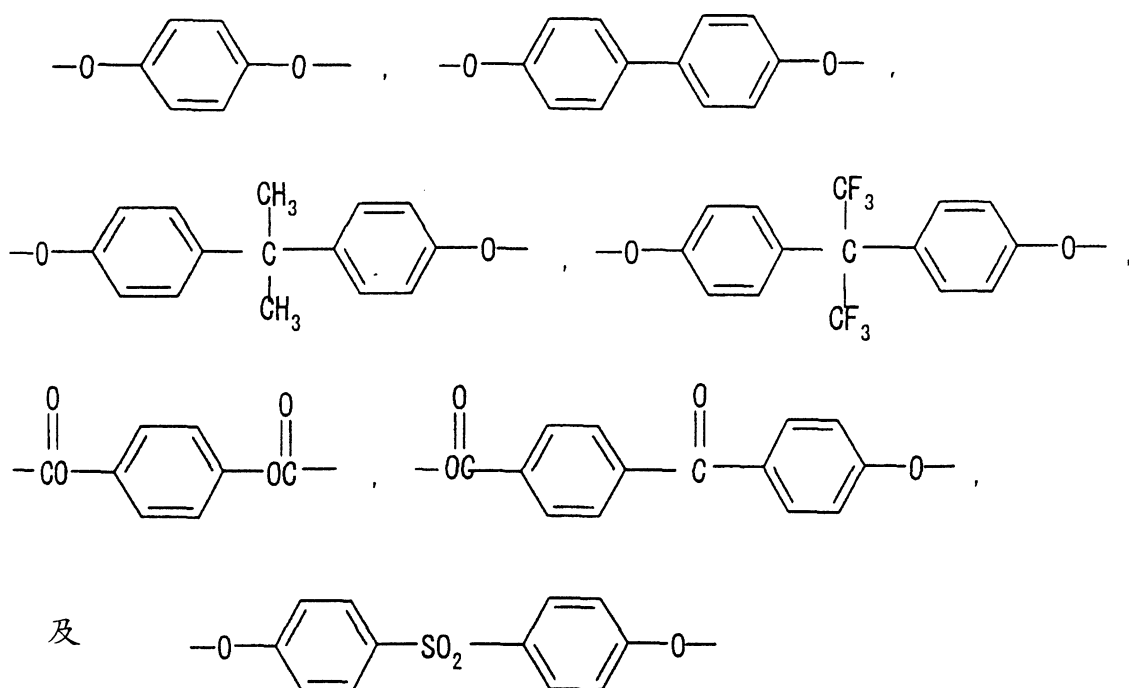


所構成之群的2價芳香族基，在上述群中之 R^3 分別為-H、
- CH_3 、-OH、- CF_3 、- SO_4 、-COOH、-CO-NH₂、-Cl、-Br、-F、
及-OCH₃之中的任一者)所示之對苯二胺類、及以如下所示
之式(3)



(其中，在式中之 R^4 為選自由

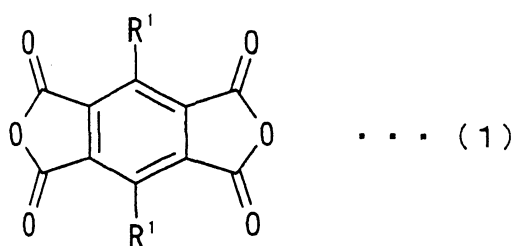




所構成之群的2價有機基，式中之 R^5 分別為-H、-CH₃、-OH、-CF₃、-SO₄、-COOH、-CO-NH₂、-Cl、-Br、-F、及-OCH₃之中的任一者)所示之二胺基二苯基醚類作為上述二胺成分。

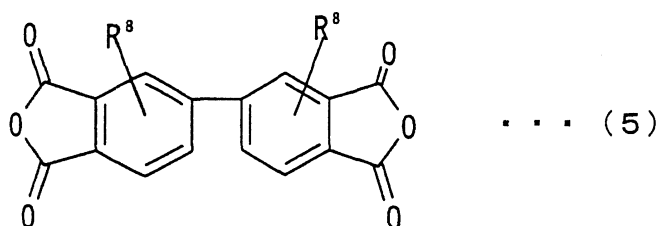
若依此，可提供在300°C下之加熱收縮率很小之聚醯亞胺膜，例如可使在300°C下之加熱收縮率為0.3%以下。上述之第1聚醯亞胺膜係在300°C之高溫下的加熱收縮率很小、又，吸濕膨脹係數、吸水率亦很小，故可用於可撓性印刷基板、COF用基膜、TAB捲帶、高密度記錄媒體用基膜或PVD 2層金屬層疊板等之電子材料。

又，本發明之第2聚醯亞胺膜係具有上述(2)之性質的聚醯亞胺膜。亦即，本發明之第2聚醯亞胺膜係使酸二酐成分與二胺成分共聚合而成者，並含有以如下所示之式(1)



(其中，式中 R^1 為選自 H-、 CF_3 -、 CH_3 -、Cl-、Br-、F-、及 CH_3O - 所構成之群中任一種的殘基，又， R^1 可為同一殘基，亦可為不同的殘基。)

所示之均苯四甲酸二酐類、及、以如下所示之式(5)

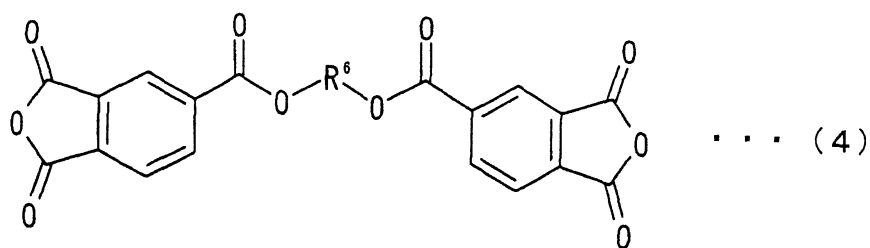


(其中，式中之 R^8 為選自 -H、- CH_3 、-Cl、-Br、-F、及 - OCH_3 之所構成之群中的任一殘基，又， R^8 可為同一殘基，亦可為不同的殘基。)所示之聯苯基四羧酸二酐作為上述酸二酐成分，且，以 1N 氫氧化鉀溶液之蝕刻速度，關於該聚醯亞胺膜之片面，為 0.1 μm /分以上。

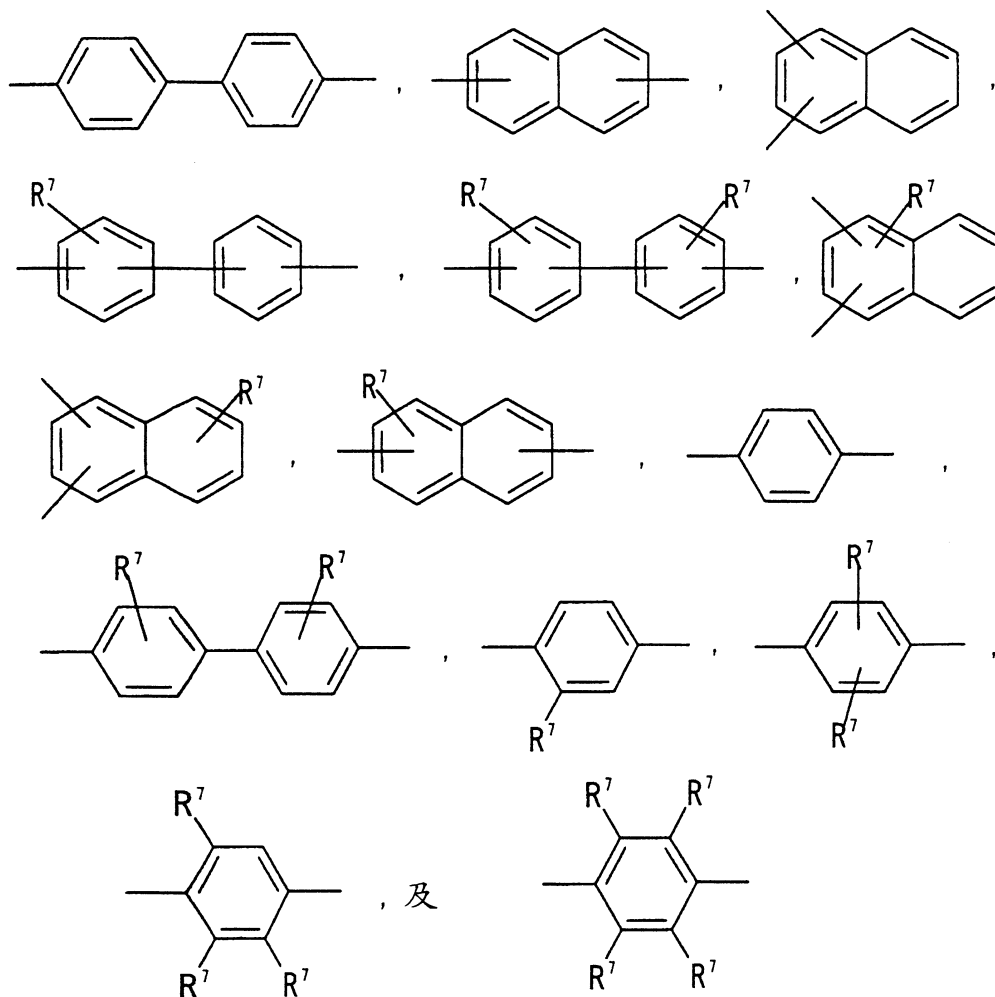
於上述第 2 聚醯亞胺膜因含有上述聯苯基四羧酸二酐，薄膜本身可充分具備在嚴酷環境條件下之長期安定性。又，含有上述聯苯基四羧酸二酐，可對聚醯亞胺膜薄膜賦予在嚴酷環境條件下之長期安定性之見識係被本案發明人所發現者。是故，上述聚醯亞胺膜係可用於可撓性印刷基板、COF 用基膜、TAB 捲帶、高密度記錄媒體用基膜或 PVD 2 層金屬層疊板等之電子材料。

又，上述第 2 聚醯亞胺膜更具體地可舉例：以 30~99.9 莫耳%含有上述之式(1)所示的均苯四甲酸二酐類、以 0.1~50 莫耳%之上述式(5)所示之聯苯基四羧酸二酐、及如下所示式(4)所示之雙(偏苯三酸單酯酸酐)類 10~50 莫耳%之比率作

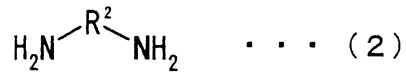
為上述酸二酐成分，如下所示式(2)所示之對苯二胺類
15~85莫耳%、以下所示之式(3)所示的二胺基二苯基醚類
15~85%之比率作為上述二胺成分。



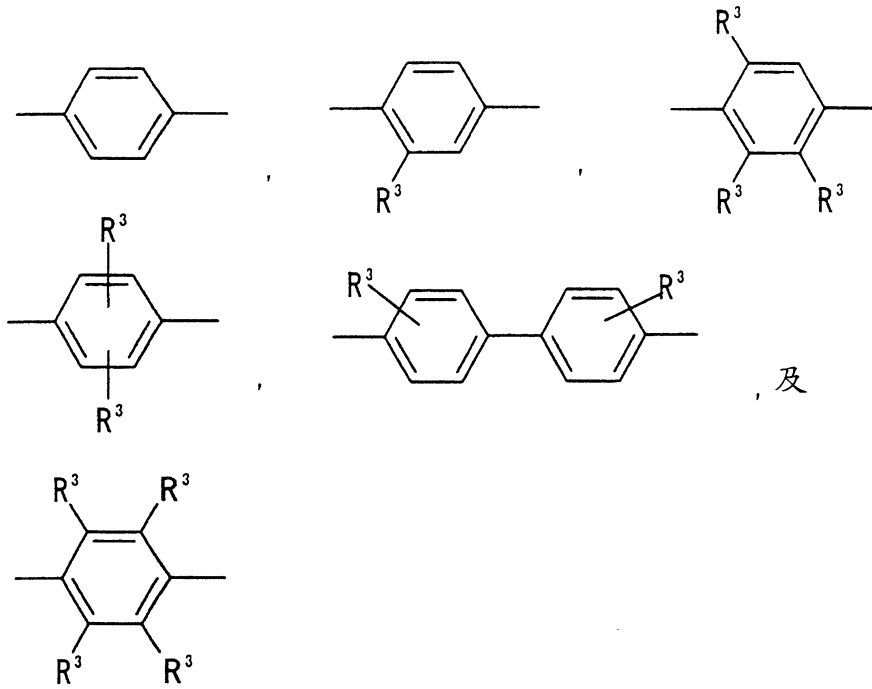
(其中，在式中之 R^6 為選自由



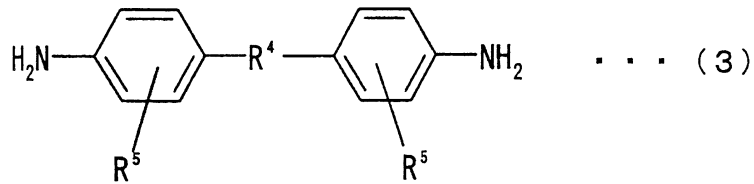
所構成之群的2價有機基，式中之 R^7 分別為-H、-OH、-CH₃、
-CF₃、-SO₄、-COOH、及-CO-NH₂之中的任一者)



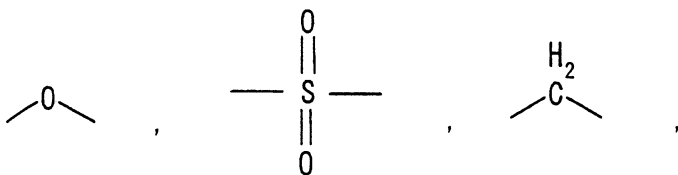
(其中，式中 R^2 為選自由

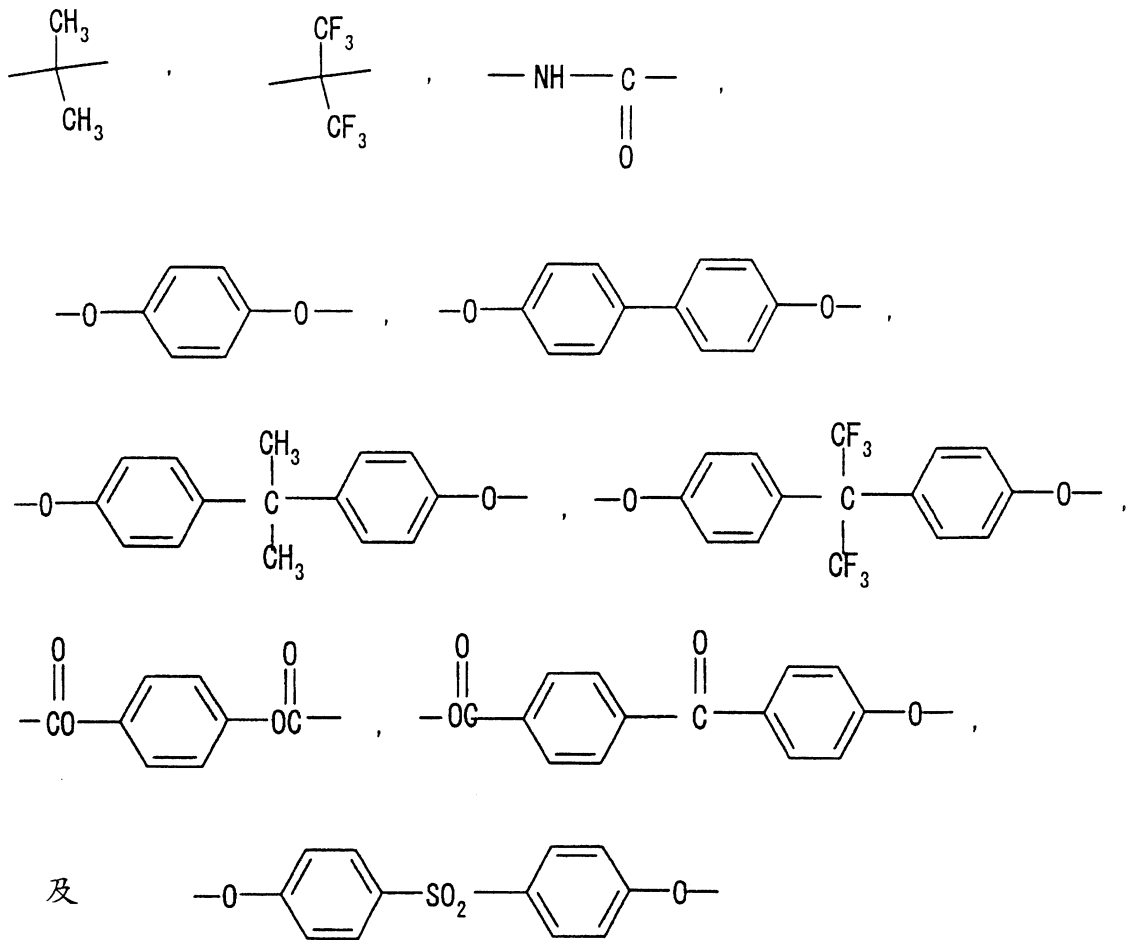


所構成之群的2價芳香族基，在上述群中之 R^3 分別為 $-\text{H}$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{SO}_4$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{CO}-\text{NH}_2$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{F}$ 、及 $-\text{OCH}_3$ 之中的任一者)



(其中，在式中之 R^4 為選自由





所構成之群的2價有機基，式中之R⁵分別為-H、-CH₃、-OH、-CF₃、-SO₄、-COOH、-CO-NH₂、-Cl、-Br、-F、及-OCH₃之中的任一者)

又，本發明之第3聚醯亞胺膜係具有上述(3)之性質的聚醯亞胺膜。亦即，本發明之第3聚醯亞胺膜係使酸二酐成分與二胺成分共聚合而成的聚醯亞胺膜，在上述酸二酐成分中，係以40~80莫耳%之比率含有上述均苯四甲酸二酐類、以1~40莫耳%之比率含有上述聯苯基四羧酸二酐類、及以20~50莫耳%之比率含有上述雙(偏苯三酸單酯酸酐)類，在上述二胺成分中，係以25~75莫耳%之比率含有對苯二胺類

、以25~75莫耳%之比率含有上述二胺基二苯基醚類。

上述第3聚醯亞胺膜係所謂吸濕膨脹係數低、彈性率高、線膨脹係數低、及於該薄膜直接層疊金屬時之接著強度很高，且兼備以往併立很難之聚醯亞胺膜的優異特性。進一步，在上述聚醯亞胺膜中，亦可良好地維持進行耐環境試驗處理及/或蝕刻處理後之接著強度保持率。

又，在本發明之聚醯亞胺膜中，係亦可單獨地含有屬於上述均苯四甲酸二酐類之化合物，亦可混合含有2種類以上。又，同樣地，在本發明之聚醯亞胺膜中，亦可分別單獨含有屬於聯苯基四羧酸二酐類之化合物、屬於雙(偏苯三酸單酯酸酐)類之化合物、屬於對苯二胺類之化合物、屬於二胺基二苯基醚類之化合物、屬於亦可混合含有2種類以上。

又，本發明之如此的金屬層疊板係使用上述本發明聚醯亞胺膜而製作者。

本發明之進一步另外目的、特徵、及優點係依如下所示之記載而可充分明瞭。本發明之優點，依如下之說明而明白。

【實施方式】

有關本發明之實施形態說明於下，但本發明不限於此。

[實施形態1]

在實施形態1中，係說明有關本發明之第1聚醯亞胺膜。

近年，為防止IC或LSI等之精密電氣機器直接實裝於聚醯亞胺膜配線板上時之加熱所產生的配線連接不良，期待高溫之加熱收縮率(300°C)很小的聚醯亞胺膜。因此，在本發

明中，為縮小聚醯亞胺膜之加熱收縮率，進行專心研究。著眼於薄膜之300°C的加熱收縮、與、薄膜之動態黏彈性tan δ 譜峰及在300°C之tan δ 值相關性，發現若聚醯亞胺膜之tan δ 譜峰為310°C以上且410°C以下，在300°C之tan δ 值為0.05以下，可縮小在300°C下之加熱收縮。

<有關tan δ 譜峰>

在本發明中，所謂tan δ 係測定聚醯亞胺膜之動態黏彈性行為所得之值。動態黏彈性行為之測定係將聚醯亞胺膜切成橫9 mm、縱40 mm，安裝於精工電子(股)製DMS 200之裝置後，以拉張模式，如下之測定條件實施。在聚醯亞胺膜之切出中，其切出之方向係無關於MD方向(薄膜之搬送方向)、TD方向(與薄膜之搬送方向正交的方向)，以任一方向切出均可。

(測定條件)

涵蓋溫度：20°C~400°C(昇溫速度：3°C/分)

頻率：1、5、10 Hz

Lamp(交流歪振幅目標值)：20 μ m

Fbase(測定中之拉張最小值)：0 g

F0gain(測定中依交流力振幅使拉張變化時之係數)：3.0

依此測定條件之測定，可分別得到在上述涵蓋溫度之貯存彈性率E'及損失彈性E''之值。tan δ 值係以貯存彈性率E'除以損失彈性率E''所算出(亦即，tan δ =E''/E')。所謂tan δ 譜峰係表示所測定之tan δ 值之中的最高值。圖1中係表示使用本發明之聚醯亞胺膜，而測定動態黏彈性之例。依聚醯

亞胺膜有時 $\tan \delta$ 之變曲點為2以上。其情形係如圖1所示般，2個以上之變曲點中，使 $\tan \delta$ 值之最高點的溫度作為 $\tan \delta$ 譜峰。又，較佳係可適用於 $\tan \delta$ 譜峰為 300°C 以下之聚醯亞胺膜。

本實施形態之聚醯亞胺膜係如上述方法而測定之 $\tan \delta$ 譜峰存在於 310°C 以上 410°C 以下的範圍內。繼而，上述 $\tan \delta$ 譜峰宜為 320°C 以上 400°C 以下，更宜為 330°C 以上 390°C 以下。 $\tan \delta$ 譜峰在上述範圍內係因可減少在 300°C 之加熱收縮率，故宜用於可撓性印刷基板、COF用基膜、TAB捲帶、高密度記錄媒體用基膜等之耐熱性電子材料用途。

<有關在 300°C 下之 $\tan \delta$ 值>

在本發明中，上述所謂“在 300°C 下之 $\tan \delta$ 值”，係以上述測定方法所測定之 $\tan \delta$ 的 180°C 之值為基線，以溫度 180°C 及 300°C 之2點測定 $\tan \delta$ 之值，從其2個 $\tan \delta$ 之值依下式而算出者。

“在 300°C 下之 $\tan \delta$ 值” = (300°C 之 $\tan \delta$ 的值) - (180°C 之 $\tan \delta$ 的值)。

本實施形態之聚醯亞胺膜係此“在 300°C 下之 $\tan \delta$ 值”成為0.05以下。繼而，在本實施形態之聚醯亞胺膜中，上述“在 300°C 之 $\tan \delta$ 值”更宜為0.040以下，最宜為0.038以下。若依此，可更進一步使高溫(300°C)下之加熱收縮率降低。

<在 300°C 之加熱收縮率>

有關本發明之“在 300°C 下之加熱收縮率”，說明於下。

首先，將聚醯亞胺膜朝TD方向切出13 cm(薄膜之此長度

方向稱為TD方向)×朝MD方向切出25 cm(在薄膜之此長度方向稱為MD方向)後，將該薄膜放置於保持在20°C、濕度60% RH之房間中24小時，放置後，測定薄膜之4邊長度。以薄膜之TD方向的2邊長度分別為TD1、TD2，以薄膜之MD方向的2邊長度分別作為MD1、MD2。

測定長度後，將薄膜放置於300°C之烘箱2小時。薄膜以全體受熱之方式，以鋁箔包覆。又，確認薄膜不重疊後，進行加熱。

將加熱後之薄膜放置於保持在20°C、濕度60% RH之房間中30分鐘，再次，測定薄膜之4邊長度。以加熱後之薄膜之TD方向的2邊長度分別為TD1'、TD2'，以薄膜之MD方向的2邊長度分別作為MD1'、MD2'。

在300°C下之加熱收縮率(TD方向、MD方向各別之加熱收縮率)依下式求出。

$$\text{TD方向之加熱收縮率(\%)} = \{(TD1-TD1') / TD1 + (TD2-TD2') / TD2\} / 2 \times 100$$

$$\text{MD方向之加熱收縮率(\%)} = \{(MD1-MD1') / MD1 + (MD2-MD2') / MD2\} / 2 \times 100$$

如此所得到之TD方向、MD方向各別之加熱收縮率稱為在300°C下之加熱收縮率。亦即，所謂可使在300°C下之加熱收縮率減小乃意指可使上述TD方向、MD方向之加熱收縮率均減小。

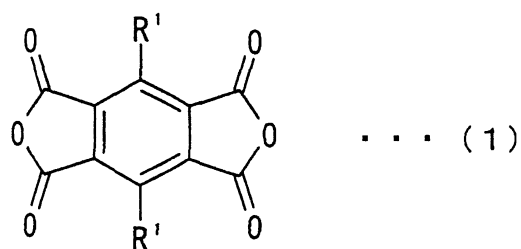
本實施形態之聚醯亞胺膜在300°C下之加熱收縮率宜為0.3%以下，更宜為0.25%以下。若在此範圍，為於微細配

線上實裝IC或LSI等之電子零件即使加熱，薄膜之收縮率在可容許範圍內。因此，配線之連接失誤的確立會降低，可提高良率。

<構成聚醯亞胺膜之單體>

構成發明之第1聚醯亞胺膜的單體並無特別限定，但其一例即本實施形態之聚醯亞胺膜宜為使酸二酐成分與二胺成分共聚合而成的聚醯亞胺膜。

此處，上述均苯四甲酸二酐類係具有一含以下述通式(1)所示之2個無水二羧酸構造的構造之芳香族四羧酸化合物類。

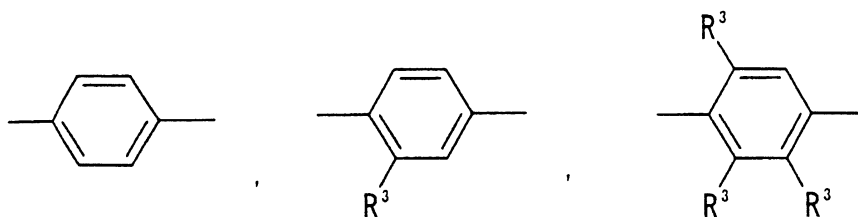


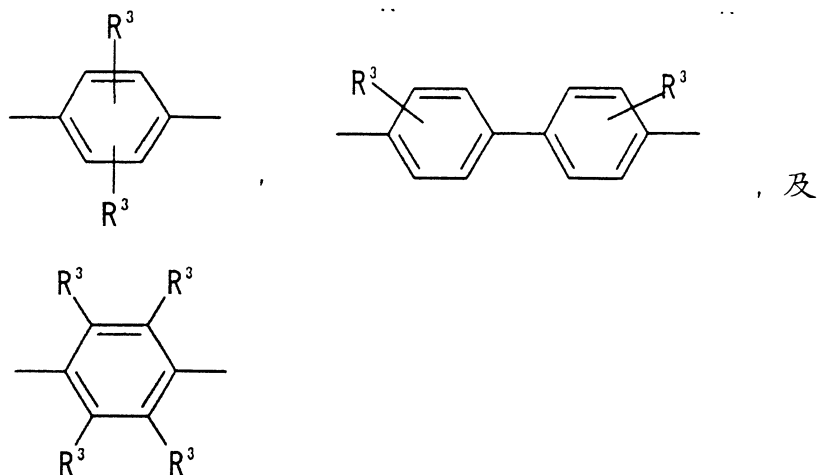
(其中，式中 R^1 為選自H-、 CF_3 -、 CH_3 -、Cl-、Br-、F-、及 CH_3O -所構成之群中任一種的殘基，又， R^1 可為同一殘基，亦可為不同的殘基。)

上述對苯二胺類係具有以下述通式(2)所示之構造的二胺化合物類。



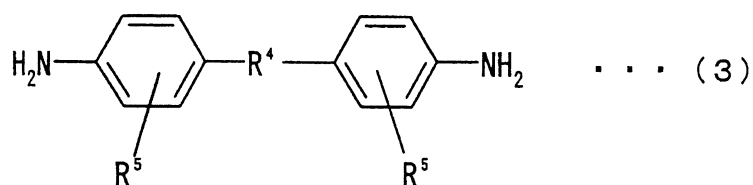
(其中，式中 R^2 為選自由



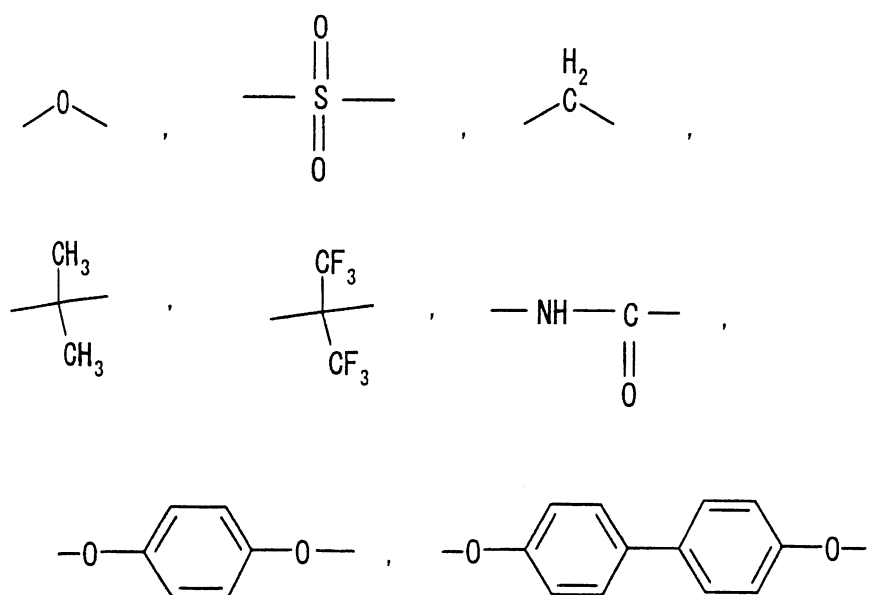


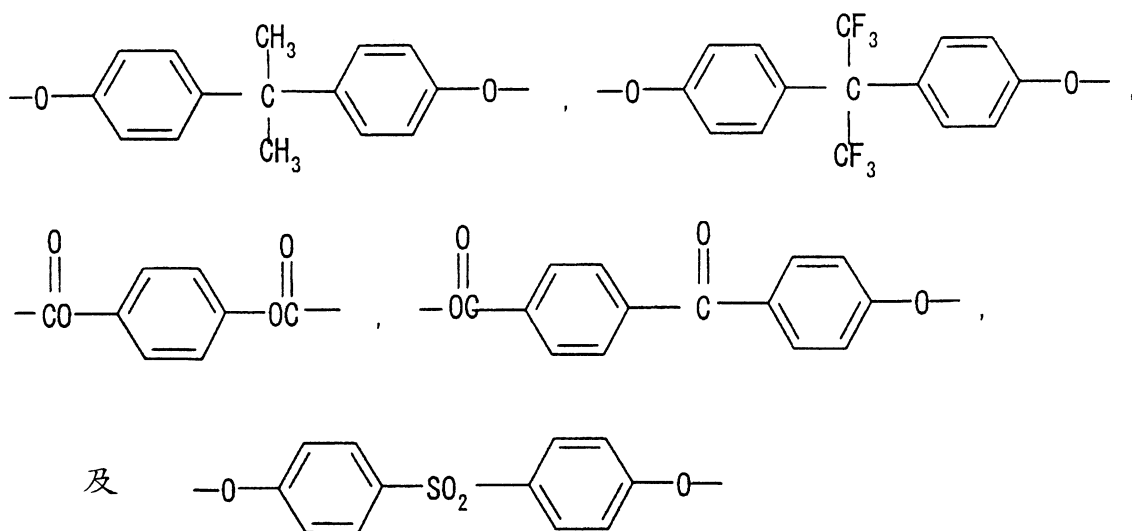
所構成之群的2價芳香族基，在上述群中之 R^3 分別為-H、-CH₃、-OH、-CF₃、-SO₄、-COOH、-CO-NH₂、-Cl、-Br、-F、及-OCH₃之中的任一者。)

又，上述二胺基二苯基醚類係具有以下述通式(3)所示之構造的二胺化合物類。



(其中，在式中之 R^4 為選自由





所構成之群的2價有機基，式中之 R^5 分別為-H、-CH₃、-OH、-CF₃、-SO₄、-COOH、-CO-NH₂、-Cl、-Br、-F、及-OCH₃之中的任一者。)

又，在上述對苯二胺類中，尤宜使用對苯二胺，在上述二胺基二苯基醚類之中，尤宜使用4,4'-二胺基二苯基醚。

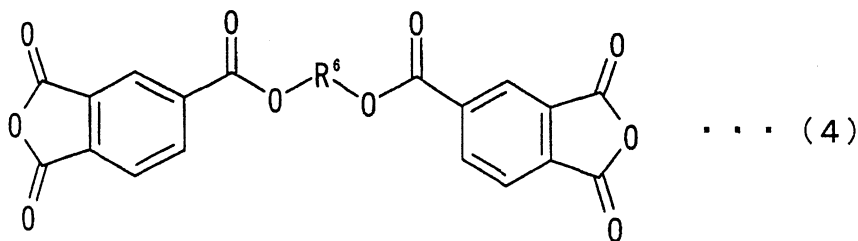
又，上述均苯四甲酸二酐類係於上述酸二酐成分中宜含有5~90莫耳%之比率。均苯四甲酸二酐類若少於上述之比率，薄膜之彈性率會降低，若多於上述比率，吸濕膨脹係數會變大。是故，宜在上述之範圍內。又，上述酸二酐成分中之上述均苯四甲酸二酐類的比率更宜為40~80莫耳%，最宜為50~75莫耳%。尤其，若均苯四甲酸二酐類之含量變多， $\tan \delta$ 譜峰有移至高溫之傾向，故製作耐熱性之聚醯亞胺膜時，宜增多均苯四甲酸二酐類之含量。

另外，上述二胺成分中，對苯二胺類宜以全二胺化合物類成分之25~75莫耳%的比率含有，更宜以35~65莫耳%之比率含有。又，二胺基二苯基醚類宜以全二胺化合物類成

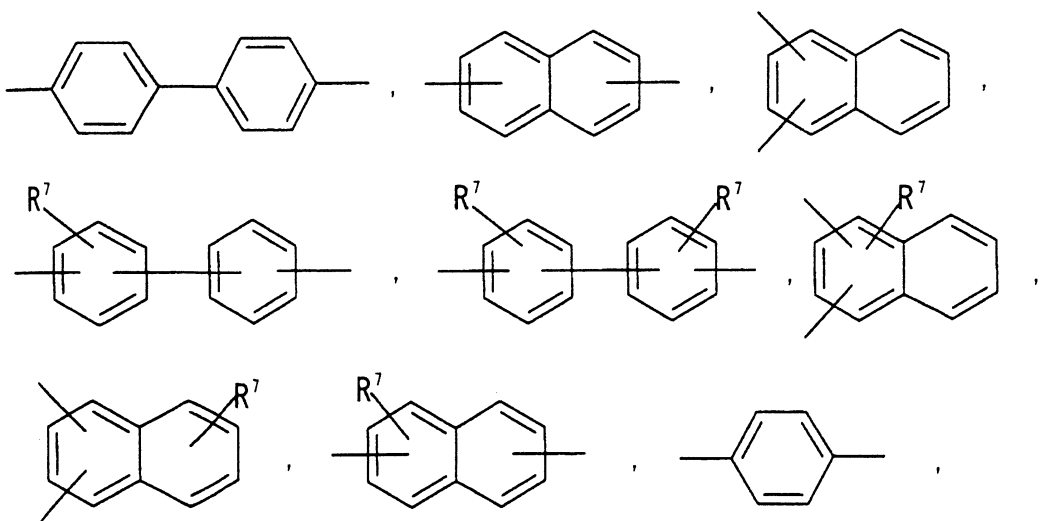
分之25~75莫耳%的比率含有，更宜以35~65莫耳%之比率含有。

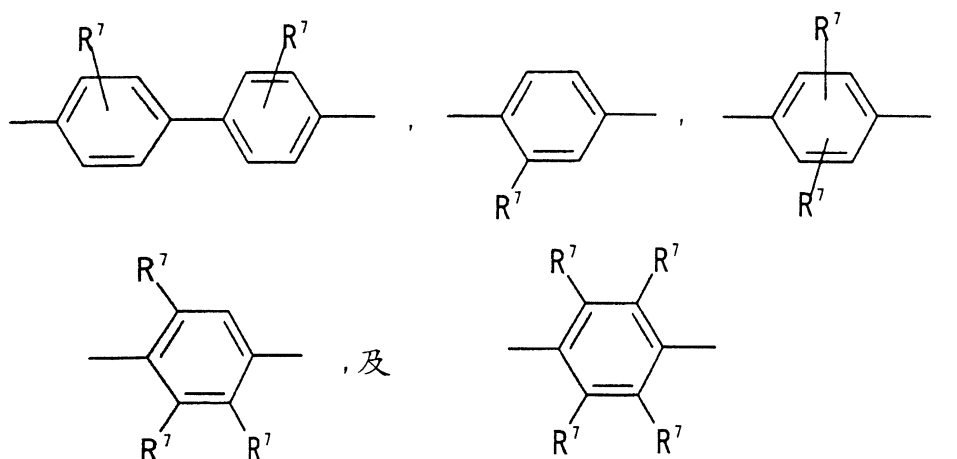
上述二胺成分中之對苯二胺類及二胺基二苯基醚類之比率在上述之範圍內時，可增大彈性率且減少線膨脹係數、吸濕膨脹係數。是故，本實施形態之聚醯亞胺膜係非常適用於可撓性印刷基板、COF用基膜、TAB捲帶、高密度記錄媒體用基膜或PVD 2層金屬層疊板等之電子材料。

進一步，在本實施形態之聚醯亞胺膜中，上述酸二酐成分中，係宜含有如下所示通式(4)所示之雙(偏苯三酸單酯酸酐)類、及/或、如下所示通式(5)所示之聯苯基四羧酸二酐類。

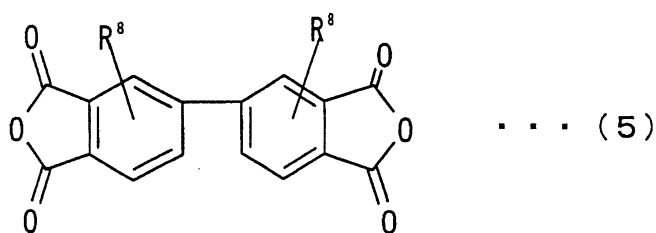


(其中，在式中之 R^6 為選自由





所構成之群的2價有機基，式中之 R^7 分別為 $-H$ 、 $-OH$ 、 $-CH_3$ 、 $-CF_3$ 、 $-SO_4$ 、 $-COOH$ 、及 $-CO-NH_2$ 之中的任一者)



(其中，式中之 R^8 為選自 H -、 CH_3 -、 Cl -、 Br -、 F -、及 CH_3O -所構成之群中的任一殘基，又， R^8 可為同一殘基，亦可為不同的殘基。)

如此，併用雙(偏苯三酸單酯酸酐)類及/或聯苯基四羧酸二酐類，聚醯亞胺膜係可更減少吸濕膨脹係數或吸水率。進一步藉減少吸濕膨脹係數或吸水率，可提提焊接耐熱性。

又，上述吸濕膨脹係數係依下述之計算方法及測定裝置而決定之值。

(1)吸濕膨脹係數之計算方法

首先，求取濕度延伸率。具體上使溫度如圖2般變化，並同時測定濕度變化量與聚醯亞胺膜之延伸率，而依如下之式計算濕度延伸率。

濕度延伸率 = {吸濕延伸率 (d) ÷ (初期試樣的長度)} ÷ 濕度變化量 (b)

從上記之式算出的濕度延伸率，依下述之式而計算吸濕膨脹係數。

吸濕膨脹係數 = {濕度延伸率} × 10⁶

此處，b之濕度變化量為50% RH。(低濕側：30% RH、高濕側：80% RH)又，聚醯亞胺膜係切出5 mm×20 mm之試樣而使用，以加重3 g進行延伸量(d)之測定。

(2)測定裝置概要(參照圖3)

如圖3模式性表示，測定吸濕膨脹係數之測定裝置10係具備溫水槽11、溫水配管11a·11b、恆溫槽12、檢測器13、記錄器14、濕度變換器15、濕度控制單元16、水蒸氣產生裝置17、水蒸氣配管18a·18b、濕度感測器19。

溫水槽11係調節調溫測定吸濕膨脹係數時之測定溫度者，藉圖中一點虛線所示之溫水配管11a朝箭另方向流入溫水，藉溫水配管11b朝箭號方向流出溫水而進行調溫。恆溫槽之溫度保持於50°C

恆溫槽12係設於溫水槽11之內部，進一步，以水蒸氣配管18a·b而連接於水蒸氣產生裝置17。又，恆溫槽12係與濕度感測器19、濕度變換器15、濕度控制單元16均連接。恆溫槽12之內部係形成可以設置試樣1之聚醯亞胺膜的狀態加濕。

檢測器13係測定試樣1之延伸者，可使用公知公用之檢測裝置。記錄器14係記錄以檢測器13所檢測出之延伸者，可

使用公知公用之記錄裝置。

濕度變換器15、濕度控制單元16及濕度感測器19係控制恆溫槽12內之濕度條件者，具體上，係使設置於水蒸氣產生裝置17之下的加熱罩(未圖示)以程式昇溫，俾調節濕度條件。濕度感測器19係以感測器溫度成為與恆溫槽12之溫度相同的方式進行調節。但，調溫處係恆溫槽之外的感測器體部。

水蒸氣產生裝置17係從圖中N₂所示的配管導入氮氣而產生水蒸氣，且介由以圖中實線箭頭所示的水蒸氣配管18a，而藉濕度變換器15及濕度控制單元16導入恆溫槽12內進行加濕者。又，水蒸氣配管18b係使水蒸氣流出之配管。

上述溫水槽11、溫水配管11a・11b、恆溫槽12、檢測器13、記錄器14、濕度變換器15、濕度控制單元16、水蒸氣產生裝置17、水蒸氣配管18a・18b、濕度感測器19等之具體構成並無特別限定，可使用公知公用之槽。又，測定聚醯亞胺膜之長度(延伸)的檢測器13，只要使用島津製作所製TMA (TMC-140)即可。

若以上述測定方法所測定之聚醯亞胺膜的吸濕膨脹係數很小，可使成形加工於金屬層疊板時之加熱步驟或銅張貼層疊體之蝕刻・洗淨・乾燥步驟等的薄膜尺寸變化抑制很低。是故，就形成於聚醯亞胺膜表面之金屬圖案密度的微細化或高密度化，進而係配線之信賴性提昇而言，佳。

進一步，在焊接回流步驟中，係採用一種在吸濕或脫濕後使薄膜浸漬於焊接浴中之方法進行實裝IC等的方法，但

，在吸濕或脫濕時之聚醯亞胺膜的尺寸變化愈小，愈可降低連接失誤，故宜為吸濕膨脹係數很小之聚醯亞胺膜。因此，吸濕膨脹係數宜為16 ppm/% RH以下，更宜為12 ppm/% RH以下，最宜為11 ppm/% RH以下。

又，在本發明之聚醯亞胺膜的吸水率係以如下之方法來決定。

首先，以150°C乾燥聚醯亞胺膜30分鐘，測定重量。以此時之重量作為W1。其後，浸漬於24小時蒸餾水後，拭去表面之水滴而再測定重量。以此時之重量作為W2。從W1與W2，以下述之式算出吸水率。

$$\text{吸水率}(\%) = \{(W2-W1)/W1\} \times 100$$

若聚醯亞胺膜為低吸水率，對焊接耐熱性賦予良好的結果，可提高常態及吸濕後之焊接耐熱性。具體上，聚醯亞胺之吸水率宜為2.0%以下，更宜為1.8%以下，最宜為1.5%以下。

又，在本實施形態之聚醯亞胺膜中，於上述酸二酐成分中，宜以20~40莫耳%之比率含有上述雙(偏苯三酸單酯酸酐)類。

進一步，在本實施形態之聚醯亞胺膜中，尤宜選擇對-苯撐雙(偏苯三酸單酯酸酐)作為上述雙(偏苯三酸單酯酸酐)。繼而，為減小吸濕膨脹係數，使測定動態黏彈性行為時之tan δ譜峰在310~410°C的範圍內，上述對-苯撐雙(偏苯三酸單酯酸酐)類以5~50莫耳%、宜以10~50莫耳%、更宜以20~40莫耳%之比率使用。

又，在本實施形態之聚醯亞胺膜中，於上述雙二酐中上述聯苯基四羧酸二酐類宜以0~50莫耳%之比率含有，更宜以0~35莫耳%之比率含有，最宜以0~20莫耳%之比率含有。藉此，可很低地保持吸濕膨脹係數或吸水率，使 $\tan \delta$ 譜峰保持於310~410°C。進一步，形成於上述範圍，可使在300°C之加熱收縮率為0.3%以下。

又，在本實施形態之聚醯亞胺膜中，尤宜選擇3,3',4,4'-聯苯基四羧酸二酐作為上述雙二酐中上述聯苯基四羧酸二酐類。

又，在不損及此聚醯亞胺膜之物性的範圍內，亦可單獨或混合二種類以上而使用四羧酸二酐類所含有的化合物、例如3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐(BTDA)、氧二呋酸二酐、二苯基砜-3,4,3',4'-四羧二酐、4,4'-(2,2-六氟異丙叉基)二呋酸二酐、間聯三苯-3,4,3',4'-四羧酸二酐、對聯三苯-3,4,3',4'-四羧酸二酐、環丁烷-1,2,3,4-四羧酸二酐、1-羧基甲基-2,3,5-環戊三羧酸-2,6:3,5-二酐等。

<聚醯亞胺膜之製造方法>

繼而，說明有關本實施形態之聚醯亞胺膜的製造方法於下。

製作本實施形態之聚醯亞胺膜時，最初係於有機溶劑中以約等莫耳使上述之酸二酐成分與上述之二胺成分反應，製成聚醯亞胺前驅體即聚醯胺酸溶液。此聚醯胺酸溶液與觸媒及脫水劑混合後，垂流塗布於支撐體上而得到具有自己支撐性之凝膠膜，固定該凝膠膜的端部而乾燥。加熱，

可得到聚醯亞胺膜。或，上述聚醯胺酸溶液直接垂流塗布於支撐體上，乾燥・加熱而具有自己支撐性之凝膠膜，固定該凝膠膜的端部而乾燥・加熱，亦可得到聚醯亞胺膜。

製造前驅體之聚醯胺酸溶液時，對於上述二胺成分之上述二酸二酐成分的混合比例宜為0.90~1.05。又，上述混合比率，在0.90以下係聚醯胺酸溶液之黏度不會充分地變高，故對聚醯亞胺膜之成膜性低，對薄膜之成型很難。又，上述混合比率若成為1.05以上，於聚醯胺酸溶液中過剩之酸二酐成分即芳香族四羧酸二酐會殘留很多，使用薄膜時，起因於羧酸之問題會發生。

例如，羧酸殘留許多於聚醯亞胺膜內時，聚醯亞胺膜之加水分解速度被加速之問題會發生，聚醯亞胺膜之安定性降低。為回避此問題，上述酸二酐成分與上述二胺成分宜以約略等莫耳來使用。

上述聚醯胺酸之聚合所使用的有機溶劑可舉例：四甲基尿素、N,N-二甲基乙基尿素之尿素類、如二甲亞砜、二苯基砜、四甲基磺之亞砜或砜類、N,N-二甲基乙醯胺(DMAc)、N,N-二甲基甲醯胺(DMF)、N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、 γ -丁內酯、六甲基磷酸三醯胺之醯胺類、或、磷醯胺類之非質子性溶劑、氯仿、二氯甲烷等之鹵化烷類、苯、甲苯等之芳香族烴類、酚、甲酚等之酚類、二甲基醚、二乙基醚、p-甲酚甲基醚等之醚類等。

此等之溶劑一般可單獨使用，但依需要亦可適當組合2種以上。此等之中適宜使用DMF、DMAc、NMP等之醯胺類。

進而，在所生成之有機溶劑中上述聚醯胺酸係在有機溶劑中聚醯胺酸為以5~40 wt%、較佳係以10~30 wt%、更佳係以13~25 wt%來溶解，就易處理性而言，佳。又，聚醯胺酸之平均分子量係以GPC之PEG(聚乙二醇)換算為10000以上，就薄膜之物性上，佳。

又，上述聚醯胺酸溶液之黏度在保溫於23°C之水浴中保溫1小時之情形，宜為50 Pa·s以上、1000 Pa·s以下，更宜為100 Pa·s以上、500 Pa·s以下，最宜為200 Pa·s以上350 Pa·s以下。若為上述之範圍內，製作薄膜成形體時很容易處理。又，上述黏度之測定，係可使用如B型黏度計。使用B型黏度計時，轉子為No. 7，並使旋轉數為4 rpm實施黏度之測定即可。

在此聚醯胺酸之製造中，宜使用一個反應裝置而以1階段進行聚合反應，產生聚醯胺酸溶液。為以1階段進行聚合反應，宜設計一步驟係可除去來自聚合反應中之單體成分的不溶解原料或混入異物。除去此不溶解原料或混入異物之方法可舉例：在添加於反應容器之前，將單體溶解於有機溶劑中而以過濾器等除去混入異物的方法。若依此，可減少膜中之異物·缺陷。又，其他之方法係亦可使原料之粉末通過篩目而直接除去混入異物，減少原料中之異物·缺陷後進行聚合反應之方法。上述過濾器之網目係所得到之聚醯亞胺膜厚度的1/2，宜為1/5，更宜為1/10。

如上述般，藉由從單體成分除去不溶解原料或混入異物，而於聚醯亞胺膜上之金屬層形成步驟中，可防止存在於

聚醯亞胺膜表面之不溶解原料或混入異物起因的薄膜與金屬層之密接性降低。

進而，其他之方法亦有以2階段進行聚合反應之方法。在此方法中，於第1階段使被稱為預聚物之低黏度的聚醯胺酸聚合。繼而，在第2階段，藉由在有機溶劑中添加溶解著酸二酐的有機溶劑，得到高黏度之聚醯胺酸。在此第1階段與第2階段之間，若設有一步驟係可以過濾器除去預聚物中之不溶解原料或混入異物，可減少薄膜中之異物・缺陷。上述過濾器之網目係所得到之聚醯亞胺膜厚度的1/2，宜為1/5，更宜為1/10。

為從上述聚醯胺酸溶液得到本發明之聚醯亞胺膜，可採用加熱脫水閉環之加熱方法、使用脫水劑之化學性方法等各種方法。若使用化學性方法，所生成之聚醯亞胺膜的延伸率或抗拉強度等之機械特性優，故佳。若使用化學性方法，具有可以短時間進行醯胺化等之優點。又，亦可併用加熱方法與化學性方法。

從聚醯胺酸之有機溶劑溶液以化學性方法製造聚醯亞胺膜之代表例，可舉例以如下之(1)至(4)之順序進行化學閉環法。

(1)於上述聚醯胺酸之有機溶劑溶液中加入脫水劑與觸媒之混合溶液從附有狹縫之模口垂流塗布於滾筒或迴轉帶等之支撐體上而形成薄膜。

(2)於上述支撐體上，藉由以200度以下之溫度加熱乾燥1~20分鐘，形成具有自己支撐性的凝膠膜後，從支撐體剝

離薄膜。

(3)固定薄膜之兩端部後，徐緩或階段性加熱至100度至600度，以進行醃亞胺化。

(4)徐冷薄膜後，卸下端部之固定，得到聚醃亞胺膜。

又，上述加熱方法之代表例可舉例以如下之(1)至(4)的順序進行之加熱閉環法。

(1)使不含有脫水劑與觸媒之聚醃胺酸之有機溶劑溶液從附有狹縫之模口垂流塗布於滾筒或迴轉帶等之支撐體上而形成薄膜。

(2)於上述支撐體上，藉由以200度以下之溫度加熱乾燥1~20分鐘，形成具有自己支撐性的凝膠膜後，從支撐體剝離薄膜。

(3)固定薄膜之兩端部後，徐緩或階段性加熱至100度至600度，以進行醃亞胺化。

(4)徐冷上述薄膜後，卸下端部之固定，得到聚醃亞胺膜。

又，亦可併用此等化學性閉環法及加熱閉環法而製造聚醃亞胺膜。

使用一剝離擁有自己支撐性之薄膜，而固定薄膜之兩端於爐之內部進行燒成的方式時，為減少加熱收縮率，在薄膜之捲取部捲取薄膜時，捲取之張力相對於薄膜幅為0~30 kg/m，宜為0~20 kg/m，更宜為0~15 kg/m。

上述化學性閉環法所使用之脫水劑，可使用無水醋酸等之脂肪族酸酐或芳香族酸酐等。觸媒係可使用例如三乙胺等之脂肪族第3級胺類、二甲基苯胺等之芳香族第3級胺類

、吡啶、異喹啉、 β -甲基吡啶、 γ -甲基吡啶、3,5-二甲基吡啶等之雜環式第3級胺類等。

又，在使脫水劑及觸媒與聚醯胺酸有機溶劑溶液混合之前，亦可設有以過濾器等除去不溶解原料或混入異物之步驟而減少膜中之異物・缺陷。此時之上述過濾器之網目係所得到之聚醯亞胺膜厚度的1/2，宜為1/5，更宜為1/10。如以上般，藉由從單體成分除去不溶解原料或混入異物，而於聚醯亞胺膜上之金屬層形成步驟中，可防止存在於聚醯亞胺膜表面之不溶解原料或混入異物起因的薄膜與金屬層之密接性降低。

相對於聚醯胺酸之脫水劑及觸媒的含量係依存在構成聚醯胺酸之構造式，但宜為(脫水劑之莫耳數)/(聚醯胺酸中之醯胺基莫耳數)=10~0.01，宜為(觸媒)/(聚醯胺酸中之醯胺基莫耳數)=10~0.01，更宜為(脫水劑之莫耳數)/(聚醯胺酸中之醯胺基莫耳數)=5~0.5，最宜為(觸媒)/(聚醯胺酸中之醯胺基莫耳數)=5~0.1。此時，亦可併用乙醯丙酮等之反應延遲劑。又，在此情形下，亦可併用乙醯丙酮等之活應延遲劑。又，相對於聚醯胺酸之脫水劑及觸媒的含量，係亦可依據在0°C下聚醯胺酸與脫水劑・觸媒混合物被混合後至黏度上昇開始的時間(pot life)來決定。一般適用期(pot life)宜為0.1分~120分，更宜為0.5分~60分。

又，在此聚醯胺酸有機溶劑溶液中依需要亦可添加氧化抑制劑、光安定劑、難燃劑、帶電防止劑、熱安定劑、紫外線吸收劑、無機之填充劑、金屬微粉末類、或各種強化

劑。

又，本發明之聚醯亞胺膜作為中心骨架膜時，即使於凝膠膜表面層疊很薄聚醯胺酸溶液，亦不會對物性很大的影響。例如，可使用BPDA與ODA之共聚合聚醯胺酸溶液、BPDA與PDA之共聚合聚醯胺酸溶液、或、PMDA與ODA之共聚合聚醯胺酸溶液。若塗布膜厚會變厚，會使薄膜之物性值很大變化，故均一地塗布於薄膜全體，若不發生針孔等，無問題，尤其其厚度為20 nm~5 μm，更宜為50 nm~1 μm。

又，為進一步減少加熱收縮率，宜熱處理本實施形態之聚醯亞胺膜。聚醯亞胺膜之熱處理方法的一例記載於下，但，本發明無特別限定，可使用各種方法。

以上述方法製造聚醯亞胺膜後，以200~400℃，宜以250~400℃加熱。以如此之溫度再度施加熱，可調整內部應力，在300℃下之加熱收縮率為0.3%以下，更宜為0.25%以下。在加熱至上述溫度之爐內，加熱薄膜的時間宜為5秒以上60秒以下，更宜為5秒以上30秒以下。

因此，以設置有加熱器之爐的長度(以下稱為爐長)作為A (m)，以薄膜在爐中移動時之薄膜速度作為B (m/分)，宜以如下之式所表示的時間、加熱器內部進行燒成薄膜。

$$\text{在爐內加熱之時間(秒)} = A / (B \times 60)$$

此處，熱處理薄膜時之爐的熱源無限定，可使用吹出熱風之方法、照射遠紅外線之方法、卷繞於調整溫度的高溫度之輓表面而加熱之方法等各種方法。又，為將薄膜搬送至爐內，必須賦予張力。張力係依爐之長度、薄膜之幅寬

、薄膜之厚、處理速度等來適當決定。大的張力會增大加熱收縮率，故不佳，小的張力因欠缺薄膜搬送安定性，故不佳。較佳之例係可舉例相對於薄膜幅寬為1~30 kg/m，更佳係相對於薄膜幅寬為1~20 kg/m，最佳係相對於薄膜幅寬為5~15 kg/m。

<使用聚醯亞胺膜之金屬層疊板>

本實施形態之聚醯亞胺膜亦可利用於金屬層疊板的加工。是故，本發明之金屬層疊板係可舉例使用本實施形態之聚醯亞胺膜而製作者。亦即，本發明之金屬層疊板係使用一種聚醯亞胺膜，其中動態黏彈性之 $\tan \delta$ 譜峰在310°C以上且410°C以下的範圍，在300°C下之 $\tan \delta$ 值為0.05以下者來製作。

上述金屬層疊板係特別地如蒸鍍或濺鍍金屬般，直接形成金屬時顯示明顯的效果，但亦可為介由接著劑而與金屬箔貼合之金屬層疊板。本發明之接著劑例如使環氧樹脂、聚醯胺樹脂、酚樹脂、丙烯酸樹脂、聚醯亞胺樹脂、橡膠樹脂等以單獨或各種混合比率與溶劑一起混合，依需要而添加硬化劑或硬化促進劑等之添加劑者。上述之金屬層疊板係可適宜使用於可撓性印刷基板、COF用基膜、TAB捲帶、高密度記錄媒體用基膜或PVD 2層金屬層疊板等之電子材料。

[實施形態2]

在實施形態2中，說明有關本發明之第2聚醯亞胺膜。

以往，在1N氫氧化鉀溶液之聚醯亞胺膜片面中的蝕刻速

度為0.1 $\mu\text{m}/\text{分}$ 以上即鹼蝕刻性優之薄膜，係有在嚴苛環境條件下之長期安定性很差的問題。其正確的理由不明確，但認為理由如下：以鹼所引起之聚醯亞胺膜的蝕刻溶解機構、與、在嚴苛環境條件下之安定性試驗中尤其在高溫高濕條件下的試驗後之薄膜劣化機構一起加水分解所產生者。亦即，推論係鹼蝕刻性優之薄膜係在嚴苛環境條件下的安定性差，鹼蝕刻特性與嚴苛環境條件下之安定性係相反的特性。

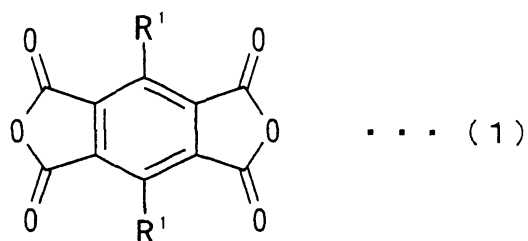
因此，在本發明中，提供一種聚醯亞胺膜，其係不使鹼蝕刻性降低，可提高在嚴苛環境條件下之安定性。在本實施形態2中，係如上述聚醯亞胺膜之一例，說明有關聚醯亞胺膜，其特徵主要在於：以聯苯四羧酸二酐類及均苯四甲酸二酐類為必要成分。

本實施形態2之聚醯亞胺膜係一種使酸二酐成分與二胺成分共聚合而成的聚醯亞胺膜，上述酸二酐成分乃含有均苯四甲酸二酐類及聯苯基四羧酸二酐類為必要成分，且在1N氫氧化鉀溶液之蝕刻速度為0.1 $\mu\text{m}/\text{分}$ (片面)以上。

<構成聚醯亞胺膜之酸二酐成分的單體>

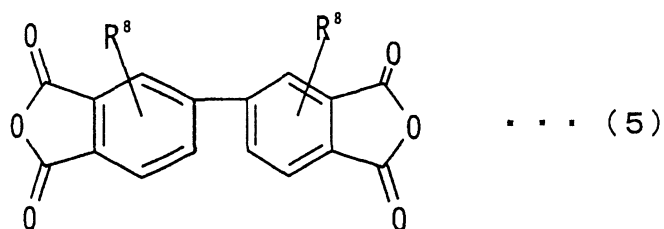
此處，說明有關構成本實施形態之聚醯亞胺膜的酸二酐成分的單體即均苯四甲酸二酐類及聯苯基四羧酸二酐類。

上述苯四甲酸二酐類係具有一含有以下述通式(1)所示之2個無水二羧酸構造之構造的芳香族四羧酸化合物類。



(其中，式中 R^1 為選自由 $H-$ 、 CF_3- 、 CH_3- 、 $Cl-$ 、 $Br-$ 、 $F-$ 、及 CH_3O- 所構成之群中任一者之殘基，又， R^1 分別為同一殘基，亦可為不同的殘基。)

上述聯苯基四羧酸二酐類係具有一含有以下述通式(5)所示之2個無水二羧酸構造之構造的芳香族四羧酸化合物類。



(其中，式中 R^8 為選自由 $H-$ 、 CH_3- 、 $Cl-$ 、 $Br-$ 、 $F-$ 、及 CH_3O- 所構成之群中任一者之殘基，又， R^8 分別為同一殘基，亦可為不同的殘基。)

有關本實施形態之聚醯亞胺膜，為進一步提高嚴苛條件下之安定性，經專心研究之結果，於全酸二酐成分中，若依據一使含有均苯四甲酸二酐類30~99.9莫耳%且以0.1~50莫耳%之比率含有聯苯四羧酸二酐類之酸二酐成分共聚合而成的薄膜，可確認出進一步提高在嚴苛環境條件下之安定性。亦即，於上述酸二酐成分中，宜以30~99.9莫耳%之比率含有上述均苯四甲酸二酐類且以0.1~50莫耳%之比率含有上述聯苯四羧酸二酐類之酸二酐類。

具體而言，作為均苯四甲酸二酐類係由原料之取得安定性來選擇均苯四甲酸二酐類為佳。

又，均苯四甲酸二酐類係如上述般，以30~99.9莫耳%使用，就提高薄膜之嚴苛條件下的安定性及與金屬之接著強度，佳，繼而，更宜以30~80莫耳%，尤宜以30~70莫耳%之比率使用即可。若均苯四甲酸二酐類少於上述之比例，薄膜在嚴苛環境下的安定性試驗後，有薄膜之撕裂傳遞強度的保持率會降低、薄膜表面之金屬接著強度會降低之傾向。另外，若均苯四甲酸二酐類多於上述比例，有吸濕膨脹係數會變大之傾向。是故，為得到適宜使用於電子材料之良質聚醯亞胺膜，宜以上述比例使用均苯四甲酸二酐類。

聯苯四羧酸二酐類具體上可舉例：2,3,3',4'-聯苯四羧酸二酐、3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐。尤其，3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐係形成於具有耐熱性之薄膜體時更佳。

又，聯苯四羧酸二酐類係如上述般，以0.1~50莫耳%使用，就一起提高鹼蝕刻性及與金屬之接著強度，佳，更宜以0.1~40莫耳%，尤宜以1~30莫耳%之比率使用即可。

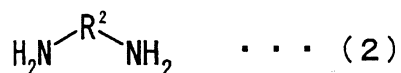
若聯苯四羧酸二酐類之使用比例少於上述比例，所得到之共聚合聚醯亞胺膜的金屬與聚醯亞胺膜之剝離強度會降低，而且，意指曝露於高溫後之剝離強度保持率的蝕刻處理後之剝離強度保持率會降低，有如此之傾向。若聯苯四羧酸二酐類之使用比例多於上述比例，鹼蝕刻速度會降低，聚醯亞胺膜之吸濕膨脹係數會變大，有如此之傾向。又，聯苯四羧酸二酐類之使用比例很多時，依聚合方法係線

膨脹係數會變大，且，彈性率會降低，同時並且高溫耐熱性會降低而成為熱可塑性薄膜之缺點會產生。

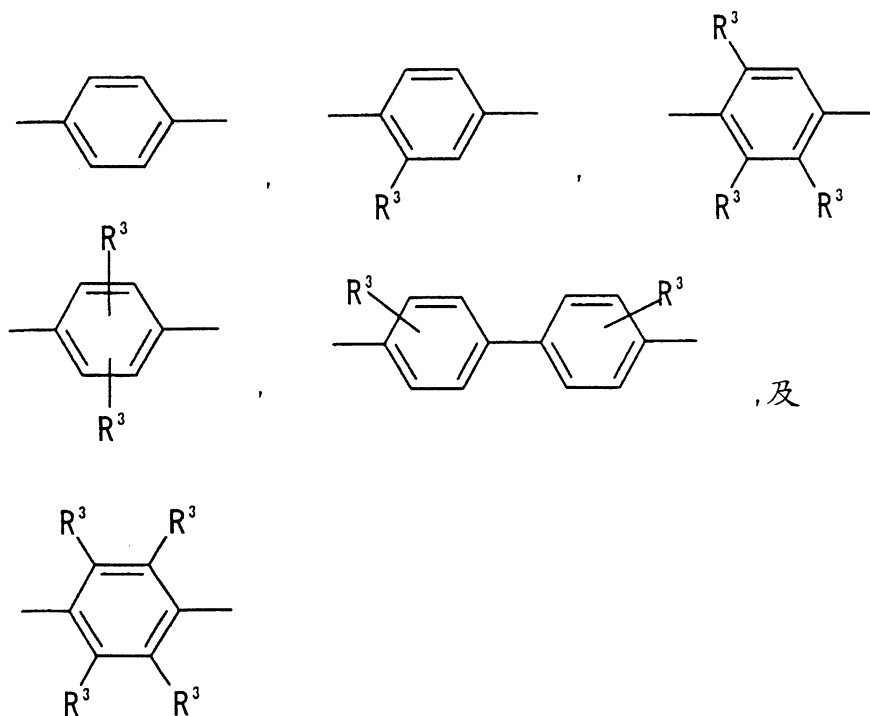
<聚醯亞胺膜之二胺成分所含有的單體>

其次說明有關構成本實施形態之聚醯亞胺膜的二胺成分之單體。上述聚醯亞胺膜之二胺成分宜含有對苯二胺類及/或二胺基二苯基醚類之二胺。亦即，上述聚醯亞胺膜係宜含有對苯二胺類及/或二胺基二苯基醚類。

此處，上述對苯二胺類係芳香族二胺化合物類之中，為具有剛直構造之二胺化合物類之中，以下述通式(2)所示之構造者。



(其中，式中 R^2 為選自由

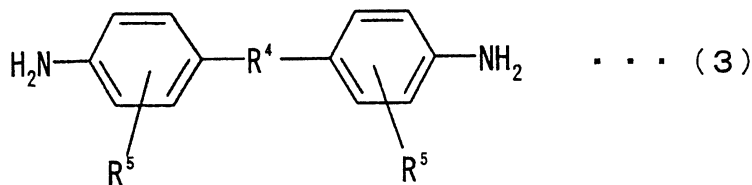


所構成之群的2價芳香族基，在上述群中之 R^3 分別為-H、

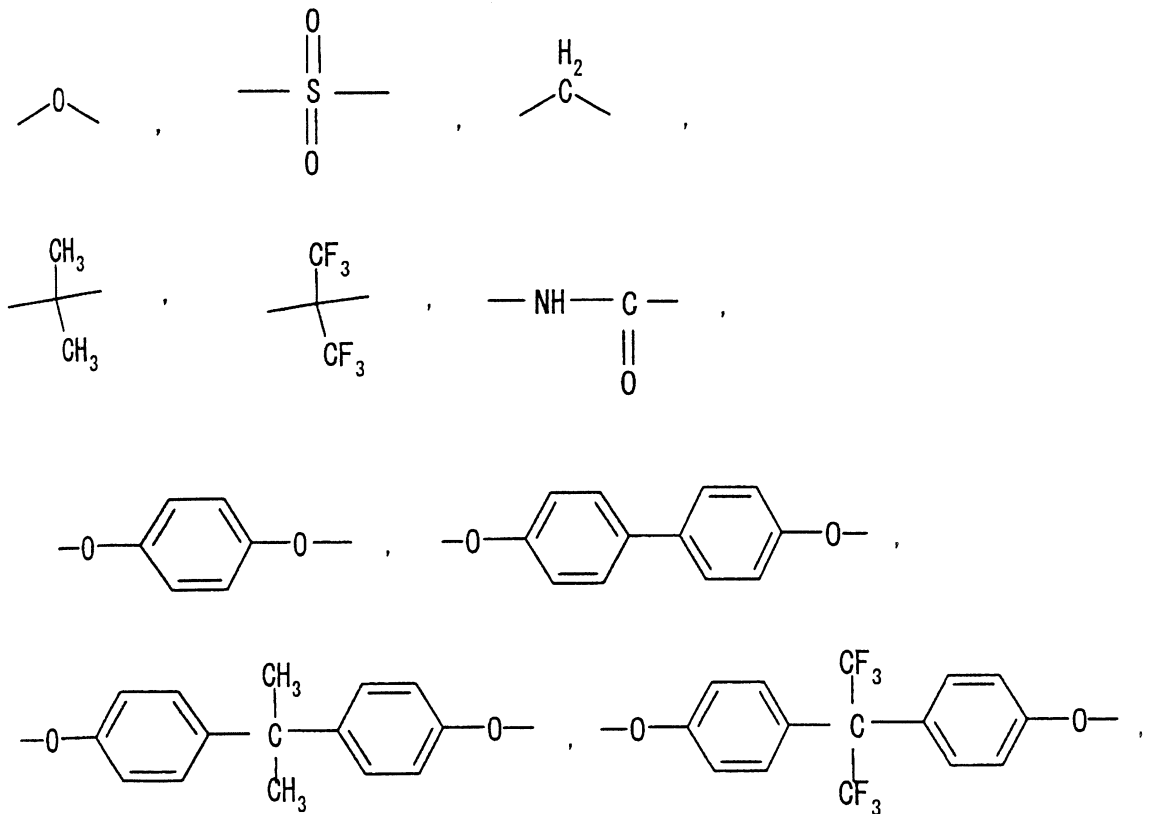
-CH₃、-OH、-CF₃、-SO₄、-COOH、-CO-NH₂、-Cl、-Br、-F、及-OCH₃之中的任一者。)

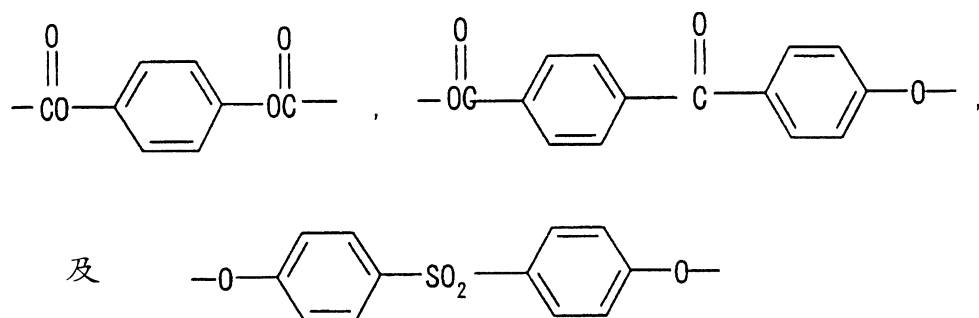
又，本實施形態之聚醯亞胺膜中，係不只使用一種上述對苯二胺類，亦可使用2種類以上。尤其，為使聚醯亞胺膜形成耐熱性優之薄膜，宜使用對苯二胺。

又，上述二胺基二苯基醚類係芳香族二胺化合物類之中，為具有柔軟構造之二胺化合物類之中，以下述通式(3)所示之構造者。



(其中，式中R⁴為選自由





所構成之群的2價有機基，式中之 R^5 分別為 $-H$ 、 $-CH_3$ 、 $-OH$ 、 $-CF_3$ 、 $-SO_4$ 、 $-COOH$ 、 $-CO-NH_2$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-F$ 、及 $-OCH_3$ 之中的任一者。)

又，本實施形態之聚醯亞胺膜中，係不只使用一種上述二胺基二苯基醚類，亦可使用2種類以上。尤其，為使二胺基二苯基醚類之中，就易取得性而言，宜4,4'-二胺基二苯基醚。

又，本實施形態之聚醯亞胺膜中，係二胺成分中，係上述對苯二胺類宜以全二胺成分之15~85莫耳%的比率含有，上述二胺基二苯基醚類，更宜以全二胺成分之15~85莫耳%之比率含有。又，更佳係上述對苯二胺類宜以全二胺成分之25~75莫耳%的比率含有，上述二胺基二苯基醚類，只要以全二胺成分之25~75莫耳%之比率含有即可。

所使用之對苯二胺類或二胺基二苯基醚類之比率不在上述之範圍內時，彈性率、線膨脹係數有超出良好之範圍的傾向。例如，剛直構造之對苯二胺類含量少於上述範圍，柔軟構造之二胺基二苯基醚類的含量多於上述範圍時，有線膨脹係數會變大且彈性率降低之傾向。進一步，柔軟構造之二胺量在上述範圍以下，剛直構造之二胺量在上述範

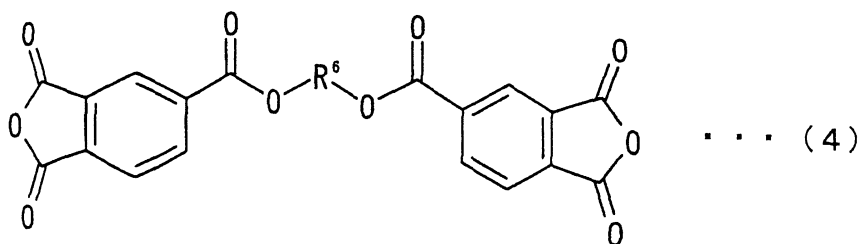
圍以上時，聚醯亞胺膜會變脆，薄膜在耐環境試驗後的薄膜撕裂傳遞強度會降低。在上述範圍以外之使用量使用各二胺時，吸濕膨脹係數會變大，故有問題。

亦即，本實施形態之聚醯亞胺膜的二胺成分中，宜含有柔軟構造的二胺與剛直構造之二胺，進一步，亦可謂其含有率宜在上述對苯二胺類或二胺基二苯基醚類的適當範圍內。

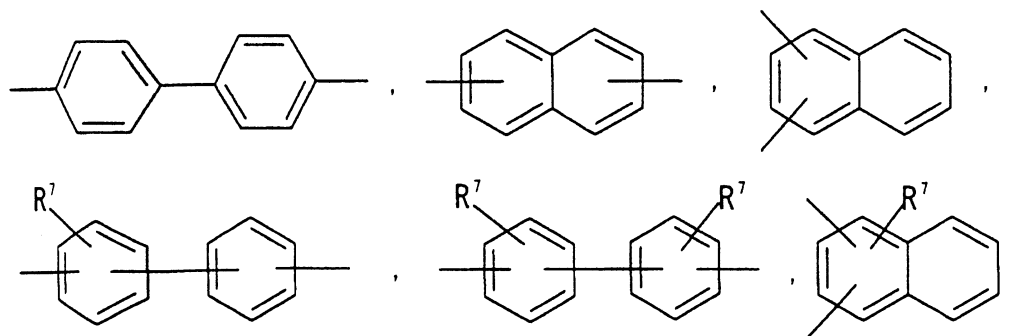
<有關聚醯亞胺膜所含有之再另一單體>

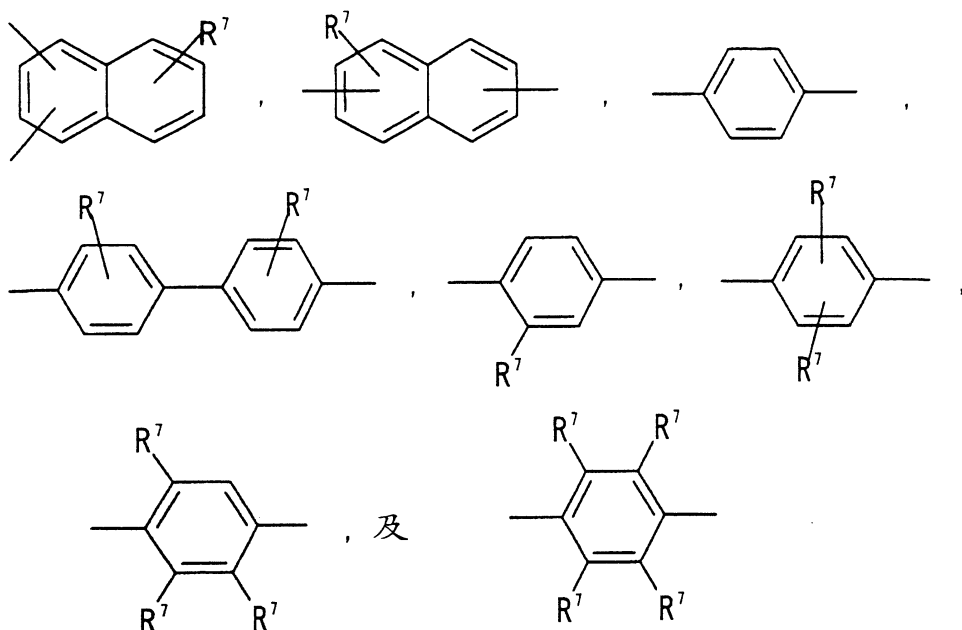
在本實施形態之聚醯亞胺膜中，上述酸二酐成分中，係宜進一步含有雙(偏苯三酸單酯酸酐)類。藉此雙(偏苯三酸單酯酸酐)類共聚合，可進一步提高鹼蝕刻性。又，藉由共聚合此，亦可縮小吸濕膨脹係數。

此處，所謂上述雙(偏苯三酸單酯酸酐)類以下述通式(4)所示之2個無水二羧酸構造之構造芳香族羧酸化合物類。



(其中，在式中之 R^6 為選自由





所構成之群的2價有機基，式中之 R^7 分別為 $-H$ 、 $-OH$ 、 $-CH_3$ 、 $-CF_3$ 、 $-SO_4$ 、 $-COOH$ 、及 $-CO-NH_2$ 之中的任一者。）

上述雙(偏苯三酸單酯酸酐)類具體上宜使用：p-苯撐雙(偏苯三酸單酯酸酐)、p-聯苯基雙(偏苯三酸單酯酸酐)、p-甲基苯撐雙(偏苯三酸單酯酸酐)、p-(2,3-二甲基苯撐)雙(偏苯三酸單酯酸酐)、4,4'-聯苯撐雙(偏苯三酸單酯酸酐)、1,4-萘撐雙(偏苯三酸單酯酸酐)、2,6-萘撐雙(偏苯三酸單酯酸酐)。尤其，就原料取得面而言，宜選擇p-苯撐雙(偏苯三酸單酯酸酐)。

又，使雙(偏苯三酸單酯酸酐)類共聚合時，以10~50莫耳%、更宜以20~40莫耳之比率使用之，就吸濕膨脹係數、薄膜之嚴苛環境條件下之安定性與鹼蝕刻性併存、剝離強度而言，佳。若雙(偏苯三酸單酯酸酐)類之使用比率少於上述範圍，薄膜之吸濕膨脹係數有變大之傾向，若雙(偏苯三酸單酯酸酐)類之使用比率多於上述範圍，嚴苛環境條件下

之安定性與鹼蝕刻性之併存乃很困難。亦即，薄膜之撕裂傳遞阻抗的保持率會降低，或，與金屬之剝離強度有降低之傾向。

<聚醯亞胺膜之製造方法>

繼而，說明有關本實施形態之聚醯亞胺膜的製造方法於下。

製作本實施形態之聚醯亞胺膜時，最初係於有機溶劑中以約等莫耳使上述之酸二酐成分與上述之二胺成分反應，製成聚醯亞胺前驅體即聚醯胺酸溶液。此聚醯胺酸溶液與觸媒及脫水劑混合後，垂流塗布於支撐體上而乾燥・加熱，可得到聚醯亞胺膜。

聚醯胺酸之聚合所使用的有機溶劑可舉例：四甲基尿素、N,N-二甲基乙基尿素之尿素類、如二甲亞砜、二苯基砜、四甲基磺之亞砜或砜類、N,N-二甲基乙醯胺(DMAc)、N,N-二甲基甲醯胺(DMF)、N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、 γ -丁內酯、六甲基磷酸三醯胺之醯胺類、或磷醯胺類之非質子性溶劑、氯仿、二氯甲烷等之鹵化烷類、苯、甲苯等之芳香族烴類、酚、甲酚等之酚類、二甲基醚、二乙基醚、p-甲酚甲基醚等之醚類等。

此等之溶劑一般可單獨使用，但依需要亦可適當組合2種以上。此等之中適宜使用DMF、DMAc、NMP等之醯胺類。

此處，說明有關上述聚醯胺酸之製造方法的一例。又，在本發明中，聚醯胺酸之製造方法並非特定於下述方法，可使用各種之方法。

已溶解對苯二胺類及二胺基二苯基醚類之有機溶劑中，使含有聯苯四羧酸二酐類、均苯四甲酸二酐類及依需要含有雙(偏苯三酸單酯酸酐)類之酸酐作用，而使聚醯胺酸溶液聚合。此聚合反應係為控制反應溫度，宜在具備溫度調製裝置之反應裝置內進行。

又，在所生成之有機溶劑中上述聚醯胺酸係在有機溶劑中聚醯胺酸為以5~40 wt%、較佳係以10~30 wt%、更佳係以13~25 wt%來溶解，就易處理性而言，佳。又，聚醯胺酸之平均分子量係以GPC之PEG(聚乙二醇)換算為10000以上，就薄膜之物性上，佳。

又，上述聚醯胺酸溶液之黏度在保溫於23°C之水浴中保溫1小時之情形，宜為50 Pa·s以上、1000 Pa·s以下，更宜為100 Pa·s以上、500 Pa·s以下，最宜為200 Pa·s以上400 Pa·s以下。若為上述之範圍內，製作薄膜成形體時很容易處理。又，上述黏度之測定，係可使用如B型黏度計。使用B型黏度計時，轉子為No. 7，並使旋轉數為4 rpm實施黏度之測定即可。

在此聚醯胺酸之製造中，宜使用一個反應裝置而以1階段進行聚合反應，產生聚醯胺酸溶液。為以1階段進行聚合反應，宜設計一步驟係可除去來自聚合反應中之單體成分的不溶解原料或混入異物。除去此不溶解原料或混入異物之方法可舉例：在添加於反應容器之前，將單體溶解於有機溶劑中而以過濾器等除去混入異物的方法。若依此，可減少膜中之異物·缺陷。又，其他之方法係亦可使原料之粉

末通過篩目而直接除去混入異物，減少原料中之異物。缺陷後進行聚合反應之方法。上述過濾器之網目係所得到之聚醯亞胺膜厚度的 $1/2$ ，宜為 $1/5$ ，更宜為 $1/10$ 。

如上述般，藉由從單體成分除去不溶解原料或混入異物，而於聚醯亞胺膜上之金屬層形成步驟中，可防止存在於聚醯亞胺膜表面之不溶解原料或混入異物起因的薄膜與金屬層之密接性降低。

進而，其他之方法亦有以2階段進行聚合反應之方法。在此方法中，於第1階段使被稱為預聚物之低黏度的聚醯胺酸聚合。繼而，在第2階段，藉由在有機溶劑中添加溶解著酸二酐的有機溶劑，得到高黏度之聚醯胺酸。在此第1階段與第2階段之間，若設有一步驟係可以過濾器等除去預聚物中之不溶解原料或混入異物，可減少薄膜中之異物。缺陷。上述過濾器之網目係所得到之聚醯亞胺膜厚度的 $1/2$ ，宜為 $1/5$ ，更宜為 $1/10$ 。

為從上述聚醯胺酸溶液得到本發明之聚醯亞胺膜，可採用加熱脫水閉環之加熱方法、使用脫水劑之化學性方法等各種方法。若使用化學性方法，所生成之聚醯亞胺膜的延伸率或抗拉強度等之機械特性優，故佳。若使用化學性方法，具有可以短時間進行醯胺化等之優點。又，亦可併用加熱方法與化學性方法。

上述加熱方法之代表例可舉出在實施形態1說明之加熱閉環法，上述化學性方法之代表例可舉例實施形態說明之化學性閉環法。有關此等方法，係即使本實施形態2中亦可與

實施形態1同樣地實施，故其說明省略之。

<有關兼備各種優異特性之聚醯亞胺膜>

在本實施形態之聚醯亞胺膜中，以各種比例含有上述各單體之酸二酐成分及二胺成分聚合而製造聚醯胺酸，研究從其聚醯胺酸所得到之聚醯亞胺膜的性質。其結果，以某特定之調配比例含有各單體，製造一至今很難併立之兼備各種優異特性的聚醯亞胺膜。所謂兼備此種優異特性之聚醯亞胺膜係意指上述第3聚醯亞胺膜。

所謂上述特定調配比例係於聚醯亞胺膜之酸二酐成分中，上述均苯四甲酸二酐類為40~80莫耳%、上述聯苯四羧酸二酐類為1~40莫耳%、上述雙(偏苯三酸單酯酸酐)類為20~50莫耳%之比例，在聚醯亞胺膜之二胺成分中係謂上述對苯二胺類為25~75莫耳%、上述二胺基二苯基醚類為25~75莫耳%之比例。

亦即，至今很難併立之兼備各種優異特性的聚醯亞胺膜係使酸二酐成分及二胺成分共聚合而成之聚醯亞胺膜，於上述酸二酐成分中，上述均苯四甲酸二酐類含有40~80莫耳%之比率、上述聯苯四羧酸二酐類含有1~40莫耳%之比率、上述雙(偏苯三酸單酯酸酐)類含有20~50莫耳%之比例，上述二胺成分中係上述對苯二胺類含有25~75莫耳%之比率、上述二胺基二苯基醚類含有25~75莫耳%之比率。

進一步，上述聚醯亞胺膜係亦可謂由以全酸二酐成分作為100莫耳時均苯四甲酸二酐類含有40~80莫耳%之比率、聯苯四羧酸二酐類含有1~40莫耳%之比率、雙(偏苯三酸單

酯酸酐)類含有20~50莫耳%之比率的單體原料、與、以全二胺成分作為100莫耳時具有剛直構造之對苯二胺類含有25~75莫耳%、具有柔軟構造之二胺基二苯基醚類含有25~75莫耳%之比率的單體原料所合成之聚醯亞胺膜。

又，若分別言及每一單體，對於聯苯四羧酸二酐類宜上述之調配比率為1~40莫耳%，更宜為1~30莫耳%，若聯苯四羧酸二酐類之使用比率少於上述比率，所得到之共聚合聚醯胺之彈性率會降低且與金屬之剝離強度會降低。而且，耐環境試驗後之剝離強變保持率亦降低，故不佳。若聯苯四羧酸二酐類之使用比率多於上述比率，吸濕膨脹係數會變大，接著強度降低，故不佳。而且，比率很大時，依聚合方法而線膨脹係數會很大，彈性率低，變成熱可塑性之薄膜，故不佳。

又，有關均苯四甲酸二酐類係宜上述調配比率為40~80莫耳%，更宜為50~70莫耳%。若均苯四甲酸二酐類少於上述比率，薄膜之彈性率會降低，若多於上述比率，吸濕膨脹係數會變大。

有關具有剛直構造之對苯二胺類係宜上述調配比率為25~75莫耳%，更宜為35~65莫耳%。

有關具有柔軟構造之二胺基二苯基醚類係宜上述調配比率為25~75莫耳%，更宜為35~65莫耳%。

若以如上述之調配比率製作含有各單體之聚醯亞胺膜，可得到低吸濕膨脹係數、低線膨脹係數、高溫時之低線膨脹係數、高彈性率、剝離強度良好且耐環境試驗後之剝離

強度的保持率良好之聚醯亞胺膜。

<有關聚醯亞胺膜之物性>

其弘，說明有關聚醯亞胺膜之上述各物性(亦即，吸濕膨脹係數、線膨脹係數、彈性率、耐環境試驗後的撕裂傳遞強度之保持率、剝離強度、老化處理後之剝離強度的保持率、耐環境試驗後之剝離強度的保持率、鹼蝕刻速度等)之評估方法。一般可使用聚醯亞胺膜於可撓性印刷基板、TAB捲帶基板或高密度記錄媒體用基膜等之電氣·電子機器基板時，宜具有耐熱性、適當高彈性率、彎曲性、適當線膨脹係數、適度的吸濕膨脹係數、適度的吸水率、適度的延伸率。

此處，上述線膨脹係數係使用精工電子製TMA裝置(品名120C)，以氮氣流下、昇溫速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 在 $100^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$ 的溫度範圍所測定的值。

又，所謂彈性率係使用島津製作所製抗拉試驗機(Autograph S-100-C)，並依ASTM-D882所測定時之值。

又，所謂吸濕膨脹係數係為免聚醯亞胺膜鬆弛而施加最低限之加重狀態(相對於 $5\text{ mm}\times 20\text{ mm}$ 之試樣、約 3 g)，調濕至溼度 $30\% \text{ RH}$ ，吸濕至完全飽和而測定尺寸，其後，將溼度調濕至溼度 $80\% \text{ RH}$ 而同樣地測定飽和吸濕後之尺寸，從兩者之結果，求取每相對溼度差 1% 之尺寸變化率時的值。

本實施形態之聚醯亞胺膜使用於可撓性印刷基板、TAB捲帶基板或高密度記錄媒體用基膜等之電氣·電子機器基板時，有關此等之各物性的適當範圍記載於以下。

對於上述彈性率宜為 $500\sim 800\text{ kg/mm}^2$ ，更宜為 $500\sim 700\text{ kg/mm}^2$ ，但薄膜體使用於例如可撓性配線基板用途上，佳。

對於在 $100^\circ\text{C}\sim 200^\circ\text{C}$ 中之上述線膨脹係數宜為 $1\sim 30\times 10^{-6}\text{ cm/cm/}^\circ\text{C}$ ，更宜為 $5\sim 20\times 10^{-6}\text{ cm/cm/}^\circ\text{C}$ 。線膨脹係數在上述範圍內，例如以溫度很高的狀態，進行金屬層疊板中之聚醯亞胺膜的鹼蝕刻時，可防止因熱膨脹所產生之鹼蝕刻掩模的偏移，而且可防止鹼蝕刻時之蝕刻液的滲入。

聚醯亞胺膜之吸濕膨脹係數宜比一般還小，但在本發明中宜為 $2\sim 20\text{ ppm/\% RH}$ ，更宜為 $2\sim 15\text{ ppm/\% RH}$ 。若使聚醯亞胺膜之吸濕膨脹係數在上述範圍內，例如進行聚醯亞胺膜上之金屬配線與IC或LSI之接著時，可防止接著不良。

在上述各範圍內無聚醯亞胺之物性值時，例如，彈性率低於上述範圍時，在形成金屬配線之可撓性配線基板表面層疊IC、LSI時，加熱至高溫，接著時有時薄膜會鬆弛。又，線膨脹係數大於上述範圍時，金屬配線間隔之寬度會變大，產生接著不良。吸濕膨脹係數大於上述值時，薄膜浸漬於焊接浴中時，聚醯亞胺內部之吸水部分(吸收水分)會釋出，造成伴隨吸水量變化之薄膜收縮。此現象係亦有關金屬配線之偏位，有時產生短路。為防止此，在目前之焊接浴步驟中，講求徹底濕度管理之對策，但，聚醯亞胺薄膜之吸濕所產生之膨脹係數愈小，愈簡化此作業。

一般，可使用聚醯亞胺膜於可撓性印刷基板、或TAB捲帶基板或高密度記錄媒體用基膜等時，宜具有耐熱性、適當彈性率、彎曲性、適當線膨脹係數、適度的吸濕膨脹係

數、適度的吸水率、適當的撕裂傳遞阻抗、適度的延伸率。進一步，進行耐環境試驗，進一步，進行耐環境試驗(此處，在溫度150°C、濕度100% RH、4氣壓之環境條件下曝露48小時之試驗)後，實用上宜保持上述之各物性值。其簡單判斷基準，可使用撕裂傳遞阻抗值之保持率。進行此撕裂傳遞阻抗值之保持率的測定可判斷是否對於環境安定的聚醯亞胺膜。亦即，撕裂傳遞阻抗值之保持率愈高，對於環境愈安定的聚醯亞胺。撕裂傳遞阻抗值係宜依據ASTM D1938進行測定。

此處，上述溫度150°C、濕度100% RH、4氣壓之環境下放置48小時後的撕裂傳遞阻抗之保持率稱為“環境試驗後之撕裂傳遞阻抗的保持率”。可撓性基板、TAB用捲帶基板或高密度記錄媒體用基膜、進一步係飛機、汽車等所適宜使用的聚醯亞胺膜之耐環境試驗後的撕裂傳遞阻抗保持率，宜為50%以上(亦即，50~100%)，更宜為70~100%。

亦即，本實施形態之聚醯亞胺膜係宜在溫度150°C、濕度100% RH、4氣壓之環境下放置48小時後的撕裂傳遞阻抗之保持率宜為50%以上。

又，耐環境試驗後之撕裂傳遞阻抗的保持率係以下式來表示：

$$\text{耐環境試驗後之撕裂傳遞阻抗的保持率} = \frac{\text{耐環境試驗後之撕裂傳遞阻抗}}{\text{耐環境試驗前之撕裂傳遞阻抗}} \times 100。$$

其次，說明有關本實施形態之聚醯亞胺膜的鹼蝕刻速度之判定方法。此鹼蝕刻速度的判定方法可舉例：使用1N氫氧化鉀蝕刻溶液(就容量，於80:20之乙醇：水之溶液中溶

解氫氧化鉀而調製成者)而進行聚醯亞胺膜之蝕刻的方法。藉此方法，可確認聚醯亞胺膜之鹼蝕刻特性。藉鹼蝕刻於聚醯亞胺膜形成貫通孔之步驟、或在雷射加工聚醯亞胺膜後之除膠渣(Desmear)步驟等中，鹼蝕刻速度宜為0.1 μm/分(片面)以上。

此鹼蝕刻速度係以次式算出：

$$\text{鹼蝕刻速度} = \frac{(\text{初期膜厚} - \text{蝕刻後之膜厚})}{2} \div (\text{浸漬時間})。$$

又，蝕刻速度係表示薄膜之片面的蝕刻速度。因此，在本說明書中，係使用有關薄膜片面之蝕刻速度的單位即μm/分(片面)作為蝕刻速度的單位。

進一步，將本實施形態之聚醯亞胺膜使用於可撓性基板、TAB用捲帶基板或高密度記錄媒體用基膜時，可使用來作為於上述聚醯亞胺膜層疊金屬之金屬基層板。此時，上述聚醯亞胺膜亦可介由接著劑而與金屬箔貼合，但，亦可使金屬直接層疊形成於聚醯亞胺膜層。

繼而，適當使用於可撓性配線基板、直接層疊金屬之金屬基層板、金屬與聚醯亞胺膜之接著強度及蝕刻處理後之剝離強度保持率、耐環境試驗後之剝離強度的保持率係可以如下般所測定之剝離強度來進行判斷。

首先，使用濺鍍裝置((股)昭和真空製、商品名：NSP-6)而於在聚醯亞胺膜表面上層疊成為基底之金屬的金屬層疊板，以硫酸電鍍銅而不使用接著劑，層疊金屬層而製作金屬層疊板。成為基底之金屬可適當使用重金屬、鹼土族金

屬、過渡金屬(例如銅、鈷、鎳、鉻、鈦等)、或、此等之金屬合金。形成於此金屬層疊板之1 mm金屬配線圖案呈90度剝離時的剝離強度作為初期剝離強度。剝離強度宜依JIS C-6471而進行評估。藉測定此初期剝離強度，可判斷是否為適於可撓性配線基板之聚醯亞胺膜。進一步，研究在150℃下加熱1 mm配線基板60小時後(此處，稱呼此加熱處理後老化處理)之1 mm金屬配線圖案的剝離強度之保持率，可判斷相對於加熱環境(例如IC、LSI實裝時之加熱處理或焊接浴中的加熱處理等)金屬之接著強度是否為安定的聚醯亞胺膜。

進行上述剝離強度評估時，利用於可撓性配線基板用途之際，上述初期剝離強度宜為5 N/cm以上、更宜為6 N/cm以上、最宜為7 N/cm以上。金屬層疊板之初期剝離強度不足上述範圍時，彎曲性部位使用金屬配線時產生剝離，故使用於金屬配線用途係不佳。

進一步，聚醯亞胺膜中之老化處理後的剝離強度之保持率係以下式算出：

$$\text{老化處理後之剝離強度的保持率} = \frac{\text{老化處理後之剝離強度}}{\text{老化處理前之剝離強度}} \times 100。$$

將本實施形態之聚醯亞胺膜利用於可撓性配板時，上述老化處理後之剝離強度的保持率宜為20%以上，更宜為30%以上。老化處理後之剝離強的保持率低於上述值時，金屬配線形成後，若進行IC、LSI之實裝，藉加熱剝離配線電路，IC、LSI無法實裝之問題會產生。進一步，成為金屬配線

短路所引起的IC、LSI之故障原因，故不佳。

又，在聚醯亞胺膜之嚴苛環境下的安定性指標，亦可使用耐環境試驗後之剝離強度的保持率。耐環境試驗後之剝離強度的保持率係有關使用上述聚醯亞胺膜所製作之金屬層疊板，測定一進行所謂在適當環境條件下曝露金屬層疊板之耐環境試驗後的金屬與聚醯亞胺膜之剝離強度而得到。又，此處，在溫度121°C、濕度100% RH之環境下、放置12小時金屬層疊板後之該金屬層疊板的剝離強度的保持率稱為耐環境試驗後之剝離強度的保持率。

上述耐環境試驗後之剝離強度的保持率係以下式來表示：

$$\text{耐環境試驗後之剝離強度的保持率} = \frac{\text{耐環境試驗後之剝離強度}}{\text{耐環境試驗前之剝離強度}} \times 100。$$

上述耐環境試驗後的剝離強度保持率，宜為10%以上，更宜為30%。耐環境試驗後的剝離強度保持率低於上述之值時，在長期使用中，有時會產生剝離・短路而成為實裝裝置的不良原因。

又，上述聚醯亞胺膜之厚度並無特別限定，例如只要為1~200 μm即可。

<使用聚醯亞胺膜之金屬層疊板>

本實施形態之聚醯亞胺膜如上述般，亦可加工成金屬層疊板。是故，本發明之金屬層疊板係可舉例使用本實施形態之聚醯亞胺膜而製作者。亦即，本發明之金屬層疊板係使用一種聚醯亞胺膜來製作者，而該聚醯亞胺膜係一種使酸二酐成分與二胺成分共聚合而成的聚醯亞胺膜，上述酸

二酐成分乃含有以上述之式(1)所示之均苯四甲酸二酐類及
以上述之式(5)所示之聯苯基四羧酸二酐類，且在1N氫氧化
鉀溶液之蝕刻速度有關該聚醯亞胺膜之片面為0.1 μm/分以
上。

上述金屬層疊板更具體地係可舉例使用聚醯亞胺膜來製
作者，而該聚醯亞胺膜係使酸二酐成分及二胺成分共聚合
而成之聚醯亞胺膜，於上述酸二酐成分乃含有以上述之式
(1)所示之均苯四甲酸二酐類40~80莫耳%、以上述之式(5)
所示之聯苯四羧酸二酐類1~40莫耳%、以上述之式(4)所示
之雙(偏苯三酸單酯酸酐)類20~50莫耳%之比率，上述二胺
成分乃含有以上述之式(2)所示之對苯二胺類25~75莫耳%、
以上述之式(3)所示之二胺基二苯基醚類25~75莫耳%之比率。

上述之金屬層疊板係特別地如蒸鍍或濺鍍金屬般，直接
形成金屬時顯示明顯的效果，但亦可為介由接著劑而與金
屬箔貼合之金屬層疊板。上述之金屬層疊板係可適宜使用
於可撓性印刷基板、COF用基膜、TAB捲帶、高密度記錄
媒體用基膜或PVD 2層金屬層疊板等之電子材料。

[實施例]

以下，藉實施例及比較例更具體地說明本發明，但，本
發明不限於此。又，在實施例及比較例中，只要無特別聲
明，記載製造公司名後之製品的名稱係指商品名或商品編
號。

[實施例1]

在本實施例中，係具備不銹鋼製分離式燒瓶作為反應容

器，具備2片槳翼作為該分離式燒瓶內之攪拌裝置，使用一具備擁有20.9 kJ/min的冷卻能力之裝置的反應裝置作為冷卻裝置而製造聚醯胺酸。聚合反應中為防止水分之混入，通過氧化矽凝膠中而以0.05 L/min通入已脫水之氮氣而進行聚合反應。

在上述分離式燒瓶中，饋入N,N-二甲基甲醯胺(DMF) 501.3 g作為聚合用溶劑，於其中再加入4,4'-二胺基二苯基醚(ODA) 25.0 g與對苯二胺(p-PDA) 13.5 g，在20°C下攪拌，使ODA及p-PDA完全溶解於DMF中而調製二胺溶液。

在上述二胺溶液中，徐緩添加並攪拌對-苯撐雙(偏苯三酸單酯酸酐)(TMHQ) 40.0 g，使TMHQ充分分散於二胺溶液中。進行攪拌至完全溶解。然後，徐緩添加PMDA 32.6 g，完全溶解後，在攪拌裝置中攪拌40分鐘。

進一步，徐緩添加PMDA 2.7 g並攪拌以成為所希望之黏度(此處，200 Pa·s以上400 Pa·s以下)，在成為所希望之黏度時點，終止添加，形成反應溶液。又，在此反應溶液中之二胺溶液及酸二酐的濃度相對於全反應液而成為18.5重量%。其後，使攪拌與冷卻繼續1小時而進行聚醯胺酸之聚合，得到聚醯胺酸溶液(聚合清漆)。

<聚醯亞胺膜之製造>

使所得到之聚合清漆與無水醋酸(AA)及異喹啉(IQ)混合，將此混合液垂流塗布於鋁板上，在100°C下乾燥5分鐘。其後，從鋁板剝離所得到之聚醯胺酸塗膜(凝膠膜)，其塗膜固定於支持框後，在350°C下加熱20秒，在450°C下加熱

20秒，進一步在500°C下加熱20秒而脫水閉環乾燥，得到25 μm之聚醯亞胺膜。

有關所得到之薄膜，進行特性評估。其結果表示於表1及表2中。又，聚醯亞胺膜之各物性值的評估係以如下之方法實施。

<評估方法>

(動態黏度彈性行為)

測定裝置：精工電子(股)製DMS 200

試樣形狀：9 mm×40 mm

測定模式：抗拉模式

涵蓋溫度：20°C~400°C(昇溫速度：3°C/分)

頻率：1、5、10 Hz

Lamp(交流歪振幅目標值)：20 μm

Fbase(測定中之拉張最小值)：0 g

F0gain(測定中依交流力振幅使拉張變化時之係數)：3.0

以上述設定實施動態黏度彈性行為的測定。此結果所得之tan δ的變曲點中，以顯示tan δ最高值之點作為tan δ譜峰。亦即，tan δ譜峰之溫度係成為在圖1所示之tan δ值的最高點的溫度。

(在300°C下之tan δ值)

使用上述動態黏度彈性行為的測定方法而進行聚醯亞胺膜之動態黏度彈性行為的測定。測定在180°C下之tan δ值及在300°C下之tan δ值之2點的測定tan δ之值，從其2點之tan δ之值，係“在300°C下之tan δ值”依下式而算出者。

“在300°C下之tan δ值”=(300°C之tan δ的值)-(180°C之tan δ的
值)。

<加熱收縮率>

將以上述方法所製作之薄膜切出呈13 cm(薄膜之此長度
方向稱為TD方向)×25 cm(在薄膜之此長度方向稱為MD方
向)之長方形。所切出之薄膜放置於保持在20°C、濕度60%
RH之房間中24小時，放置後，測定薄膜之4邊長度。以薄
膜之TD方向的2邊長度分別為TD1、TD2，以薄膜之MD方
向的2邊長度分別作為MD1、MD2。

測定長度後，將薄膜放置於300°C之烘箱內2小時。薄膜
以全體受熱之方式，以鋁箔包覆。又，確認薄膜不重疊後
，進行加熱。

將加熱後之薄膜放置於保持在20°C、濕度60% RH之房間
中30分鐘，再次，測定薄膜之4邊長度。以薄膜之TD方向
的長度分別為TD1'、TD2'，以薄膜之MD方向的長度分別作
為MD1'、MD2'。加熱收縮率依下式求出。

TD方向之加熱收縮率(%)= $\{(TD1-TD1')/TD1+(TD2-TD2')/$
 $TD2\}/2 \times 100$

MD方向之加熱收縮率(%)= $\{(MD1-MD1')/MD1+(MD2-MD2')/$
 $MD2\}/2 \times 100$

<焊接耐熱性>

對聚醯亞胺膜(幅7 cm×長10 cm)之片面，進行氫離子之
電漿處理作為前處理，除去表面不需要的有機物等。於此
前處理之後，使用濺鍍裝置((股)昭和真空NSP-6)，層疊厚

50埃之鎳。進一步，以2000埃之厚度層疊銅而製作金屬層疊板。進一步，藉硫酸電鍍銅(陰極電流密度 2 A/dm^2 、鍍膜厚 $20 \mu\text{m}$ 、溫度 $20\sim 25^\circ\text{C}$)，不使用接著劑而於聚醯亞胺膜表面層疊金屬層，製作金屬層疊板。依JIS C-6471之常態焊接耐熱性評估，係於 260°C 之焊接浴中以試驗片($20 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$)之金屬層疊板的銅接觸於焊接浴之狀態浮起10秒鐘後，從浴中取出而放冷至室溫。在表2中，有關放冷後之薄膜，膨脹、變色、剝離之內，即使產生1個者亦表示為 \times ，全部不產生者表示為 \circ 。

<吸濕膨脹係數>

吸濕膨脹係數依下述之算出方法及測定裝置來決定。

(1)計算方法：使溫度如圖2般變化，並同時測定濕度變化量與試樣之延伸率而計算濕度延伸率。

濕度延伸率 $=\{\text{吸濕延伸率}(d) \div (\text{初期試樣的長度})\} \div \text{濕度變化量}(b)$

從濕度延伸率，依下述之式而計算吸濕膨脹係數。

吸濕膨脹係數 $=\{\text{濕度延伸率}\} \times 10^6$

此處， b 之濕度變化量為 $50\% \text{ RH}$ 。(低濕側：以 $30\% \text{ RH}$ 、高濕側：以 $80\% \text{ RH}$ 測定)

此處，聚醯亞胺膜係切出 $5 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ 之試樣而使用，以加重 3 g 進行測定。

(2)測定裝置之概要(參照圖3)

測定裝置係使用上述實施形態所說明之圖3所示的測定裝置。繼而，測定聚醯亞胺膜之長度(延伸)的檢測器13係以

島津製作所製 TMA (TMC-140) 來測定。

<吸水率>

使聚醯亞胺以 150°C 乾燥 30 分鐘，測定重量。以此時之重量作為 W1。其後，浸漬於 24 小時蒸餾水後，拭去表面之水滴而再測定重量。以此時之重量作為 W2。從 W1 與 W2 依下述之式算出吸水率。

$$\text{吸水率}(\%) = \{(W2 - W1) / W1\} \times 100$$

[實施例 2]

在實施例 1 所使用之分離式燒瓶中，饋入 N,N-二甲基甲醯胺 (DMF) 506.4 g 作為聚合用溶劑，於其中再加入 4,4-二胺基二苯基醚 (ODA) 27.5 g 與對苯二胺 (p-PDA) 12.1 g，在 20°C 下攪拌，使 ODA 及 p-PDA 完全溶解於 DMF 中而調製二胺溶液。

在上述二胺溶液中，徐緩添加並攪拌對-苯雙(偏苯三酸單酯酸酐) (TMHQ) 40.0 g，使 TMHQ 充分分散於二胺溶液中。進行攪拌至在分散狀態之 TMHQ 完全溶解於聚合用溶劑 DMF 中。然後，徐緩添加 PMDA 32.6 g，完全溶解後，在攪拌裝置中攪拌 40 分鐘。

進一步，徐緩添加 PMDA 2.7 g 並攪拌以成為所希望之黏度(此處，200 Pa·s 以上 400 Pa·s 以下)，在成為所希望之黏度時點，終止添加，形成反應溶液。又，在此反應溶液中之二胺溶液及酸二酐的濃度相對於全反應液而成為 18.5 重量%。其後，使攪拌與冷卻繼續 1 小時而進行聚醯胺酸之聚合，得到聚醯胺酸溶液。

以與實施例1相同的方法使上述聚醯胺酸溶液成膜後，評估聚醯亞胺膜之各種物性。

[實施例3]

在實施例1所使用之分離式燒瓶中，饋入N,N-二甲基甲醯胺(DMF) 511.4 g作為聚合用溶劑，於其中再加入4,4-二胺基二苯基醚(ODA) 30.0 g與對苯二胺(p-PDA) 10.8 g，在20°C下攪拌，使ODA及p-PDA完全溶解於DMF中而調製二胺溶液。

在上述二胺溶液中，徐緩添加並攪拌對-苯撐雙(偏苯三酸單酯酸酐)(TMHQ) 40.0 g，使TMHQ充分分散於二胺溶液中。進行攪拌至在分散狀態之TMHQ完全溶解於聚合用溶劑DMF中。然後，徐緩添加PMDA 32.6 g，完全溶解後，在攪拌裝置中攪拌40分鐘。

進一步，徐緩添加PMDA 2.7 g並攪拌以成為所希望之黏度(此處，200 Pa·s以上400 Pa·s以下)，在成為所希望之黏度時點，終止添加，形成反應溶液。又，在此反應溶液中之二胺溶液及酸二酐的濃度相對於全反應液而成為18.5重量%。其後，使攪拌與冷卻繼續1小時而進行聚醯胺酸之聚合，得到聚醯胺酸溶液。

以與實施例1相同的方法使上述聚醯胺酸溶液成膜後，評估聚醯亞胺膜之各種物性。

[實施例4]

在實施例1所使用之分離式燒瓶中，饋入N,N-二甲基甲醯胺(DMF) 575.4 g作為聚合用溶劑，於其中再加入4,4-二胺

基二苯基醚(ODA) 32.0 g與對苯二胺(p-PDA) 14.2 g，在20°C下攪拌，使ODA及p-PDA完全溶解於DMF中而調製二胺溶液。

在上述二胺溶液中，徐緩添加並攪拌對-苯撐雙(偏苯三酸單酯酸酐)(TMHQ) 40.0 g，使TMHQ充分分散於二胺溶液中。進行攪拌至在分散狀態之TMHQ完全溶解於聚合用溶劑DMF中。然後，徐緩添加PMDA 41.2 g，完全溶解後，在攪拌裝置中攪拌40分鐘。

進一步，徐緩添加PMDA 3.2 g並攪拌以成為所希望之黏度(此處，200 Pa·s以上400 Pa·s以下)，在成為所希望之黏度時點，終止添加，形成反應溶液。又，在此反應溶液中之二胺溶液及酸二酐的濃度相對於全反應液而成為18.5重量%。其後，使攪拌與冷卻繼續1小時而進行聚醯胺酸之聚合，得到聚醯胺酸溶液。

以與實施例1相同的方法使上述聚醯胺酸溶液成膜後，評估聚醯亞胺膜之各種物性。

[實施例5]

在實施例1所使用之分離式燒瓶中，饋入N,N-二甲基甲醯胺(DMF) 569.5 g作為聚合用溶劑，於其中再加入4,4-二氨基二苯基醚(ODA) 29.1 g與對苯二胺(p-PDA) 15.7 g，在20°C下攪拌，使ODA及p-PDA完全溶解於DMF中而調製二胺溶液。

在上述二胺溶液中，徐緩添加並攪拌對-苯撐雙(偏苯三酸單酯酸酐)(TMHQ) 40.0 g，使TMHQ充分分散於二胺溶液

中。進行攪拌至在分散狀態之TMHQ完全溶解於聚合用溶劑DMF中。然後，徐緩添加PMDA 41.2 g，完全溶解後，在攪拌裝置中攪拌40分鐘。

進一步，徐緩添加PMDA 3.2 g並攪拌以成為所希望之黏度(此處，200 Pa·s以上400 Pa·s以下)，在成為所希望之黏度時點，終止添加，形成反應溶液。又，在此反應溶液中之二胺溶液及酸二酐的濃度相對於全反應液而成為18.5重量%。其後，使攪拌與冷卻繼續1小時而進行聚醯胺酸之聚合，得到聚醯胺酸溶液。

以與實施例1相同的方法使上述聚醯胺酸溶液成膜後，評估聚醯亞胺膜之各種物性。

[實施例6]

在實施例1所使用之分離式燒瓶中，饋入N,N-二甲基甲醯胺(DMF) 450.2 g作為聚合用溶劑，於其中再加入4,4-二胺基二苯基醚(ODA) 21.8 g與對苯二胺(p-PDA) 11.8，在20°C下攪拌，使ODA及p-PDA完全溶解於DMF中而調製二胺溶液。

在上述二胺溶液中，徐緩添加並攪拌對-苯撐雙(偏苯三酸單酯酸酐)(TMHQ) 40.0 g，使TMHQ充分分散於二胺溶液中。進行攪拌至在分散狀態之TMHQ完全溶解於聚合用溶劑DMF中。然後，徐緩添加PMDA 26.2 g，完全溶解後，在攪拌裝置中攪拌40分鐘。

進一步，徐緩添加PMDA 2.4 g並攪拌以成為所希望之黏度(此處，200 Pa·s以上400 Pa·s以下)，在成為所希望之黏度時點，終止添加，形成反應溶液。又，在此反應溶液

中之二胺溶液及酸二酐的濃度相對於全反應液而成為18.5重量%。其後，使攪拌與冷卻繼續1小時而進行聚醯胺酸之聚合，得到聚醯胺酸溶液。

以與實施例1相同的方法使上述聚醯胺酸溶液成膜後，評估聚醯亞胺膜之各種物性。

[實施例7]

在實施例1所使用之分離式燒瓶中，饋入N,N-二甲基甲醯胺(DMF) 496.3 g作為聚合用溶劑，於其中再加入4,4-二氨基二苯基醚(ODA) 22.5 g與對苯二胺(p-PDA) 14.8 g，在20°C下攪拌，使ODA及p-PDA完全溶解於DMF中而調製二胺溶液。

在上述二胺溶液中，徐緩添加並攪拌對-苯撐雙(偏苯三酸單酯酸酐)(TMHQ) 40.0 g，使TMHQ充分分散於二胺溶液中。進行攪拌至在分散狀態之TMHQ完全溶解於聚合用溶劑DMF中。然後，徐緩添加PMDA 32.6 g，完全溶解後，在攪拌裝置中攪拌40分鐘。

進一步，徐緩添加PMDA 2.7 g並攪拌以成為所希望之黏度(此處，200 Pa·s以上400 Pa·s以下)，在成為所希望之黏度時點，終止添加，形成反應溶液。又，在此反應溶液中之二胺溶液及酸二酐的濃度相對於全反應液而成為18.5重量%。其後，使攪拌與冷卻繼續1小時而進行聚醯胺酸之聚合，得到聚醯胺酸溶液。

以與實施例1相同的方法使上述聚醯胺酸溶液成膜後，評估聚醯亞胺膜之各種物性。

[實施例8]

在實施例1所使用之分離式燒瓶中，饋入N,N-二甲基甲醯胺(DMF) 491.2 g作為聚合用溶劑，於其中再加入4,4-二氨基二苯基醚(ODA) 20.0 g與對苯二胺(p-PDA) 16.2 g，在20°C下攪拌，使ODA及p-PDA完全溶解於DMF中而調製二胺溶液。

在上述二胺溶液中，徐緩添加並攪拌對-苯撐雙(偏苯三酸單酯酸酐)(TMHQ) 40.0 g，使TMHQ充分分散於二胺溶液中。進行攪拌至在分散狀態之TMHQ完全溶解於聚合用溶劑DMF中。然後，徐緩添加PMDA 32.6 g，完全溶解後，在攪拌裝置中攪拌40分鐘。

進一步，徐緩添加PMDA 2.7 g並攪拌以成為所希望之黏度(此處，200 Pa·s以上400 Pa·s以下)，在成為所希望之黏度時點，終止添加，形成反應溶液。又，在此反應溶液中之二胺溶液及酸二酐的濃度相對於全反應液而成為18.5重量%。其後，使攪拌與冷卻繼續1小時而進行聚醯胺酸之聚合，得到聚醯胺酸溶液。

以與實施例1相同的方法使上述聚醯胺酸溶液成膜後，評估聚醯亞胺膜之各種物性。

[實施例9]

在實施例1所使用之分離式燒瓶中，饋入N,N-二甲基甲醯胺(DMF) 590.5 g作為聚合用溶劑，於其中再加入4,4-二氨基二苯基醚(ODA) 31.3 g與對苯二胺(p-PDA) 15.6 g，在20°C下攪拌，使ODA及p-PDA完全溶解於DMF中而調製二胺溶

液。

在上述二胺溶液中，徐緩添加並攪拌3,3',4,4'-聯苯基四羧酸二酐(BPDA) 4.4 g及對-苯撐雙(偏苯三酸單酯酸酐)(TMHQ) 40.0 g而進行攪拌至完全溶解。然後，徐緩添加PMDA 39.4 g，完全溶解後，在攪拌裝置中攪拌40分鐘。

進一步，徐緩添加PMDA 3.3 g並攪拌以成為所希望之黏度(此處，200 Pa·s以上400 Pa·s以下)，在成為所希望之黏度時點，終止添加，形成反應溶液。又，在此反應溶液中之二胺溶液及酸二酐的濃度相對於全反應液而成為18.5重量%。其後，使攪拌與冷卻繼續1小時而進行聚醯胺酸之聚合，得到聚醯胺酸溶液。

以與實施例1相同的方法使上述聚醯胺酸溶液成膜後，評估聚醯亞胺膜之各種物性。

[實施例10]

在實施例1所使用之分離式燒瓶中，饋入N,N-二甲基甲醯胺(DMF) 532.7 g作為聚合用溶劑，於其中再加入4,4-二氨基二苯基醚(ODA) 27.5 g與對苯二胺(p-PDA) 13.7 g，在20°C下攪拌，使ODA及p-PDA完全溶解於DMF中而調製二胺溶液。

在上述二胺溶液中，徐緩添加並攪拌3,3',4,4'-聯苯基四羧酸二酐(BPDA) 3.9 g及對-苯撐雙(偏苯三酸單酯酸酐)(TMHQ) 40.0 g而進行攪拌至完全溶解。然後，徐緩添加PMDA 32.9 g，完全溶解後，在攪拌裝置中攪拌40分鐘。

進一步，徐緩添加PMDA 2.9 g並攪拌以成為所希望之黏

度(此處，200 Pa·s以上400 Pa·s以下)，在成為所希望之黏度時點，終止添加，形成反應溶液。又，在此反應溶液中之二胺溶液及酸二酐的濃度相對於全反應液而成為18.5重量%。其後，使攪拌與冷卻繼續1小時而進行聚醯胺酸之聚合，得到聚醯胺酸溶液。

以與實施例1相同的方法使上述聚醯胺酸溶液成膜後，評估聚醯亞胺膜之各種物性。

[實施例11]

在實施例1所使用之分離式燒瓶中，饋入N,N-二甲基甲醯胺(DMF) 528.4 g作為聚合用溶劑，於其中再加入4,4-二胺基二苯基醚(ODA) 25.4 g與對苯二胺(p-PDA) 14.9 g，在20°C下攪拌，使ODA及p-PDA完全溶解於DMF中而調製二胺溶液。

在上述二胺溶液中，徐緩添加並攪拌3,3',4,4'-聯苯基四羧酸二酐(BPDA) 3.9 g及對-苯撐雙(偏苯三酸單酯酸酐)(TMHQ) 40.0 g而進行攪拌至完全溶解。然後，徐緩添加PMDA 32.9 g，完全溶解後，在攪拌裝置中攪拌40分鐘。

進一步，徐緩添加PMDA 2.9 g並攪拌以成為所希望之黏度(此處，200 Pa·s以上400 Pa·s以下)，在成為所希望之黏度時點，終止添加，形成反應溶液。又，在此反應溶液中之二胺溶液及酸二酐的濃度相對於全反應液而成為18.5重量%。其後，使攪拌與冷卻繼續1小時而進行聚醯胺酸之聚合，得到聚醯胺酸溶液。

以與實施例1相同的方法使上述聚醯胺酸溶液成膜後，評

估聚醯亞胺膜之各種物性。

[實施例12]

在實施例1所使用之分離式燒瓶中，饋入N,N-二甲基甲醯胺(DMF) 593.3 g作為聚合用溶劑，於其中再加入4,4-二胺基二苯基醚(ODA) 25.3 g與對苯二胺(p-PDA) 18.9 g，在20°C下攪拌，使ODA及p-PDA完全溶解於DMF中而調製二胺溶液。

在上述二胺溶液中，徐緩添加並攪拌3,3',4,4'-聯苯基四羧酸二酐(BPDA) 15.1 g及對-苯撐雙(偏苯三酸單酯酸酐)(TMHQ) 40.0 g而進行攪拌至完全溶解。然後，徐緩添加PMDA 32.2 g，完全溶解後，在攪拌裝置中攪拌40分鐘。

進一步，徐緩添加PMDA 3.3 g並攪拌以成為所希望之黏度(此處，200 Pa·s以上400 Pa·s以下)，在成為所希望之黏度時點，終止添加，形成反應溶液。又，在此反應溶液中之二胺溶液及酸二酐的濃度相對於全反應液而成為18.5重量%。其後，使攪拌與冷卻繼續1小時而進行聚醯胺酸之聚合，得到聚醯胺酸溶液。

以與實施例1相同的方法使上述聚醯胺酸溶液成膜後，評估聚醯亞胺膜之各種物性。

[比較例1]

在分離式燒瓶中，饋入N,N-二甲基甲醯胺(DMF) 378.6 g作為聚合用溶劑，於其中再加入ODA 17.5 g與p-PDA 9.4 g，在20°C下攪拌，使ODA及p-PDA完全溶解於DMF中而調製二胺溶液。

在上述二胺溶液中，徐緩添加並攪拌TMHQ 40.0 g，而使TMHQ充分分散於二胺溶液中。進行攪拌至在分散狀態之TMHQ完全溶解於聚合用溶劑DMF中。然後，添加PMDA 17.1 g，完全溶解後，在攪拌裝置中攪拌40分鐘。

進一步，徐緩添加PMDA 1.9 g並攪拌以成為所希望之黏度(此處，200 Pa·s以上400 Pa·s以下)，在成為所希望之黏度時點，終止添加，形成反應溶液。又，在此反應溶液中之二胺溶液及酸二酐的濃度相對於全反應液而成為18.5重量%。其後，使攪拌與冷卻繼續1小時而進行聚醯胺酸之聚合，得到聚醯胺酸溶液(聚合清漆)。

<聚醯亞胺膜之製造>

使所得到之聚合清漆與無水醋酸(AA)及異喹啉(IQ)混合，將此混合液垂流塗布於鋁板上，在100°C下乾燥5分鐘。其後，從鋁板剝離所得到之聚醯胺酸塗膜(凝膠膜)，其塗膜固定於支持框後，在350°C下加熱20秒，在450°C下加熱20秒，進一步在500°C下加熱20秒而脫水閉環乾燥，得到25 μm之聚醯亞胺膜。

所得到之聚醯亞胺膜的各種物性值評估係以實施例1記載之方法進行評估。評估結果表示於表1中。

(表1)

	單體添加量莫耳比					tan δ譜 峰之溫 度(°C)	tan δ值 (300°C)	加熱 收縮率	
	TMHQ	PMDA	BPDA	ODA	PDA			MD (%)	TD (%)
實施例1	35	65		50	50	345	0.018	0.16	0.10

實施例2	35	65		55	45	340	0.032	0.20	0.14
實施例3	35	65		60	40	346	0.018	0.18	0.15
實施例4	30	70		55	45	350	0.017	0.16	0.13
實施例5	30	70		50	50	353	0.017	0.16	0.10
實施例6	40	60		50	50	355	0.031	0.25	0.02
實施例7	35	65		45	55	353	0.021	0.20	0.09
實施例8	35	65		40	60	346	0.017	0.18	0.11
實施例9	29	65	5	52	48	360	0.017	0.17	0.12
實施例10	33	62	5	52	48	345	0.025	0.21	0.07
實施例11	33	62	5	48	52	361	0.019	0.17	0.09
實施例12	29	54	17	42	58	340	0.033	0.25	0.08
比較例1	50	50		50	50	305	0.057	0.52	-0.05

如表1所示般，可知比較例1記載之聚醯亞胺膜係關於加熱收縮率有很大之問題。

[比較例2]

在分離式燒瓶中，饋入N,N-二甲基甲醯胺(DMF) 253.5 g作為聚合用溶劑，於其中再加入ODA 27.5 g (0.087莫耳)，在20°C下攪拌，使ODA完全溶解於DMF中而調製二胺溶液。然後，添加PMDA 29.9 g (0.078莫耳)，完全溶解後，在攪拌裝置中攪拌40分鐘。

進一步，徐緩添加PMDA 0.2 g並攪拌以成為所希望之黏度(此處，200 Pa·s以上400 Pa·s以下)，在成為所希望之黏度時點，終止添加，形成反應溶液。又，在此反應溶液中之二胺溶液及酸二酐的濃度相對於全反應液而成為18.5重量%。其後，使攪拌與冷卻繼續1小時而進行聚醯胺酸之

聚合，得到聚醯胺酸溶液(聚合清漆)。

<聚醯亞胺膜之製造>

使所得到之聚合清漆與無水醋酸(AA)及異喹啉(IQ)混合，將此混合液垂流塗布於鋁板上，在100°C下乾燥5分鐘。其後，從鋁板剝離所得到之聚醯胺酸塗膜(凝膠膜)，其塗膜固定於支持框後，在350°C下加熱20秒，在450°C下加熱20秒，進一步在500°C下加熱20秒而脫水閉環乾燥，得到25 μm之聚醯亞胺膜。

此薄膜之tan δ譜峰在420°C以下未被檢測出。所得到之聚醯亞胺膜的各種物性值評估係以實施例1記載之吸濕膨脹係數、吸水率及焊接耐熱性進行評估。評估結果表示於表2中。

表2

	吸濕膨脹係數(ppm)	吸水率(%)	焊接耐熱性
實施例1	6.8	1.5	○
實施例2	7.3	1.5	○
實施例3	7.5	1.5	○
實施例4	6.8	1.5	○
實施例5	6.1	1.5	○
實施例6	6.0	1.3	○
實施例7	7.2	1.6	○
實施例8	11	1.7	○
實施例9	5.8	1.3	○
實施例10	6.3	1.4	○

實施例 11	5.6	1.3	○
實施例 12	5.8	1.4	○
比較例 2	20	3.0	×

如表 2 所示般，可知確認出比較例 2 記載之聚醯亞胺膜係吸水率、吸濕膨脹係數很大、焊接耐熱性差，故有問題。

從以上實施例 1~12 及比較例 1、2 在結果，動態黏彈性之 $\tan \delta$ 譜峰為 310°C 以上 410°C 以下，在 300°C 下之 $\tan \delta$ 值為 0.05 以下之本發明的聚醯亞胺膜，係比其以外之聚醯亞胺膜更可確認出在 300°C 之高溫下的加熱收縮率很小。

[實施例 13]

在本實施例中，係具備不銹鋼製分離式燒瓶作為反應容器，具備 2 片槳翼作為該分離式燒瓶內之攪拌裝置，使用一具備擁有 20.9 kJ/min 的分離能力之裝置的反應裝置作為冷卻裝置而製造聚醯胺酸。聚合反應中為防止水分之混入，通過氧化矽凝膠中而以 0.05 L/min 通入已脫水之氮氣而進行聚合反應。

在上述分離式燒瓶中，饋入 N,N-二甲基甲醯胺 (DMF) 527.9 g 作為聚合用溶劑，於其中再加入 4,4'-二胺基二苯基醚 (ODA) 25.2 g (0.126 莫耳) 與對苯二胺 (p-PDA) 15.0 g (0.139 莫耳)，使之溶解。其後，在上述之溶液中，一面攪拌 p-苯撐雙(偏苯三酸單酯酸酐)(TMHQ) 40.0 g (0.087 莫耳)、3,3',4,4'-聯苯基四羧酸二酐(BPDA) 3.90 g (0.013 莫耳)、及均苯四羧酸二酐(PMDA) 32.9 g (0.151 莫耳)之混合物一面添加，在 20°C 共聚合。

其次，在上述混合物中，一面徐緩添加PMDA 2.9 g (0.013 莫耳)一面攪拌上述混合物，以成為所希望之黏度(此處，200 Pa·s以上400 Pa·s以下)，調整PMDA之添加量。在成為所希望之黏度時點，終止PMDA之添加，形成反應溶液。又，在此反應溶液中之聚醯胺酸之含量係相對於全反應液而成為18.5重量%。其後，使攪拌與冷卻繼續1小時而進行聚醯胺酸之聚合，得到聚醯胺酸溶液(聚合清漆)。

將此聚醯胺酸溶液在保溫至23°C之水浴中1小時，以B型黏度計測定其時之黏度。於此黏度之測定中，轉子係使用No. 7，旋轉數為4 rpm。其結果，黏度為250 Pa·s。

<聚醯亞胺膜之製造>

使所得到之聚合清漆與無水醋酸(AA)及異喹啉(IQ)混合，將此混合液垂流塗布於鋁板上，在100°C下乾燥5分鐘。其後，從鋁板剝離所得到之聚醯胺酸塗膜(凝膠膜)，其塗膜固定於支持框後，在350°C下加熱20秒，在450°C下加熱20秒，進一步在500°C下加熱20秒而脫水閉環乾燥，得到25 μm之聚醯亞胺膜。

有關所得到之薄膜，進行特性評估。其結果表示於表3中。又，聚醯亞胺膜之各物性值的評估係以如下之方法實施。

<評估方法>

(線膨脹系數)

使用精工電子製TMA裝置(品名120C)，氮氣流下、昇溫速度10°C/分、測定100°C~200°C之溫度範圍的值。

(彈性率)

使用島津製作所在抗拉試驗機(Autograph S-100-C)，依ASTM-D882測定。

(吸濕膨脹系數)

為免聚醯亞胺鬆弛，施加最低限之加重的狀態(對5 mm×20 mm之試樣，約3 g)，調濕至濕度30% RH，吸濕至完全飽和而測定尺寸，其後，將溫度調濕至80% RH而同樣地測定飽和吸濕後之尺寸，從兩者之結果求出相對濕度每差1%之尺寸變化率。

(撕裂傳遞阻抗)

依據ASTM D1938而進行測定。

(撕裂傳遞阻抗之耐環境試驗)

以溫度150°C、濕度100% RH、4氣壓之環境試驗機進行耐環境試驗，測定處理後的薄膜之撕裂傳遞阻抗值(X)。耐環境試驗後之撕裂傳遞阻抗之保持率(P)係測定耐環境試驗前之撕裂傳遞阻抗值(Y)，依式：

耐環境試驗後之撕裂傳遞阻抗之保持率(P) = $X/Y \times 100$ 而算出。

(金屬層疊板之剝離強度)

對聚醯亞胺膜之片面進行前處理，而進行氫離子之電漿處理，除去表面不需要的有機物等。於此前處理之後，使用濺鍍裝置((股)昭和真空NSP-6)，層疊厚50埃之鎳。進一步，以2000埃之厚度層疊銅而製作金屬層疊板。進一步，藉硫酸電鍍銅(陰極電流密度2 A/dm²、鍍膜厚20 μm、溫度20~25°C)，不使用接著劑而於聚醯亞胺膜表面層疊金屬層

，製作金屬層疊板。使此金屬層疊板上之金屬層的剝離強度依JIS C-6471而製作1 mm的金屬圖案，此金屬圖案積呈90度剝離以進行剝離強度評估。此時之剝離強度作為PX (N/cm)。

又，老化處理後之剝離強度係依以下之方法來測定。

金屬層疊板在150°C下放置60小時後，金屬與聚醯亞胺之剝離強度依JIS C-6471以90度剝離評估金屬圖案1 mm。以此時之剝離強度作為老化處理後之剝離強度：PZ (N/cm)。

如此一來，老化處理後之剝離強度保持率係以下式算出：
老化處理後之剝離強度的保持率 = $PZ/PX \times 100$ 。

(鹼蝕刻速度之測定)

蝕刻液係就容量80:20之乙醇：水的溶液中溶解氫氧化鉀而調製1N氫氧化鉀蝕刻溶液。測定初期(蝕刻前)之膜厚5點，以其平均值作為X μm 。已測定厚度之聚醯亞胺膜浸漬於已加熱至36°C之上述蝕刻溶液5分鐘。薄膜係以兩面被蝕刻之方式浸漬，浸漬時薄膜以上下30次/分的比例搖動而在溶液內部中攪拌薄膜。繼而，在蒸餾水中洗淨被蝕刻之薄膜試樣，於加熱至50°C之烘箱中乾燥5分鐘。乾燥後，測定與已測定初期薄膜厚度之部分相同的部位之膜厚，以其平均值作為Y μm 。

如此一來，鹼蝕刻速度係以次式算出：

鹼蝕刻速度 = $\{(X-Y)/2\} \div 5$ 。

又，蝕刻速度係表示薄膜之片面的蝕刻速度，使用 $\mu\text{m}/\text{分}$ (片面)作為蝕刻速度的單位。

[實施例 14~20]

與前述實施例 13 相同之順序，得到一以表 3~5 所示之比率含有二胺成分及酸二酐成分的聚醯胺酸溶液。其後，以與實施例 13 相同的操作製作聚醯亞胺膜，進行其各物性評估及金屬層疊板之剝離強度評估，其結果表示於表 3~5。

[比較例 3]

在分離式燒瓶中，饋入 N,N-二甲基甲醯胺 (DMF) 337.5 g 作為聚合用溶劑，於其中再加入 ODA 36.7 g (0.183 莫耳)，在 20°C 下攪拌，使 ODA 完全溶解於 DMF 中而調製二胺溶液。

在上述二胺溶液中，徐緩添加並攪拌 36.0 g (0.165 莫耳) 之 PMDA，使 PMDA 充分分散於二胺溶液中。進行攪拌至在分散狀態之 PMDA 完全溶解於聚合用溶劑 DMF 中。完全溶解後，在攪拌裝置中攪拌 40 分鐘。

進一步，徐緩添加並攪拌 PMDA 3.9 g (0.018 莫耳) 以成為所希望之黏度 (此處，200 Pa·s 以上 400 Pa·s 以下)，在成為所希望之黏度時點，終止添加，形成反應溶液。又，在此反應溶液中之聚醯胺酸之濃度相對於全反應液而成為 18.5 重量%。其後，使攪拌與冷卻繼續 1 小時而進行聚醯胺酸之聚合，得到聚醯胺酸溶液 (聚合清漆)。

將此聚醯胺酸溶液在保溫至 23°C 之水浴中 1 小時，以 B 型黏度計測定其時之黏度。於此黏度之測定中，轉子係使用 No. 7，旋轉數為 4 rpm。其結果，黏度為 240 Pa·s。

<聚醯亞胺膜之製造>

使所得到之聚合清漆與無水醋酸 (AA) 及異喹啉 (IQ) 混合

，將此混合液垂流塗布於鋁板上，在 100°C 下乾燥5分鐘。其後，從鋁板剝離所得到之聚醯胺酸塗膜(凝膠膜)，其塗膜固定於支持框後，在 350°C 下加熱20秒，在 450°C 下加熱20秒，進一步在 500°C 下加熱20秒而脫水閉環乾燥，得到 $25\ \mu\text{m}$ 之聚醯亞胺膜。

又，聚醯亞胺膜的各種物性值評估係以實施例13記載之方法實施。

可確認出比較例3之聚醯亞胺膜係有吸濕膨脹係數很大之問題，而且，有彈性率很小、線膨脹係數很大之問題。

[比較例4]

在分離式燒瓶中，饋入DMF 319.4 g作為聚合用溶劑，於其中再加入ODA 27.5 g (0.137莫耳)、p-PDA 5.0 g (0.046莫耳)，在 20°C 下攪拌，使ODA、p-PDA完全溶解於DMF中而調製二胺溶液。

在上述二胺溶液中，徐緩添加並攪拌35.0 g (0.160莫耳)之PMDA，使PMDA充分分散於二胺溶液中。進行攪拌溶解至在分散狀態之PMDA完全溶解於聚合用溶劑DMF中。完全溶解後，在攪拌裝置中攪拌40分鐘。

進一步，徐緩添加並攪拌PMDA 5.0 g (0.023莫耳)以成為所希望之黏度(此處， $200\ \text{Pa}\cdot\text{s}$ 以上 $400\ \text{Pa}\cdot\text{s}$ 以下)，在成為所希望之黏度時點，終止添加，形成反應溶液。又，在此反應溶液中之聚醯胺酸之濃度相對於全反應液而成為18.5重量%。其後，使攪拌與冷卻繼續1小時而進行聚醯胺酸之聚合，得到聚醯胺酸溶液。

將此聚醯胺酸溶液在保溫至23°C之水浴中1小時，以B型黏度計測定其時之黏度。於此黏度之測定中，轉子係使用No. 7，旋轉數為4 rpm。其結果，黏度為240 Pa·s。

<聚醯亞胺膜之製造>

使所得到之聚合清漆與無水醋酸(AA)及異喹啉(IQ)混合，將此混合液垂流塗布於鋁板上，在100°C下乾燥5分鐘。其後，從鋁板剝離所得到之聚醯胺酸塗膜(凝膠膜)，其塗膜固定於支持框後，在350°C下加熱20秒，在450°C下加熱20秒，進一步在500°C下加熱20秒而脫水閉環乾燥，得到25 μm之聚醯亞胺膜。

有關所得到之聚醯亞胺膜，評估特性，其結果表示於表6中。又，聚醯亞胺膜的各種物性值評估係以實施例13記載之方法實施。可確認出比較例4之聚醯亞胺膜係有彈性率很小，而且，對於薄膜之耐環境試驗的安定性很低之問題。

[比較例5]

在分離式燒瓶中，饋入N,N-二甲基甲醯胺(DMF) 378.9 g作為聚合用溶劑，於其中再加入ODA 17.5 g (0.087莫耳)、與p-PDA 9.4 g (0.087莫耳)，在20°C下攪拌，使ODA及p-PDA完全溶解於DMF中而調製二胺溶液。

在上述二胺溶液中，徐緩添加並攪拌TMHQ 40.0 g (0.087莫耳)，使TMHQ充分分散於二胺溶液中。進行攪拌溶解至在分散狀態之TMHQ完全溶解於聚合用溶劑DMF中。添加PMDA 17.1 g (0.078莫耳)，完全溶解後，在攪拌裝置中攪拌40分鐘。

進一步，徐緩添加並攪拌PMDA 2.0 g (0.009莫耳)以成為

所希望之黏度(此處，200 Pa·s以上400 Pa·s以下)，在成為所希望之黏度時點，終止添加，形成反應溶液。又，在此反應溶液中之聚醯胺酸之濃度相對於全反應液而成為18.5重量%。其後，使攪拌與冷卻繼續1小時而進行聚醯胺酸之聚合，得到聚醯胺酸溶液(聚合清漆)。

將此聚醯胺酸溶液在保溫至23°C之水浴中1小時，以B型黏度計測定其時之黏度。於此黏度之測定中，轉子係使用No. 7，旋轉數為4 rpm。其結果，黏度為250 Pa·s。

<聚醯亞胺膜之製造>

使所得到之聚合清漆與無水醋酸(AA)及異喹啉(IQ)混合，將此混合液垂流塗布於鋁板上，在100°C下乾燥5分鐘。其後，從鋁板剝離所得到之聚醯胺酸塗膜(凝膠膜)，其塗膜固定於支持框後，在350°C下加熱20秒，在450°C下加熱20秒，進一步在500°C下加熱20秒而脫水閉環乾燥，得到25 μm之聚醯亞胺膜。

有關所得到之聚醯亞胺膜，評估特性，其結果表示於表6中。又，聚醯亞胺膜的各種物性值評估係以實施例13記載之方法實施。

可確認出比較例5之聚醯亞胺膜係對於薄膜之耐環境試驗的安定性很小，而且接著強度(剝離強度)之耐環境試驗的保持率及老化後之保持率很低，使用於金屬基層板用途係有問題。

[比較例6]

在分離式燒瓶中，饋入N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP) 361.5 g

作為聚合用溶劑，於其中再加入 p-PDA 22.1 g (0.204 莫耳)，在 20°C 下攪拌，使 p-PDA 完全溶解於 NMP 中而調製二胺溶液。在上述二胺溶液中，徐緩添加並攪拌 BPDA 57.0 g (0.194 莫耳)，進行攪拌至完全溶解。

進一步，徐緩添加並攪拌 BPDA 粉末 3.0 g (0.010 莫耳) 以成為所希望之黏度(此處，200 Pa·s 以上 400 Pa·s 以下)，在成為所希望之黏度時點，終止添加，形成反應溶液。又，在此反應溶液中之聚醯胺酸之濃度相對於全反應液而成為 18.5 重量%。其後，使攪拌與冷卻繼續 1 小時而進行聚醯胺酸之聚合，得到聚醯胺酸溶液(聚合清漆)。

將此聚醯胺酸溶液在保溫至 23°C 之水浴中 1 小時，以 B 型黏度計測定其時之黏度。於此黏度之測定中，轉子係使用 No. 7，旋轉數為 4 rpm。其結果，黏度為 250 Pa·s。

<聚醯亞胺膜之製造>

使所得到之聚合清漆與無水醋酸(AA)及異喹啉(IQ)混合，將此混合液垂流塗布於鋁板上，在 100°C 下乾燥 5 分鐘。其後，從鋁板剝離所得到之聚醯胺酸塗膜(凝膠膜)，其塗膜固定於支持框後，在 350°C 下加熱 20 秒，在 450°C 下加熱 20 秒，進一步在 500°C 下加熱 20 秒而脫水閉環乾燥，得到 25 μm 之聚醯亞胺膜。

有關所得到之聚醯亞胺膜，評估特性，其結果表示於表 6 中。又，聚醯亞胺膜的各種物性值評估係以實施例 13 記載之方法實施。

可確認出比較例 6 之聚醯亞胺膜係初期之接著強度(剝離

強度)很低，使用來作為金屬基層板之基材係有問題。進一步，亦可知蝕刻速度低，進行鹼蝕刻處理係不佳。

[比較例 7]

在分離式燒瓶中，饋入 DMF 770.1 g 作為聚合用溶劑，於其中再加入 p-PDA 29.4 g (0.272 莫耳)、ODA 36.3 g (0.181 莫耳)，在 20°C 下攪拌，使 ODA、p-PDA 完全溶解於 DMF 中而調製二胺溶液。

在上述二胺溶液中，徐緩添加並攪拌 40.0 g (0.136 莫耳)之 PMDA，進行攪拌溶解至完全溶解。然後，添加 PMDA 64.3 g (0.295 莫耳)，完全溶解後，在攪拌裝置中攪拌 40 分鐘。

進一步，徐緩添加並攪拌 PMDA 4.8 g (0.022 莫耳)以成為所希望之黏度(此處，200 Pa·s 以上 400 Pa·s 以下)，在成為所希望之黏度時點，終止添加，形成反應溶液。又，在此反應溶液中之聚醯胺酸之濃度相對於全反應液而成為 18.5 重量%。其後，使攪拌與冷卻繼續 1 小時而進行聚醯胺酸之聚合，得到聚醯胺酸溶液。

將此聚醯胺酸溶液在保溫至 23°C 之水浴中 1 小時，以 B 型黏度計測定其時之黏度。於此黏度之測定中，轉子係使用 No. 7，旋轉數為 4 rpm。其結果，黏度為 250 Pa·s。

<聚醯亞胺膜之製造>

使所得到之聚合清漆與無水醋酸(AA)及異喹啉(IQ)混合，將此混合液垂流塗布於鋁板上，在 100°C 下乾燥 5 分鐘。其後，從鋁板剝離所得到之聚醯胺酸塗膜(凝膠膜)，其塗膜固定於支持框後，在 350°C 下加熱 20 秒，在 450°C 下加熱

20秒，進一步在500°C下加熱20秒而脫水閉環乾燥，得到25 μm之聚醯亞胺膜。

有關所得到之聚醯亞胺膜，評估特性，其結果表示於表7中。又，聚醯亞胺膜的各種物性值評估係以實施例13記載之方法實施。可確認出比較例7之聚醯亞胺膜係進行鹼蝕刻時，有蝕刻很慢之問題。

從以上之實施例13~20及比較例3~7的結果，可確認出本發明之聚醯亞胺膜係蝕刻速度很快，進一步，對於耐環境試驗的安定性很高之聚醯亞胺膜。

[表3]

	實施例13	實施例14	實施例15	實施例16
添加比率 (莫耳%比)	ODA 47.5 PDA 52.5 TMHQ 33.0 BPDA 5.0 PMDA 62.0	ODA 42.9 PDA 57.1 TMHQ 30.0 BPDA 14.2 PMDA 55.8	ODA 57.1 PDA 42.9 TMHQ 30.0 BPDA 14.2 PMDA 55.8	ODA 40.0 PDA 60.0 TMHQ 40.0 BPDA 20.0 PMDA 40.0
彈性率 (kg/mm ²)	616	648	577	580
線膨脹係數 (×10 ⁻⁶ cm/cm/ °C)	13	13	19	18
吸濕膨脹係數 (ppm/% RH)	6.4	6.3	8.7	5.0
薄膜之耐環境 試驗後的保持 率(%)	79	92	96	80
初期剝離強度 (N/cm)	7.0	7.5	7.0	7.4
老化後之剝離 保持率(%)	35	64	37	60

鹼蝕刻速度 ($\mu\text{m}/\text{片面}/\text{分}$)	0.16	0.13	0.12	0.20
---	------	------	------	------

[表 4]

	實施例 17	實施例 18
添加比率(莫耳%比)	ODA 42.8 PDA 57.2 TMHQ 30.0 BPDA 14.2 PMDA 55.8	ODA 50 PDA 50 TMHQ 33.0 BPDA 5.0 PMDA 62.0
彈性率(kg/mm^2)	649	590
線膨脹係數 ($\times 10^{-6} \text{ cm}/\text{cm}/^\circ\text{C}$)	11	15
吸濕膨脹係數 ($\text{ppm}/\% \text{ RH}$)	6.4	5.9
薄膜之耐環境試驗 後的保持率(%)	82	73
初期剝離強度 (N/cm)	7.6	7.8
老化後之剝離保 持率(%)	49	42
鹼蝕刻速度 ($\mu\text{m}/\text{片面}/\text{分}$)	0.15	0.2

[表 5]

	實施例 19	實施例 20
添加比率(莫耳%比)	ODA 50.0 PDA 50.0 TMHQ 29.0 BPDA 17.0 PMDA 54.0	ODA 41.7 PDA 58.3 TMHQ 29.2 BPDA 16.6 PMDA 54.2
彈性率(kg/mm^2)	560	635
線膨脹係數 ($\times 10^{-6} \text{ cm}/\text{cm}/^\circ\text{C}$)	20	12

吸濕膨脹係數 (ppm/% RH)	6.3	5.8
薄膜之耐環境試驗後的保持率(%)	92	85
初期剝離強度 (N/cm)	8.2	7.3
老化後之剝離保持率(%)	62	62
鹼蝕刻速度 (μm /片面/分)	0.17	0.31

[表 6]

	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
添加比率(莫耳%比)	ODA 50.0 PMDA 50.0	ODA 75.0 PDA 25.0 PMDA 100	ODA 50.0 PDA 50.0 TMHQ 50.0 PMDA 50.0	PDA 50.0 BPDA 50.0
彈性率(kg/mm^2)	320	450	610	890
線膨脹係數 ($\times 10^{-6} \text{ cm}/\text{cm}/^\circ\text{C}$)	31	16	14	12
吸濕膨脹係數 (ppm/% RH)	17	14	7	9
薄膜之耐環境試驗後的保持率(%)	40	10	30	80
初期剝離強度(N/cm)	10.2	9	7.1	5
老化後之剝離保持率(%)	51	44	6	65
鹼蝕刻速度 (μm /片面/分)	0.71	-0.63	0.20	0.01

[表 7]

	比較例 7
添加比率(莫耳%比)	ODA 40.0 PDA 60.0 BPDA 30.0 PMDA 70.0
彈性率(kg/mm ²)	590
線膨脹係數 ($\times 10^{-6}$ cm/cm/°C)	14.5
吸濕膨脹係數 (ppm/% RH)	16
薄膜之耐環境試驗後 的保持率(%)	85
初期剝離強度(N/cm)	9.4
老化後之剝離保持率(%)	59
蝕蝕速度(μm /片面/分)	0.03

[實施例 21]

在本實施例中，係具備不銹鋼製分離式燒瓶作為反應容器，具備2片槳翼作為該分離式燒瓶內之攪拌裝置，使用一具備擁有20.9 kJ/min的冷卻能力之裝置的反應裝置作為冷卻裝置而製造聚醯胺酸。聚合反應中為防止水分之混入，通過氧化矽凝膠中而以0.05 L/min通入已脫水之氮氣而進行聚合反應。

在上述分離式燒瓶中，饋入N,N-二甲基甲醯胺(DMF) 533.2 g作為聚合用溶劑，於其中再加入4,4-二胺基二苯基醚(ODA) 27.80 g (0.139莫耳)與對苯二胺(p-PDA) 13.58 g (0.126莫耳)，在20°C下攪拌，使ODA及p-PDA完全溶解於DMF中

而調製二胺溶液。

在上述二胺溶液中，徐緩添加並攪拌對-苯撐雙(偏苯三酸單酯酸酐)(TMHQ) 40.0 g (0.087莫耳)，使TMHQ充分分散於二胺溶液中。進行攪拌至在分散狀態之TMHQ完全溶解於聚合用溶劑DMF中。

然後，添加3,3',4,4'-聯苯基四羧酸二酐(BPDA) 3.90 g (0.013莫耳)，進行攪拌溶解至完全溶解。進一步，徐緩添PMDA 34.00 g (0.156莫耳)，進行攪拌溶解至完全溶解，得到聚醯胺酸溶液，完全溶解後，於攪拌裝置攪拌40分鐘。

進一步，徐緩添加PMDA 1.76 g (0.008莫耳)於聚醯胺酸溶液中並攪拌以成為所希望之黏度(此處，200 Pa·s以上400 Pa·s以下)，在成為所希望之黏度時點，終止PMDA之添加，形成反應溶液。又，在此反應溶液中之二胺溶液及酸二酐的濃度相對於全反應液而成為18.5重量%。其後，使攪拌與冷卻繼續1小時而進行聚醯胺酸之聚合，得到聚醯胺酸溶液(聚合清漆)。

將此聚醯胺酸溶液在保溫至23°C之水浴中1小時，以B型黏度計測定其時之黏度。於此黏度之測定中，轉子係使用No. 7，旋轉數為4 rpm。其結果，黏度為250 Pa·s。

<聚醯亞胺膜之製造>

使所得到之聚合清漆與無水醋酸(AA)及異喹啉(IQ)混合，將此混合液垂流塗布於鋁板上，在100°C下乾燥5分鐘。其後，從鋁板剝離所得到之聚醯胺酸塗膜(凝膠膜)，其塗膜固定於支持框後，在350°C下加熱20秒，在450°C下加熱

20秒，進一步在500°C下加熱20秒而脫水閉環乾燥，得到25 μm之聚醯亞胺膜。

有關所得到之薄膜，進行特性評估。其結果表示於表8中。又，聚醯亞胺膜之各物性值的評估係以如下之方法實施。

<評估方法>

(線膨脹系數)

使用精工電子製TMA裝置(品名120C)，氮氣流下、昇溫速度10°C/分、測定100°C~200°C之溫度範圍的值。

(彈性率)

使用島津製作所在抗拉試驗機(Autograph S-100-C)，依ASTM-D882測定。

(吸濕膨脹系數)

為免聚醯亞胺鬆弛，施加最低限之加重的狀態(對5 mm×20 mm之試樣，約3 g)，調濕至濕度30% RH，吸濕至完全飽和而測定尺寸，其後，將溫度調濕至80% RH而同樣地測定飽和吸濕後之尺寸，從兩者之結果求出相對濕度每差1%之尺寸變化率。

(金屬層疊板之剝離強度)

對聚醯亞胺膜之片面進行前處理，而進行氫離子之電漿處理，除去表面不需要的有機物等。於此前處理之後，使用濺鍍裝置((股)昭和真空NSP-6)，層疊厚50埃之鎳。進一步，以2000埃之厚度層疊銅而製作金屬層疊板。進一步，藉硫酸電鍍銅(陰極電流密度2 A/dm²、鍍膜厚20 μm、溫度20~25°C)，不使用接著劑而於聚醯亞胺膜表面層疊金屬層

，製作金屬層疊板。使此金屬層疊板上之金屬層的剝離強度依JIS C-6471而製作1 mm的金屬圖案，此金屬圖案積呈90度剝離以進行剝離強度評估。此時之剝離強度作為PX (N/cm)。

又，耐環境試驗後之剝離強度及老化處理後之剝離強度係依以下之方法來測定。

(1)耐環境試驗後之剝離強度

使金屬層疊板在121°C、100% RH之環境條件下曝露12小時後，使金屬與聚醯亞胺膜之剝離強度依JIS C-6471以90度剝離評估金屬圖案1 mm。以此時之剝離強度作為耐環境試驗後之剝離強度：PY (N/cm)。

如此一來，耐環境試驗後之剝離強度保持率係依下式：
耐環境試驗後之剝離強度保持率 $= (PY/PX) \times 100$
而算出。

[實施例22~25]

與前述實施例21相同之順序，得到一以表8、9所示之比率含有二胺成分及酸二酐成分的各聚醯胺酸溶液。其後，以與實施例21相同的操作製作聚醯亞胺膜，進行其各物性評估及金屬層疊板之剝離強度評估，其結果表示於表8、9。

[比較例8]

在分離式燒瓶中，饋入N,N-二甲基甲醯胺(DMF) 378.6 g作為聚合用溶劑，於其中再加入ODA 17.48 g (0.087莫耳)、p-PDA 9.44 g (0.087莫耳)，在20°C下攪拌，使ODA、p-PDA完全溶解於DMF中而調製二胺溶液。

在上述二胺溶液中，徐緩添加並攪拌TMHQ 40.00 g (0.087莫耳)，使TMHQ充分分散於二胺溶液中。進行攪拌至在分散狀態之TMHQ完全溶解於聚合用溶劑DMF中。然後，添加PMDA 17.10 g (0.078莫耳)，完全溶解後，在攪拌裝置中攪拌40分鐘。

進一步，徐緩添加並攪拌PMDA 1.94 g (0.009莫耳)以成為所希望之黏度(此處，200 Pa·s以上400 Pa·s以下)，在成為所希望之黏度時點，終止添加，形成反應溶液。又，在此反應溶液中之二胺及酸二酐之濃度相對於全反應液而成為18.5重量%。

其後，使攪拌與冷卻繼續1小時而進行聚醯胺酸之聚合，得到聚醯胺酸溶液(聚合清漆)。

將此聚醯胺酸溶液在保溫至23°C之水浴中1小時，以B型黏度計測定其時之黏度。於此黏度之測定中，轉子係使用No. 7，旋轉數為4 rpm。其結果，黏度為250 Pa·s。

<聚醯亞胺膜之製造>

使所得到之聚合清漆與無水醋酸(AA)及異喹啉(IQ)混合，將此混合液垂流塗布於鋁板上，在100°C下乾燥5分鐘。其後，從鋁板剝離所得到之聚醯胺酸塗膜(凝膠膜)，其塗膜固定於支持框後，在350°C下加熱20秒，在450°C下加熱20秒，進一步在500°C下加熱20秒而脫水閉環乾燥，得到25 μm之聚醯亞胺膜。

有關所得到之聚醯亞胺膜，評估特性，又，聚醯亞胺膜的各種物性值評估係以實施例21記載之方法實施。其結果

表示於表10中。

可確認出比較例8之聚醯亞胺膜係對於薄膜之耐環境試驗的安定性低，而且接著強度(剝離強度)之耐環境試驗後之保持率及老化處理後之保持率很低，要使用於金屬層疊板用途有問題。

從以上之實施例及比較例的結果，可知若不以本發明之添加比率添加TMHQ、BPDA、PMDA、ODA及PDA，要製作一兼備各種特性之薄膜乃很難。

[表8]

	實施例21	實施例22	實施例23
添加比率 (莫耳%比)	ODA 52.5 PDA 47.5 TMHQ 33 BPDA 5 PMDA 62	ODA 52.8 PDA 47.2 TMHQ 30 BPDA 14.2 PMDA 55.8	ODA 38.4 PDA 61.6 TMHQ 26.9 BPDA 23.1 PMDA 50
彈性率(kg/mm ²)	580	588	655
線膨脹係數 ($\times 10^{-6}$ cm/cm/°C)	14	17	15
吸濕膨脹係數 (ppm/% RH)	6.0	7.0	6.1
初期剝離強度 (N/cm)	7.4	7.1	7.1
剝離之耐環境試驗後的保持率(%)	31	37	53

[表 9]

	實施例 24	實施例 25
添加比率 (莫耳%比)	ODA 52.5 PDA 47.6 TMHQ 28.6 BPDA 4.8 PMDA 66.6	ODA 58.3 PDA 41.7 TMHQ 29.2 BPDA 16.6 PMDA 54.2
彈性率 (kg/mm ²)	550	590
線膨脹係數 (×10 ⁻⁶ cm/cm/°C)	15	17
吸濕膨脹係數 (ppm/% RH)	5.6	7.1
初期剝離強度 (N/cm)	7.5	7.1
剝離之耐環境試驗後的保持率(%)	40	32

[表 10]

	比較例 8
添加比率 (莫耳%比)	ODA 50 PDA 50 TMHQ 50 PMDA 50
彈性率 (kg/mm ²)	610
線膨脹係數 (×10 ⁻⁶ cm/cm/°C)	14
吸濕膨脹係數 (ppm/% RH)	7
初期剝離強度 (N/cm)	7.1
剝離之耐環境試驗後的保持率(%)	6

發明之詳細說明項中所構成之具體實施態樣或實施例係基本上揭示本發明之技術內容者，不應只限定於如此之具體例而做狹義解釋，在本發明之精神與如下記載之申請專利範圍的範圍內，可做各種變更而實施。

【圖式簡單說明】

圖1係為算出本發明之聚醯亞胺膜的黏彈性行為之 $\tan \delta$ 譜峰，測定溫度變化所產生之聚醯亞胺膜的黏彈性行為結果之一例圖表。

圖2係用以說明有關本發明之聚醯亞胺膜的吸濕膨脹係數測定方法者，顯示溫度與聚醯亞胺膜之延伸的關係圖表。

圖3係用以說明有關本發明之聚醯亞胺膜的吸濕膨脹係數測定裝置的模式圖。

伍、中文發明摘要：

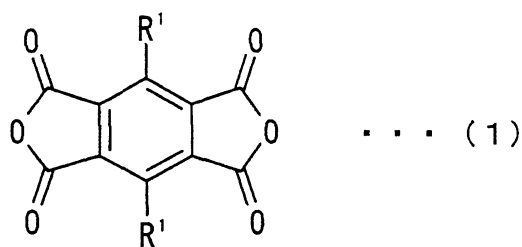
本發明係關於一種聚醯亞胺膜，其係動態黏彈性之 $\tan \delta$ 譜峰在 310°C 以上且 410°C 以下，且在 300°C 之 $\tan \delta$ 值為 0.05 以下者；或，以聯苯基四羧酸二酐類及均苯四甲酸二酐類作為必須成分之酸二酐類、與二胺成分共聚合而成，而以 1N 氫氧化鉀溶液之蝕刻速度，對於該聚醯亞胺膜之片面，為 $0.1 \mu\text{m}/\text{分}$ 以上者。本發明之聚醯亞胺膜係一種具有可適用於可撓性印刷基板等之電子材料時應具備薄膜特性，可用來作為電子材料。

陸、英文發明摘要：

A polyimide film of the present invention is a polyimide film having a dynamic viscoelasticity whose $\tan \delta$ peak is located in a range of not less than 310°C but not more than 410°C , and whose $\tan \delta$ value at 300°C is not more than 0.05, or a polyimide film prepared by copolymerizing (a) an acid dianhydride component including a biphenyltetracarboxylic dianhydride and a pyromellitic dianhydride, and (b) a diamine component, and the polyimide film having such an etching speed that one side thereof is etched with a 1N potassium hydroxide solution at an etching speed of $0.1\mu\text{m}/\text{minute}$ (one side) or higher. The polyimide film of the present invention possesses film properties that are necessary for use in an electronic raw material for flexible printed circuit boards and the like, and is suitable as an electronic raw material.

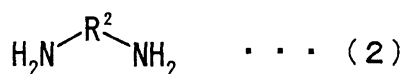
拾、申請專利範圍：

1. 一種聚醯亞胺膜，其係動態黏彈性之 $\tan \delta$ 譜峰在 310°C 以上且 410°C 以下的範圍內，且在 300°C 之 $\tan \delta$ 值為 0.05 以下者。
2. 根據申請專利範圍第 1 項之聚醯亞胺膜，其係使酸二酐成分與二胺成分共聚合而成者，並含有以如下所示之式 (1)

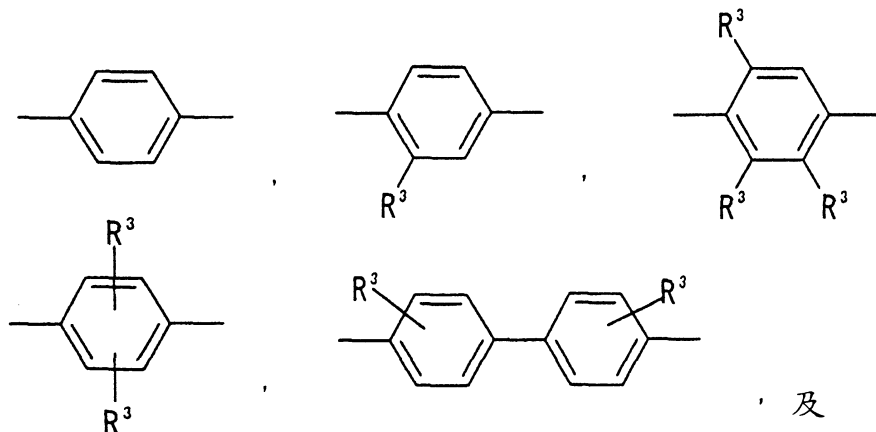


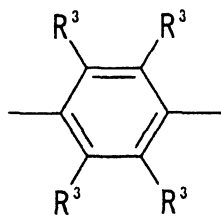
(其中，式中 R^1 為選自 H-、 CF_3 -、 CH_3 -、Cl-、Br-、F-、及 CH_3O - 所構成之群中的任一種殘基，又， R^1 可為同一殘基，亦可為不同的殘基)

所示之均苯四甲酸二酐類作為上述酸二酐成分，且含有以如下所示之式 (2)

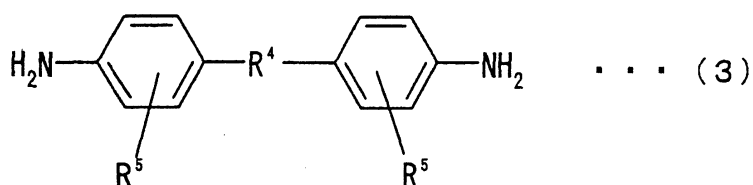


(其中，式中 R^2 為選自由

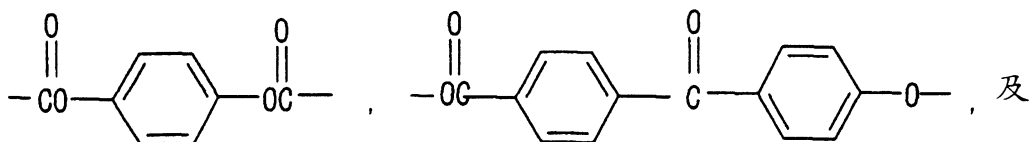
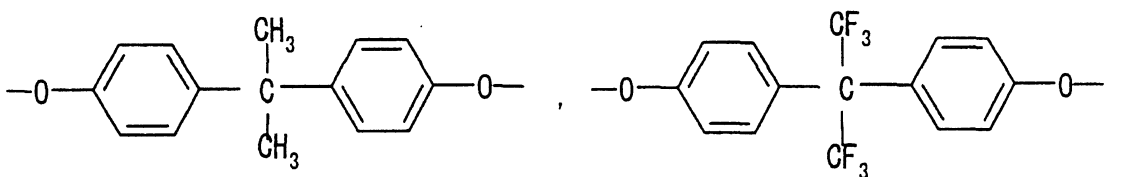
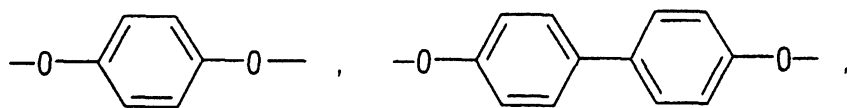
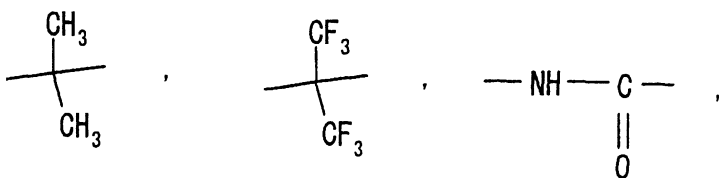
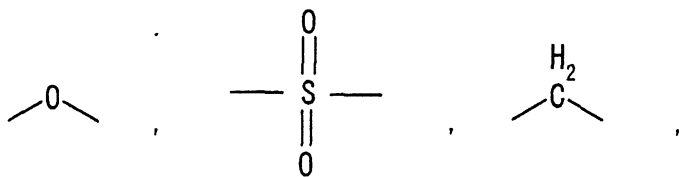


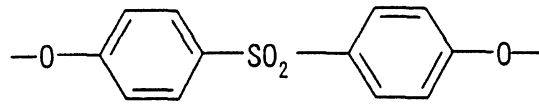


所構成之群的2價芳香族基，在上述群中之 R^3 分別獨立為 $-H$ 、 $-CH_3$ 、 $-OH$ 、 $-CF_3$ 、 $-SO_4$ 、 $-COOH$ 、 $-CO-NH_2$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-F$ 、及 $-OCH_3$ 之中的任一者)所示之對苯二胺類、及以如下所示之式(3)



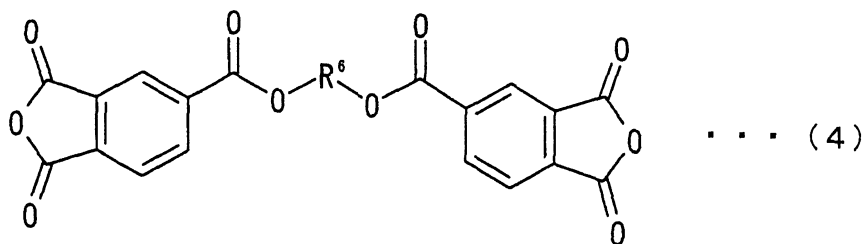
(其中，在式中之 R^4 為選自由



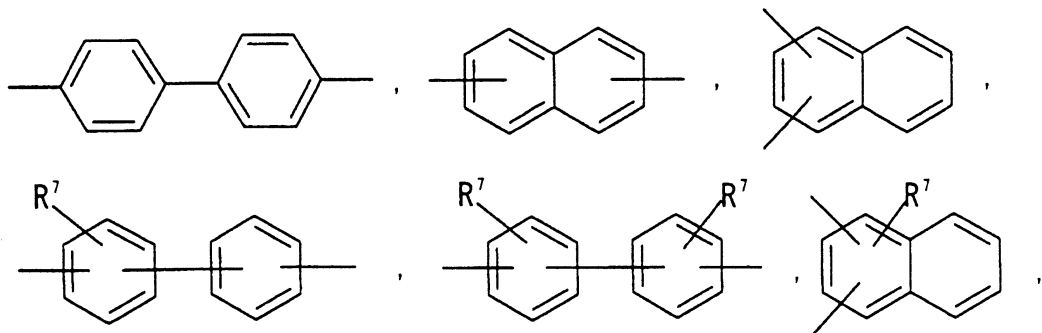


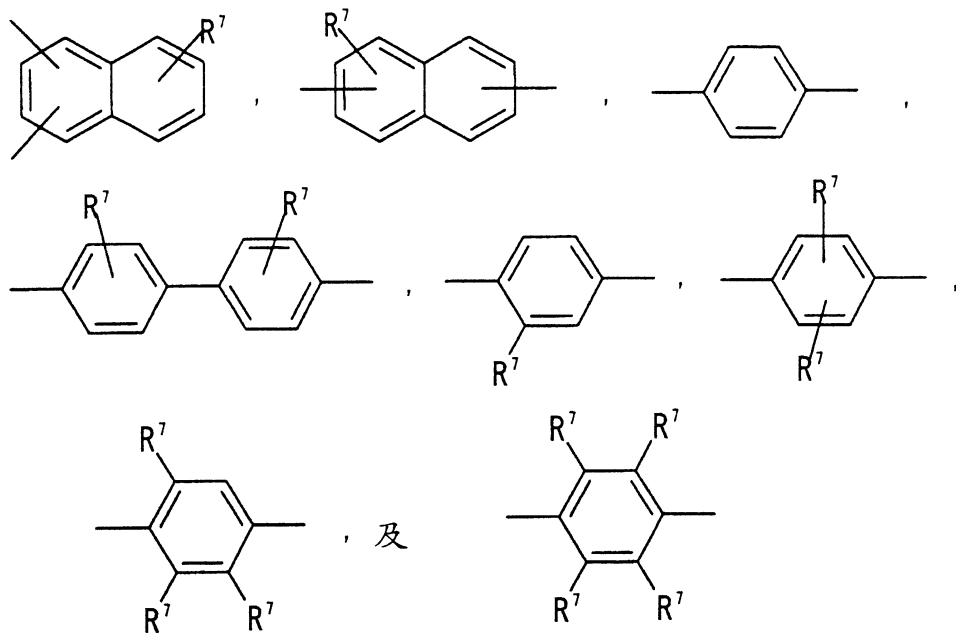
所構成之群的2價有機基，式中之 R^5 分別為 $-H$ 、 $-CH_3$ 、 $-OH$ 、 $-CF_3$ 、 $-SO_4$ 、 $-COOH$ 、 $-CO-NH_2$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-F$ 、及 $-OCH_3$ 之中的任一者)所示之二胺基二苯基醚類作為上述二胺成分。

3. 根據申請專利範圍第2項之聚醯亞胺膜，其中上述酸二酐成分中係以5~90莫耳%之比率含有上述均苯四甲酸二酐類。
4. 根據申請專利範圍第2項之聚醯亞胺膜，其中上述二胺成分中係以25~75莫耳%之比率含有上述對苯二胺類，並以25~75莫耳%之比率含有上述二胺基二苯基醚類。
5. 根據申請專利範圍第2項之聚醯亞胺膜，其中上述酸二酐成分中進一步係含有以如下所示之式(4)



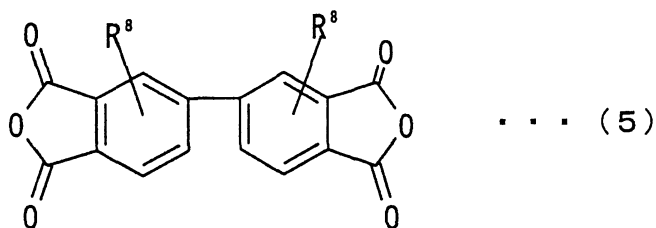
(其中，在式中之 R^6 為選自由





所構成之群中的2價有機基，式中之 R^7 分別為-H、-OH、
-CH₃、-CF₃、-SO₄、-COOH、及-CO-NH₂之中的任一者)

所示之雙(偏苯三酸單酯酸酐)類、及/或、以如下所示之
式(5)

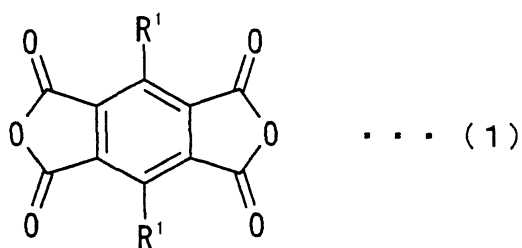


(其中，式中之 R^8 為選自H-、CH₃-、Cl-、Br-、F-、及CH₃O-
所構成之群中的任一殘基，又， R^8 可為同一殘基，亦可
為不同的殘基)

所示之聯苯基四羧酸二酐類。

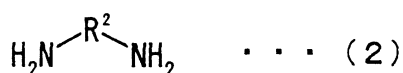
6. 根據申請專利範圍第5項之聚醯亞胺膜，其中上述酸二酐
成分中係以20~40莫耳%之比率含有上述雙(偏苯三酸單酯
酸酐)類。

7. 根據申請專利範圍第5項之聚醯亞胺膜，其中上述酸二酐成分中係以0~50莫耳%之比率含有上述聯苯基四羧酸二酐類。
8. 根據申請專利範圍第1項之聚醯亞胺膜，其中吸濕膨脹係數為16 ppm/% RH以下，吸水率為2.0%以下。
9. 一種金屬層疊板，其係使用聚醯亞胺膜而製作者，而該聚醯亞胺膜係動態黏彈性之 $\tan \delta$ 譜峰在310°C以上且410°C以下的範圍內，且在300°C之 $\tan \delta$ 值為0.05以下。
10. 根據申請專利範圍第9項之金屬層疊板，其中上述聚醯亞胺膜係使酸二酐成分與二胺成分共聚合而成者，並含有以如下所示之式(1)

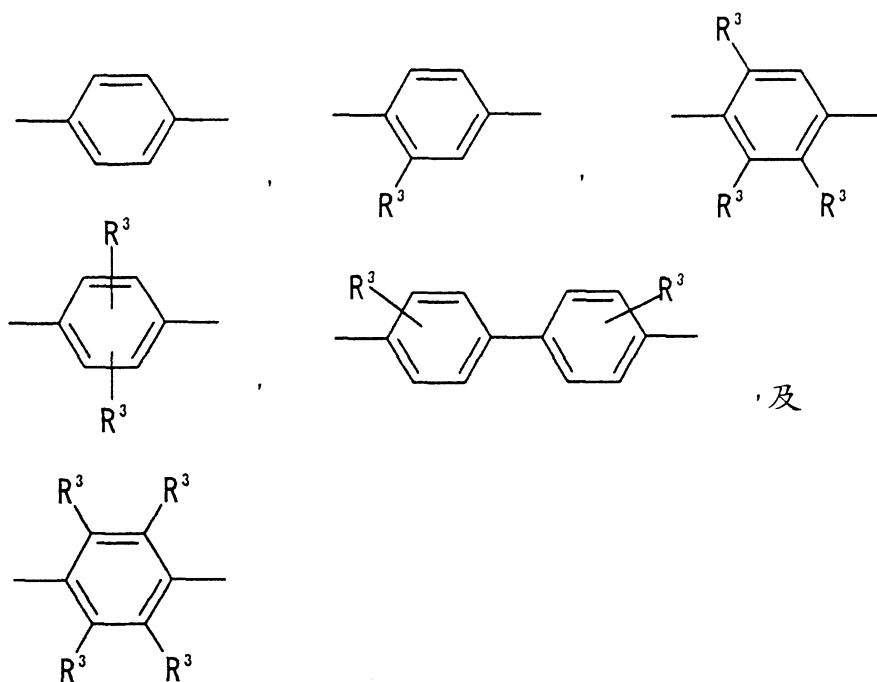


(其中，式中 R^1 為選自H-、 CF_3 -、 CH_3 -、Cl-、Br-、F-、及 CH_3O -所構成之群中的任一種殘基，又， R^1 可為同一殘基，亦可為不同的殘基)

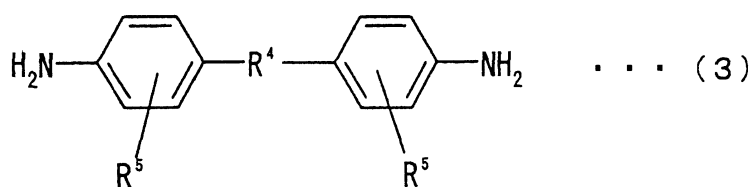
所示之均苯四甲酸二酐類作為上述酸二酐成分，且含有以如下所示之式(2)



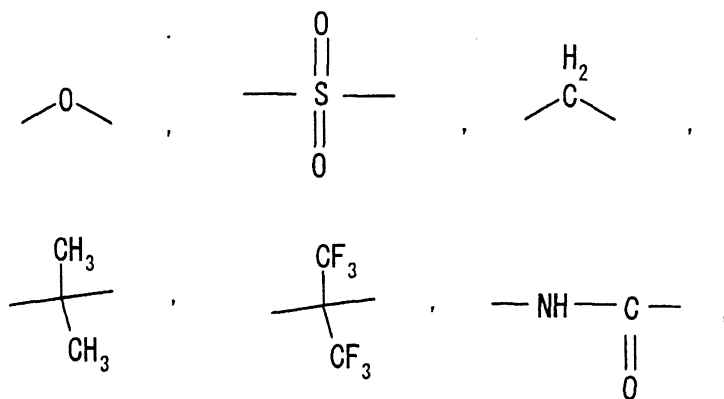
(其中，式中 R^2 為選自由

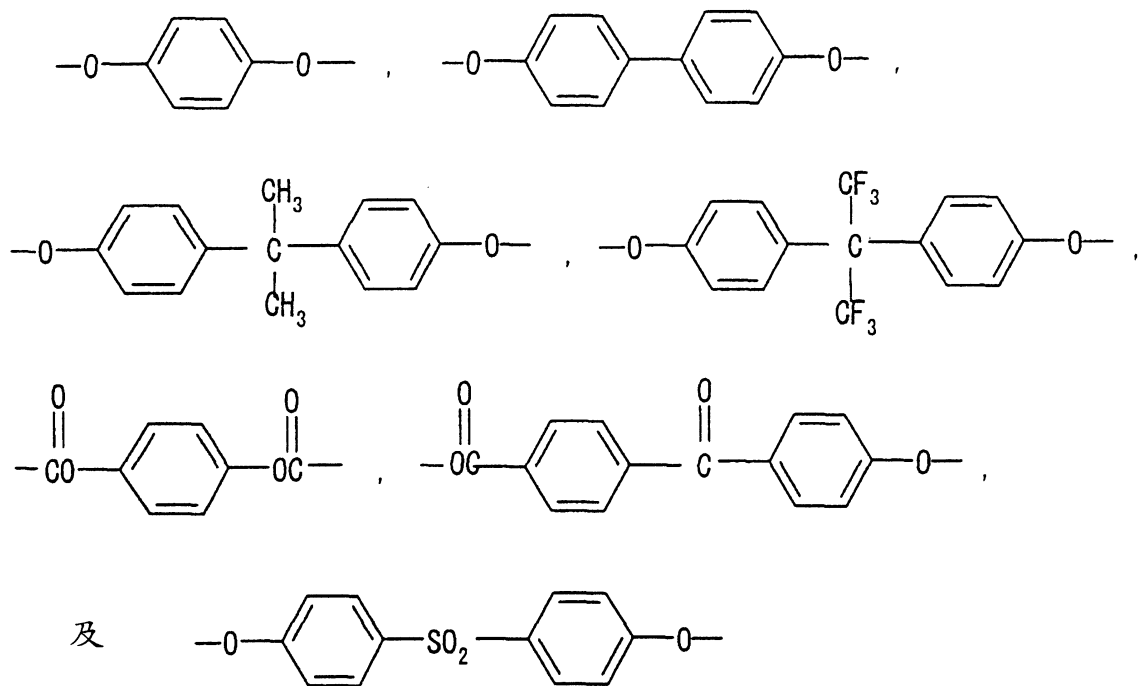


所構成之群的2價芳香族基，在上述群中之 R^3 分別獨立為 $-H$ 、 $-CH_3$ 、 $-OH$ 、 $-CF_3$ 、 $-SO_4$ 、 $-COOH$ 、 $-CO-NH_2$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-F$ 、及 $-OCH_3$ 之中的任一者)所示之對苯二胺類、及以如下所示之式(3)



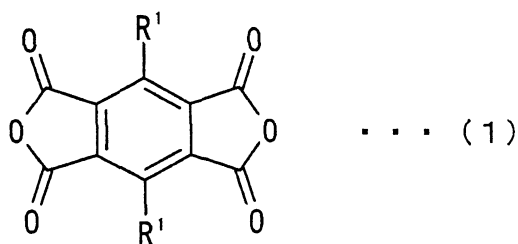
(其中，在式中之 R^4 為選自由





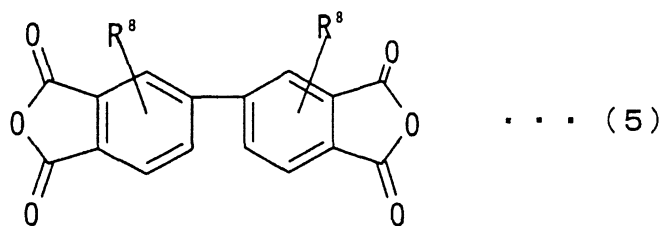
所構成之群的2價有機基，式中之 R^5 分別獨立為-H、-CH₃、-OH、-CF₃、-SO₄、-COOH、-CO-NH₂、-Cl、-Br、-F、及-OCH₃之中的任一者)所示之二胺基二苯基醚類作為上述二胺成分。

11. 一種聚醯亞胺膜，其係使酸二酐成分與二胺成分共聚合而成者，並含有以如下所示之式(1)



(其中，式中之 R^1 為選自H-、CF₃-、CH₃-、Cl-、Br-、F-、及CH₃O-所構成之群中的任一種殘基，又， R^1 可為同一殘基，亦可為不同的殘基)

所示之均苯四甲酸二酐類、及、以如下所示之式(5)

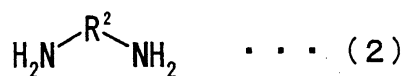


(其中，式中之 R^8 為選自H-、 CH_3 -、Cl-、Br-、F-、及 CH_3O -所構成之群中的任一殘基，又， R^8 可為同一殘基，亦可為不同的殘基)

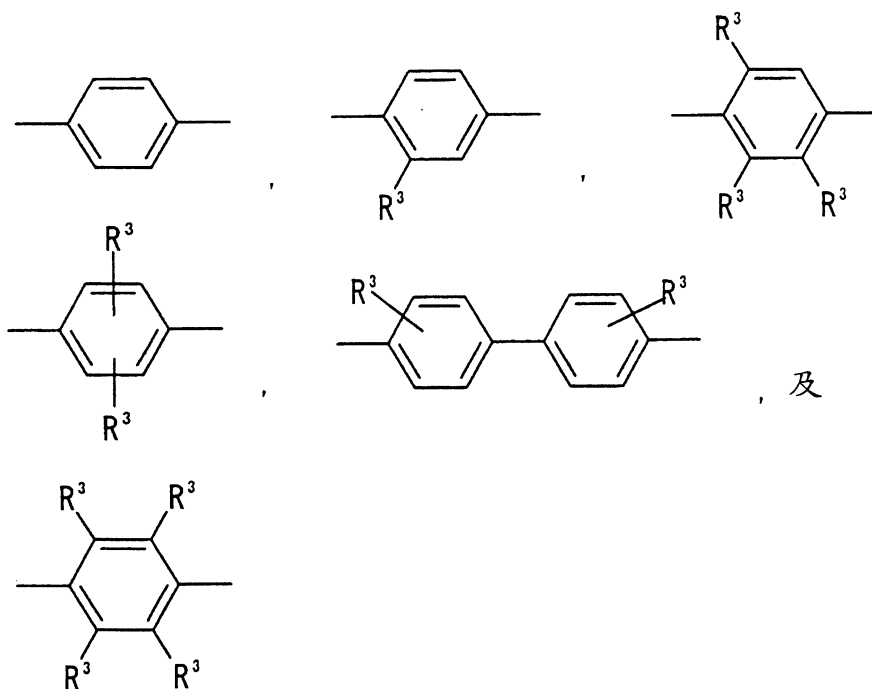
所示之聯苯基四羧酸二酐類作為上述酸二酐成分，且，

以1N氫氧化鉀溶液之蝕刻速度，對於該聚醯亞胺膜之片面，為 $0.1 \mu\text{m}/\text{分}$ 以上。

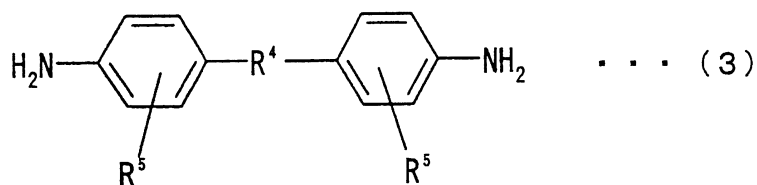
12. 根據申請專利範圍第11項之聚醯亞胺膜，其中含有如下所述之式(2)



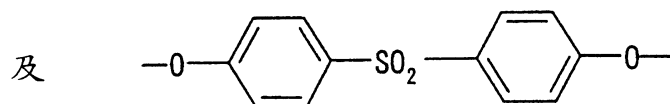
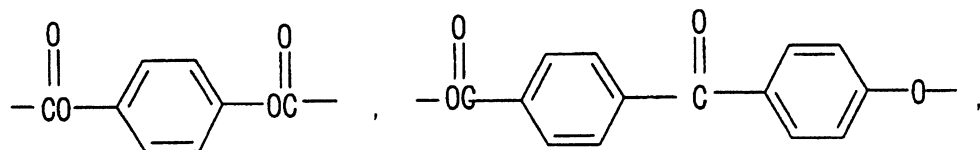
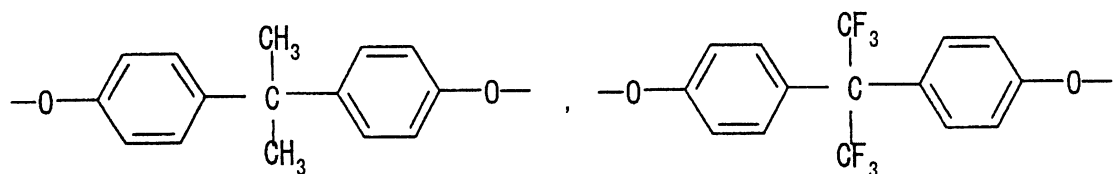
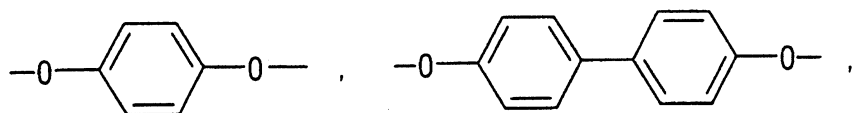
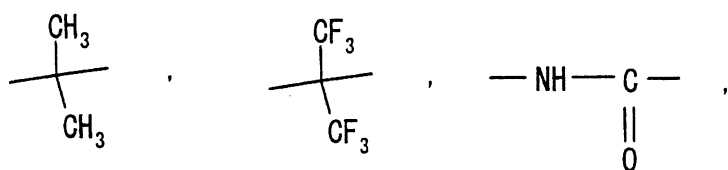
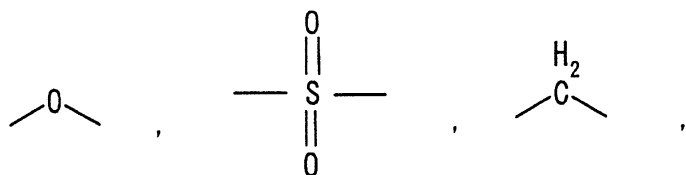
(其中，式中之 R^2 為選自由



所構成之群的2價芳香族基，在上述群中之 R^3 分別獨立為 $-H$ 、 $-CH_3$ 、 $-OH$ 、 $-CF_3$ 、 $-SO_4$ 、 $-COOH$ 、 $-CO-NH_2$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-F$ 、及 $-OCH_3$ 之中的任一者)所示之對苯二胺類、及/或、以如下所述之式(3)

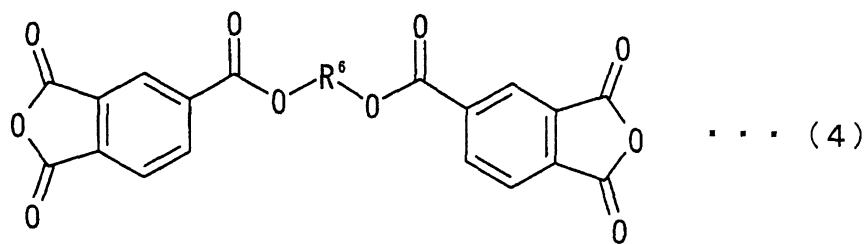


(其中，在式中之 R^4 為選自由

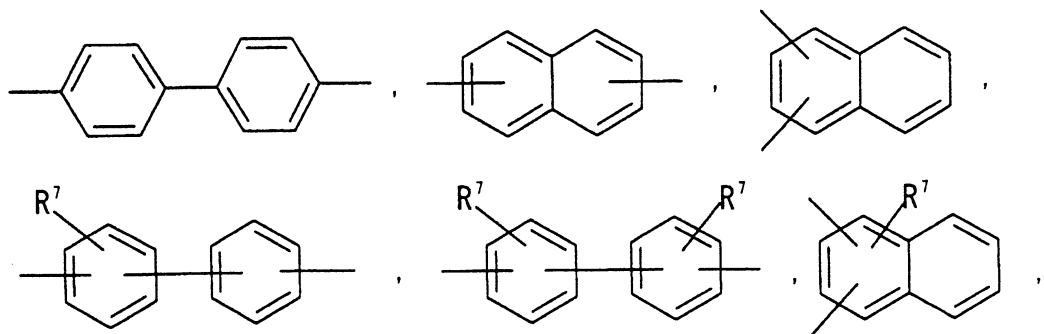


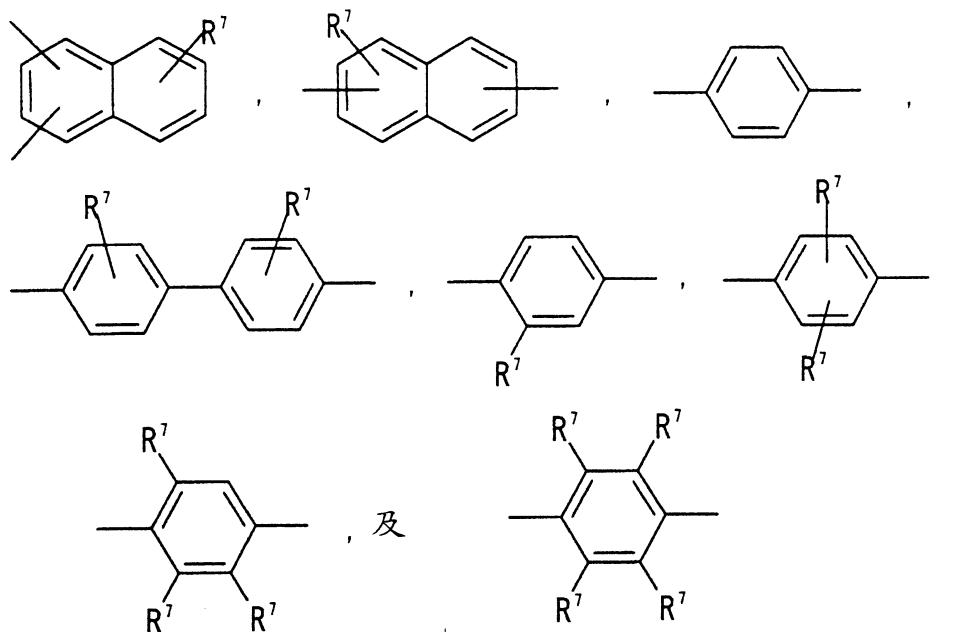
所構成之群的2價有機基，式中之 R^5 分別獨立為-H、-CH₃、-OH、-CF₃、-SO₄、-COOH、-CO-NH₂、-Cl、-Br、-F、及-OCH₃之中的任一者)所示之二胺基二苯基醚類作為上述二胺類。

13. 根據申請專利範圍第11項之聚醯亞胺膜，其中上述酸二酐成分中係以30~99.9莫耳%之比率含有上述均苯四甲酸二酐類，並以0.1~50莫耳%之比率含有上述聯苯基四羧酸二酐類。
14. 根據申請專利範圍第12項之聚醯亞胺膜，其中上述二胺成分中係以15~85莫耳%之比率含有上述對苯二胺類，並以15~85莫耳%之比率含有上述二胺基二苯基醚類。
15. 根據申請專利範圍第12項之聚醯亞胺膜，其中上述酸二酐成分中進一步係含有以如下所示之式(4)



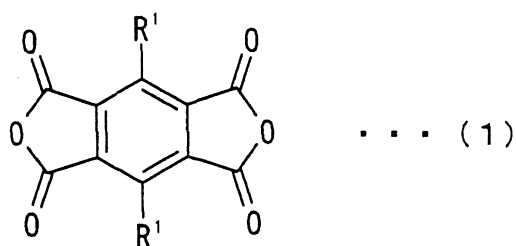
(其中，在式中之 R^6 為選自由





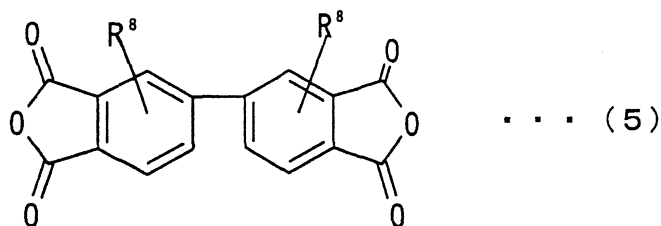
所構成之群中的2價有機基，式中之R⁷分別獨立為-H、-OH、-CH₃、-CF₃、-SO₄、-COOH、及-CO-NH₂之中的任一者)所示之雙(偏苯三酸單酯酸酐)類。

16. 根據申請專利範圍第15項之聚醯亞胺膜，其中上述酸二酐成分中係以10~50莫耳%之比率含有上述雙(偏苯三酸單酯酸酐)類。
17. 根據申請專利範圍第11項之聚醯亞胺膜，其中在溫度150℃、濕度100% RH、4氣壓之環境下放置48小時後之薄膜撕裂傳遞阻抗的保持率為50%以上。
18. 一種金屬層疊板，其係使用聚醯亞胺膜而製作者，而該聚醯亞胺膜係使酸二酐成分與二胺成分共聚合而成者，並含有以如下所示之式(1)



(其中，式中 R^1 為選自 H-、 CF_3 -、 CH_3 -、Cl-、Br-、F-、及 CH_3O - 所構成之群中的任一殘基，又， R^1 可為同一殘基，亦可為不同的殘基)

所示之均苯四甲酸二酐類、及、以如下所示之式(5)



(其中，式中之 R^8 為選自 H-、 CH_3 -、Cl-、Br-、F-、及 CH_3O - 所構成之群中的任一殘基，又， R^8 可為同一殘基，亦可為不同的殘基)

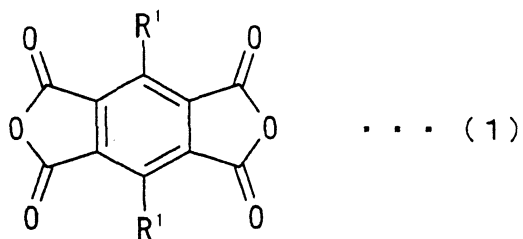
所示之聯苯基四羧酸二酐類作為上述酸二酐成分，且，

以 1N 氫氧化鉀溶液之蝕刻速度，對於該聚醯亞胺膜之片面，為 $0.1 \mu\text{m}/\text{分}$ 以上。

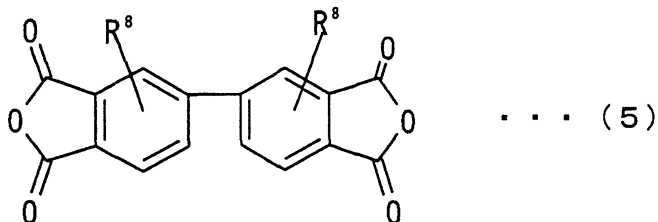
19. 一種聚醯亞胺膜，其係使酸二酐成分與二胺成分共聚合而成者，

上述酸二酐成分中係以 40~80 莫耳% 之比率含有以如下所示之通式(1)所示的均苯四甲酸二酐類，以 1~40 莫耳% 之比率含有以如下所示之通式(5)所示的聯苯基四羧酸二酐類，以 20~50 莫耳% 之比率含有以如下所示之通式(4)所示的雙(偏苯三酸單酯酸酐)類；

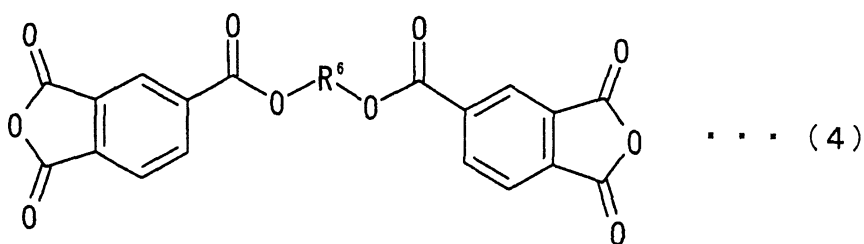
上述二胺成分中係以 25~75 莫耳% 之比率含有以如下所示之通式(2)所示的對苯二胺類，並以 25~75 莫耳% 之比率含有以如下所示之通式(3)所示的二胺基二苯基醚類；



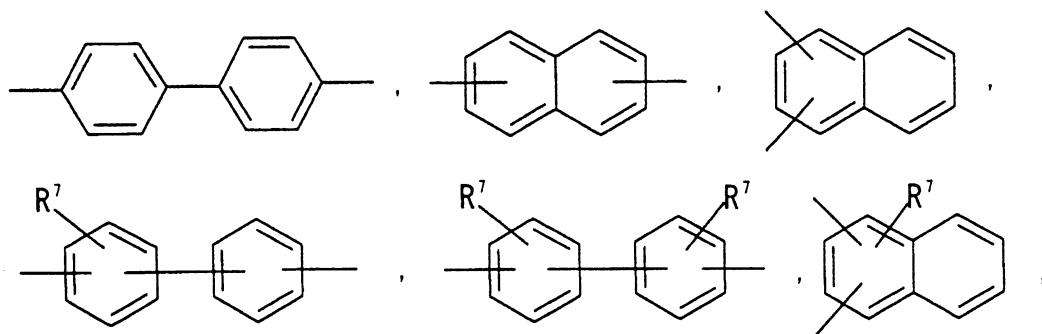
(其中，式中 R^1 為選自 H-、 CF_3 -、 CH_3 -、Cl-、Br-、F-、及 CH_3O - 所構成之群中的任一殘基，又， R^1 可為同一殘基，亦可為不同的殘基)

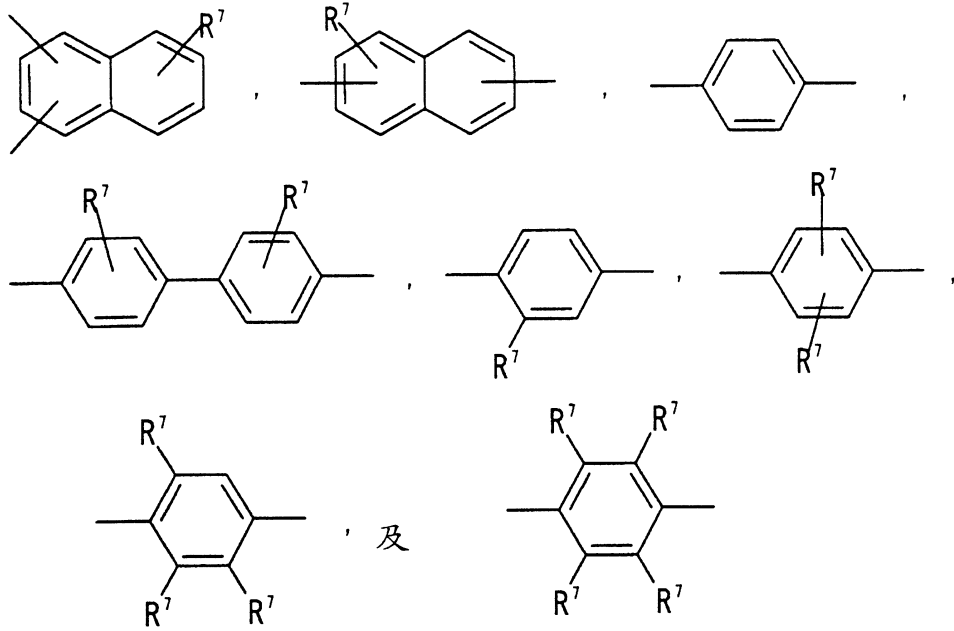


(其中，式中之 R^8 為選自 H-、 CH_3 -、Cl-、Br-、F-、及 CH_3O - 所構成之群中的任一殘基，又， R^8 可為同一殘基，亦可為不同的殘基)



(其中，在式中之 R^6 為選自由

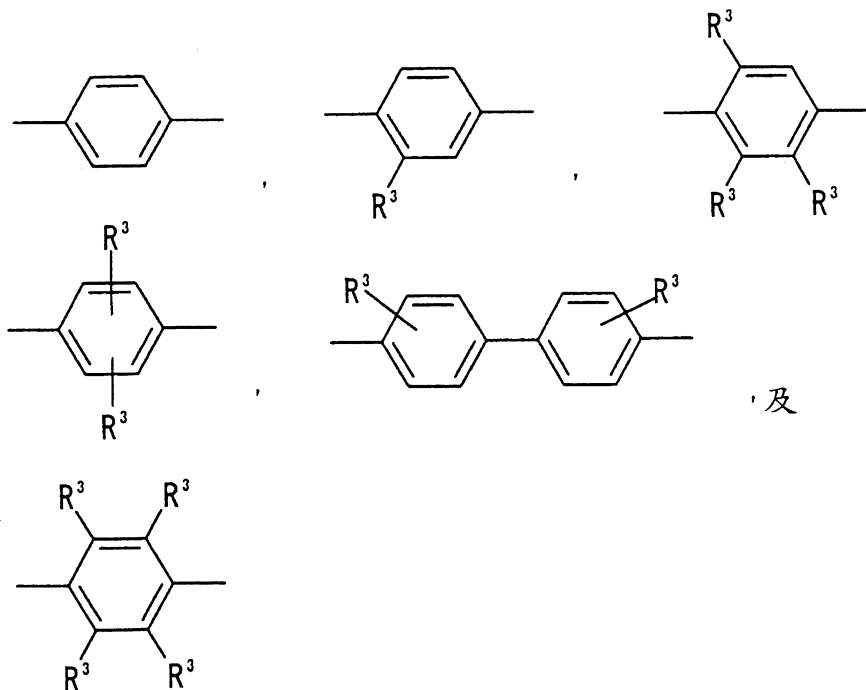




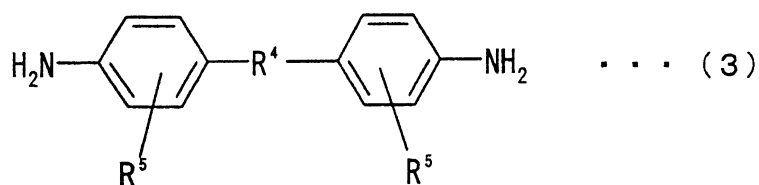
所構成之群中的2價有機基，式中之 R^7 分別獨立為-H、-OH、-CH₃、-CF₃、-SO₄、-COOH、及-CO-NH₂之中的任一者)



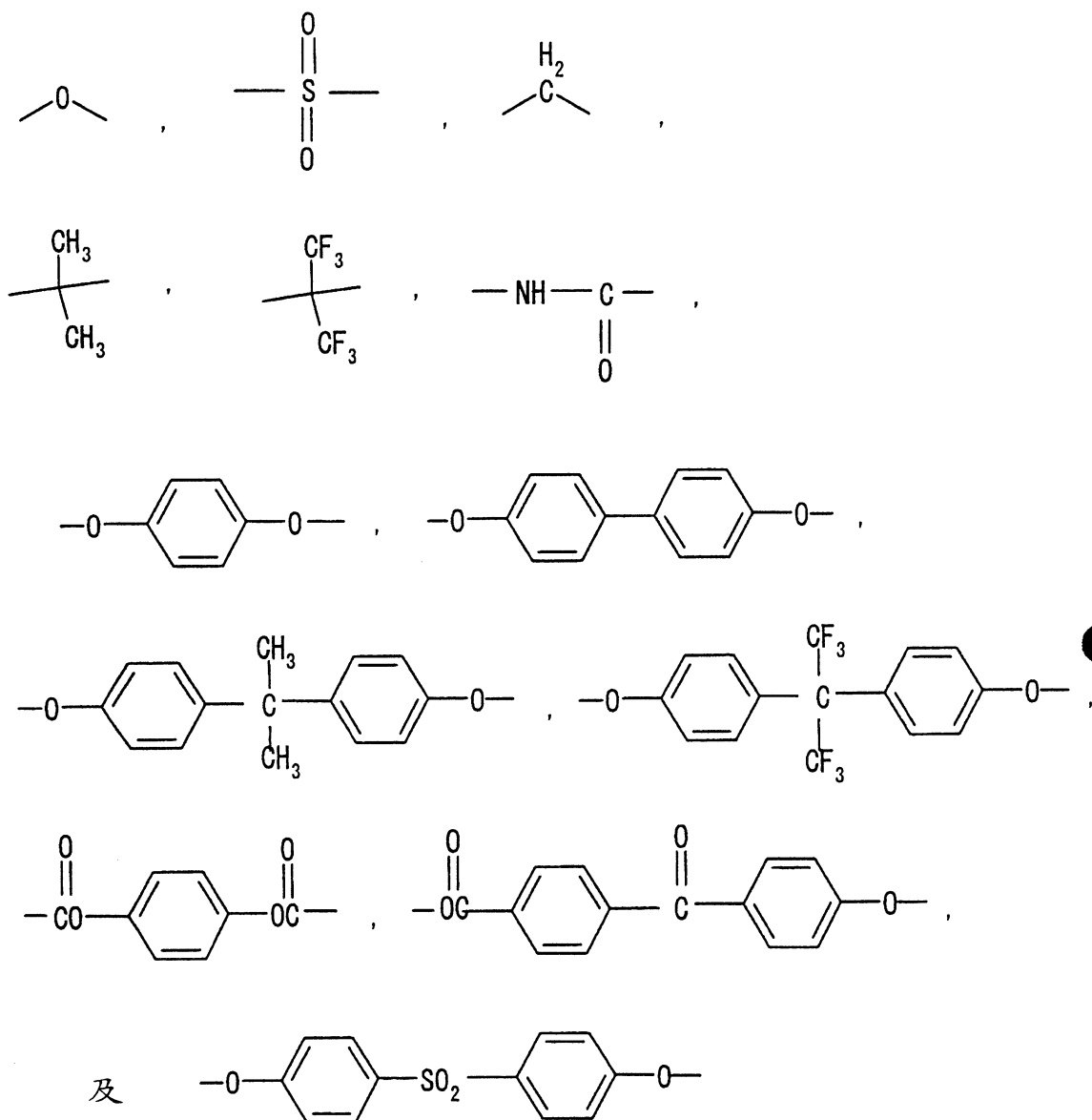
(其中，式中 R^2 為選自由



所構成之群的2價芳香族基，在上述群中之 R^3 分別獨立為-H、-CH₃、-OH、-CF₃、-SO₄、-COOH、-CO-NH₂、-Cl、-Br、-F、及-OCH₃之中的任一者)



(其中，在式中之 R^4 為選自由

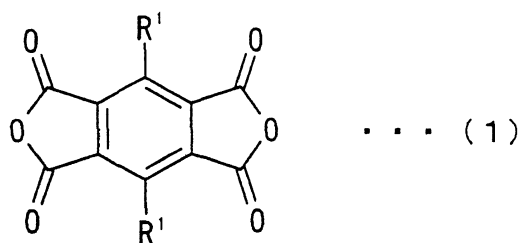


所構成之群的2價有機基，式中之 R^5 分別獨立為-H、-CH₃

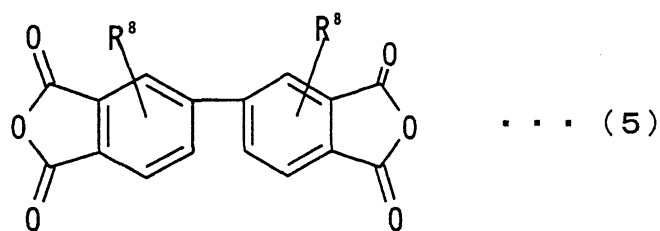
- 、-OH、-CF₃、-SO₄、-COOH、-CO-NH₂、-Cl、-Br、-F、及-OCH₃之中的任一者)。
20. 根據申請專利範圍第19項之聚醯亞胺膜，其中上述聚醯亞胺膜之厚度為1~200 μm。
21. 根據申請專利範圍第19項之聚醯亞胺膜，其中上述聚醯亞胺膜之彈性率為500~800 kg/mm² 以下。
22. 根據申請專利範圍第19項之聚醯亞胺膜，其中上述聚醯亞胺膜之吸濕膨脹係數為2~20 ppm/% RH。
23. 根據申請專利範圍第19項之聚醯亞胺膜，其中在上述聚醯亞胺膜中，100~200°C之線膨脹係數為1~30×10⁻⁶ cm/cm/°C。
24. 根據申請專利範圍第19項之聚醯亞胺膜，其中在上述聚醯亞胺膜中，於該聚醯亞胺膜上直接層疊金屬時之該金屬的剝離強度為5 N/cm以上，且，在溫度121°C、濕度100% RH之環境下放置12小時後之該聚醯亞胺膜的剝離強度之保持率為10%以上。
25. 一種金屬層疊板，其係使用聚醯亞胺膜而製作者，而該聚醯亞胺膜係使酸二酐成分與二胺成分共聚合而成者；
- 上述酸二酐成分中係以40~80莫耳%之比率含有以如下所示之式(1)所示的均苯四甲酸二酐類，以1~40莫耳%之比率含有以如下所示之式(5)所示的聯苯基四羧酸二酐類，以20~50莫耳%之比率含有以如下所示之式(4)所示的雙(偏苯三酸單酯酸酐)類；

上述二胺成分中係以25~75莫耳%之比率含有以如下所

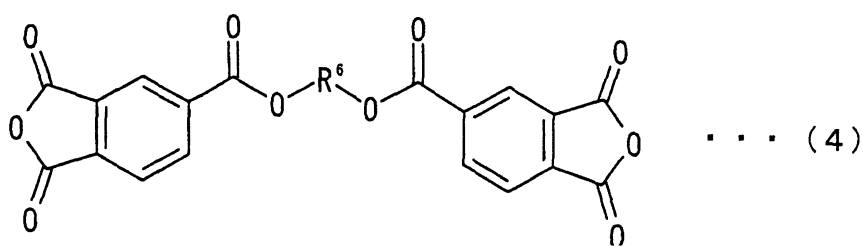
示之式(2)所示的對苯二胺類、以25~75莫耳%之比率含有以如下所示之式(3)所示的二胺基二苯基醚類；



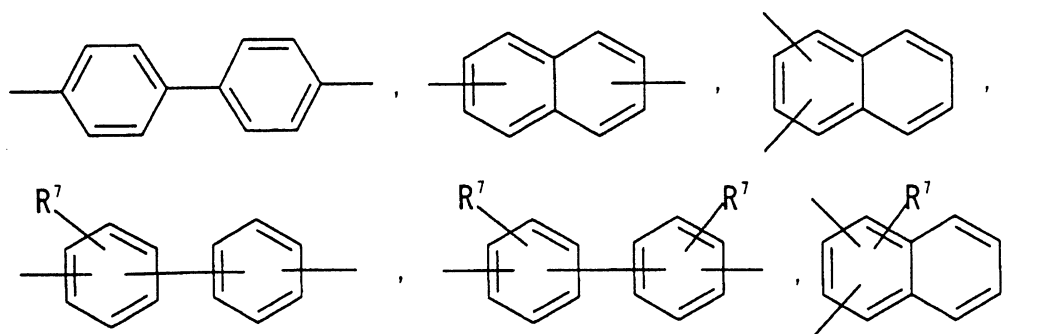
(其中，式中R¹為選自H-、CF₃-、CH₃-、Cl-、Br-、F-、及CH₃O-所構成之群中的任一殘基，又，R¹可為同一殘基，亦可為不同的殘基)

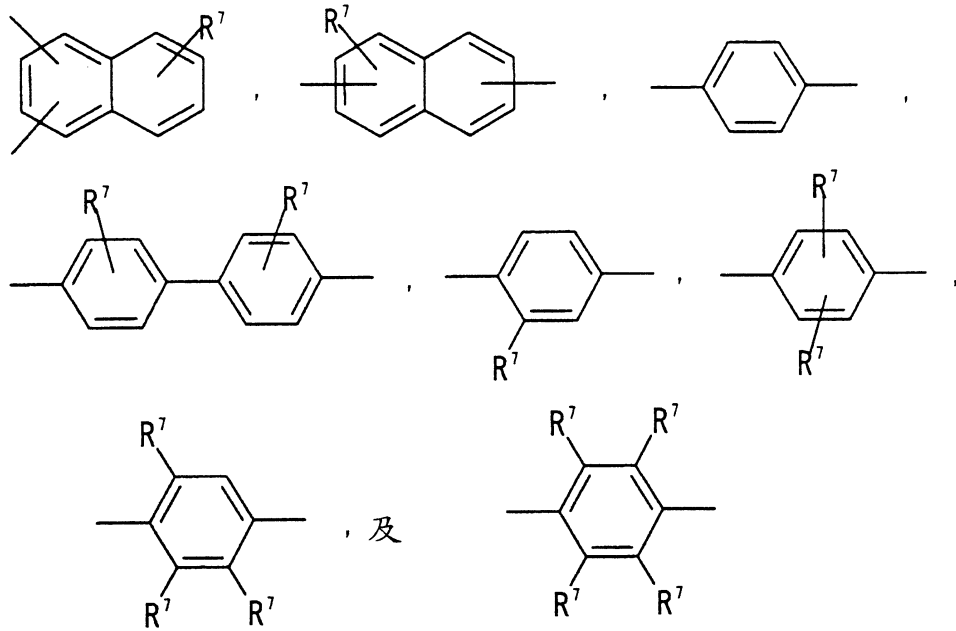


(其中，式中之R⁸為選自H-、CH₃-、Cl-、Br-、F-、及CH₃O-所構成之群中的任一殘基，又，R⁸可為同一殘基，亦可為不同的殘基)



(其中，在式中之R⁶為選自由

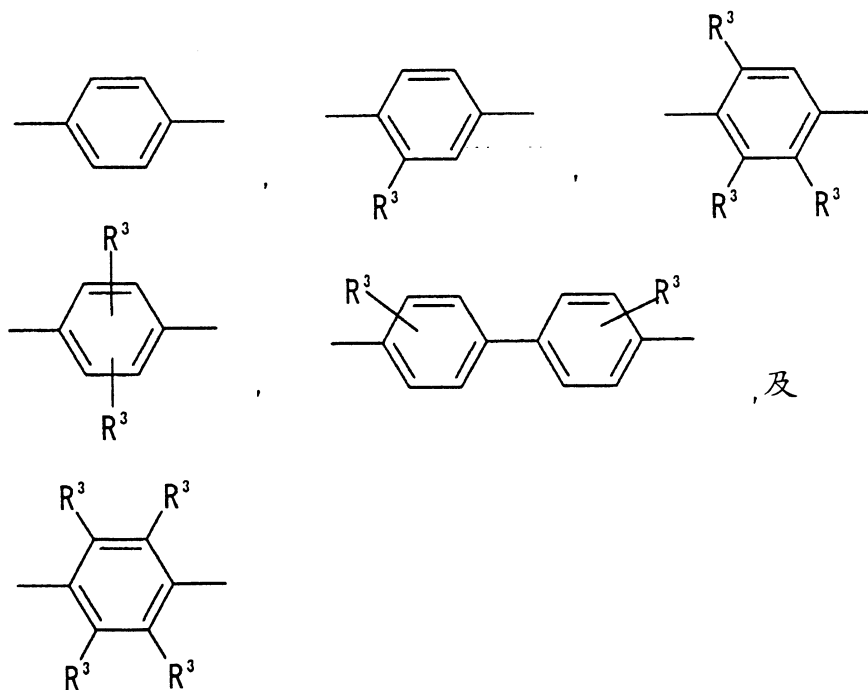




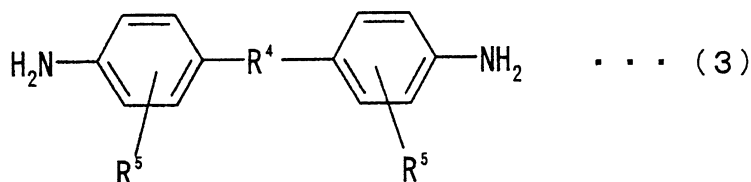
所構成之群中的2價有機基，式中之 R^7 分別獨立為-H、-OH、-CH₃、-CF₃、-SO₄、-COOH、及-CO-NH₂之中的任一者)



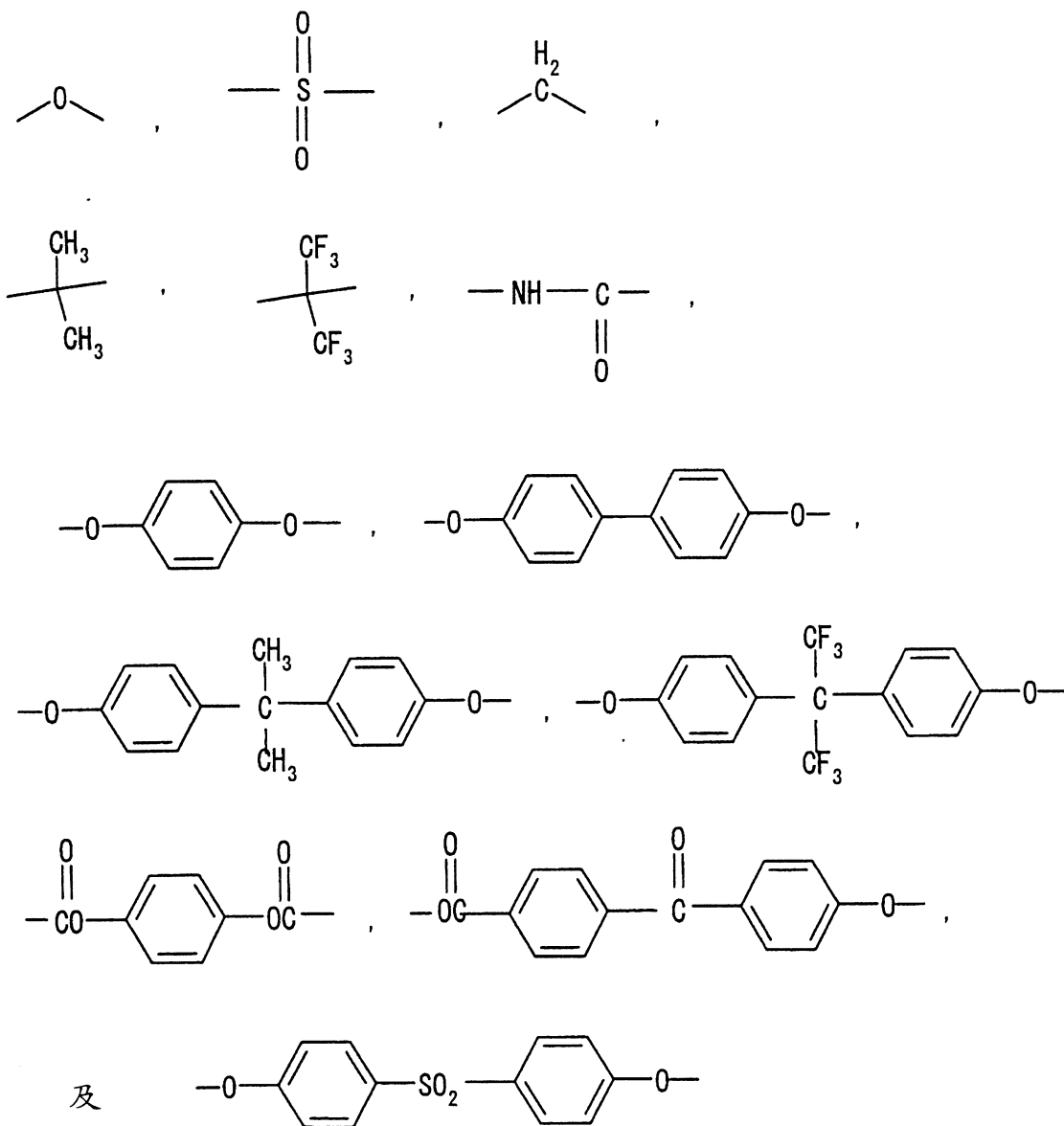
(其中，式中 R^2 為選自由



所構成之群的2價芳香族基，在上述群中之 R^3 分別獨立為-H、-CH₃、-OH、-CF₃、-SO₄、-COOH、-CO-NH₂、-Cl、-Br、-F、及-OCH₃之中的任一者)



(其中，在式中之 R^4 為選自由

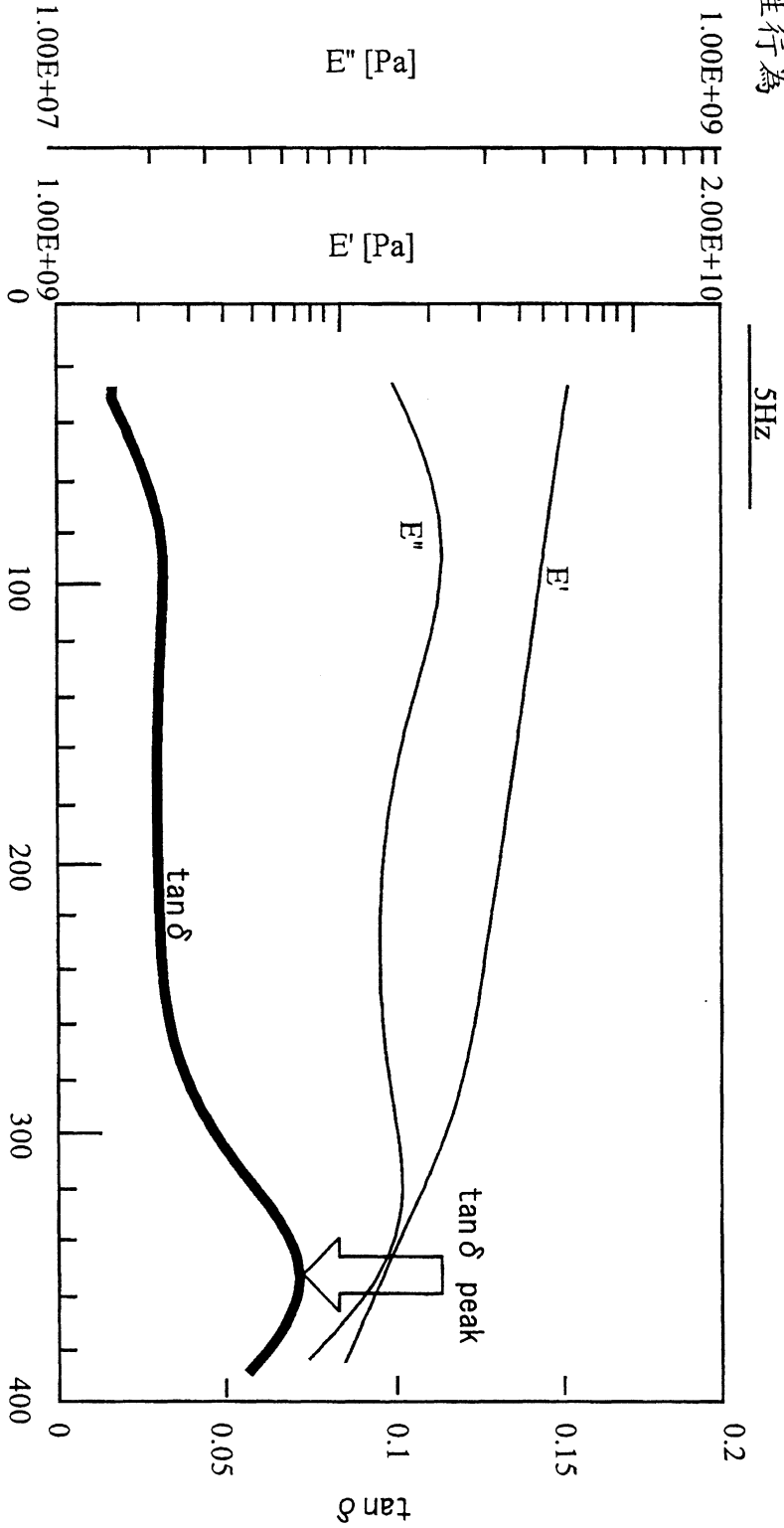


所構成之群的2價有機基，式中之 R^5 分別為-H、-CH₃、

-OH、-CF₃、-SO₄、-COOH、-CO-NH₂、-Cl、-Br、-F、及
-OCH₃之中的任一者)。

拾壹、圖式：

黏度彈性行為



E' : 保留之彈性模數

E'' : 損失彈性模數

δ : 損角 (從 $TAN \delta = E''/E'$ 計算出)

溫度 [°C] 加熱

圖 1

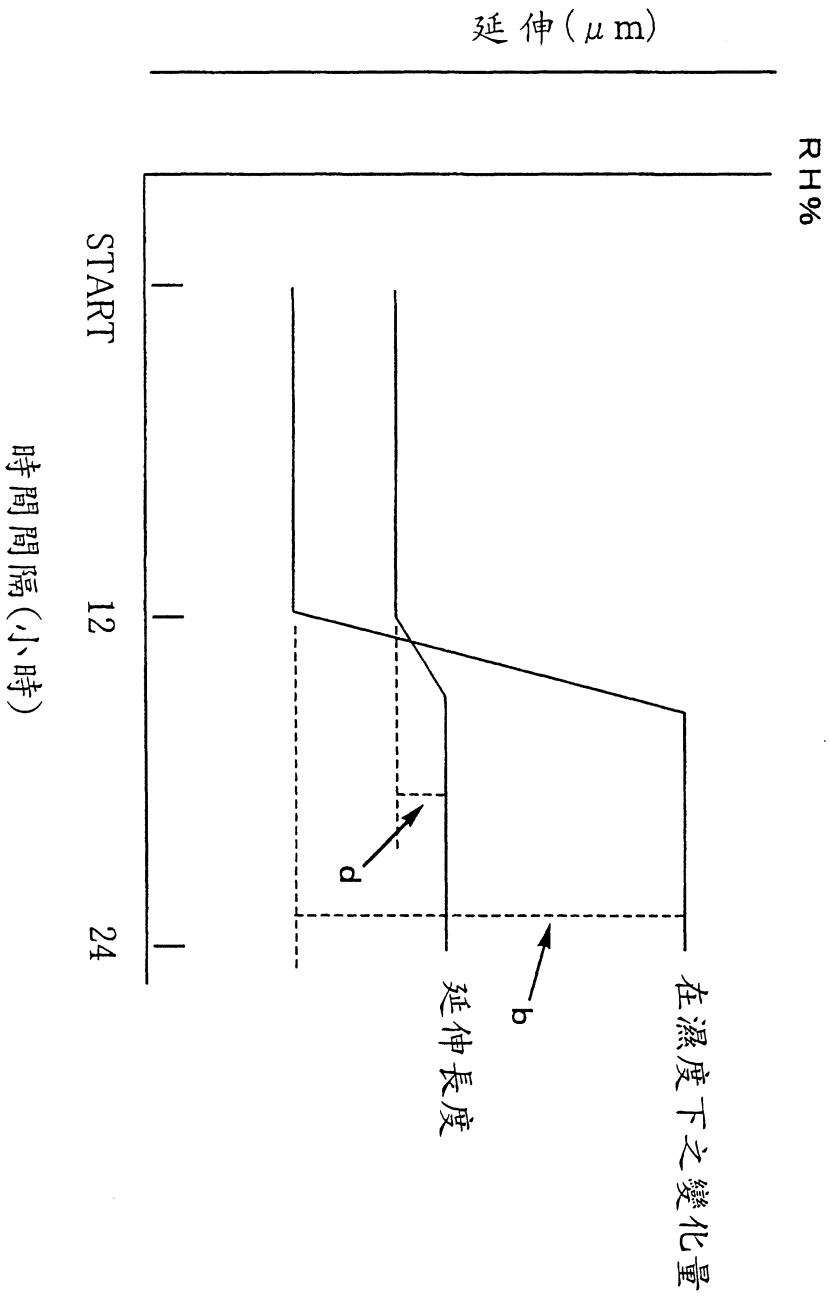


圖 2

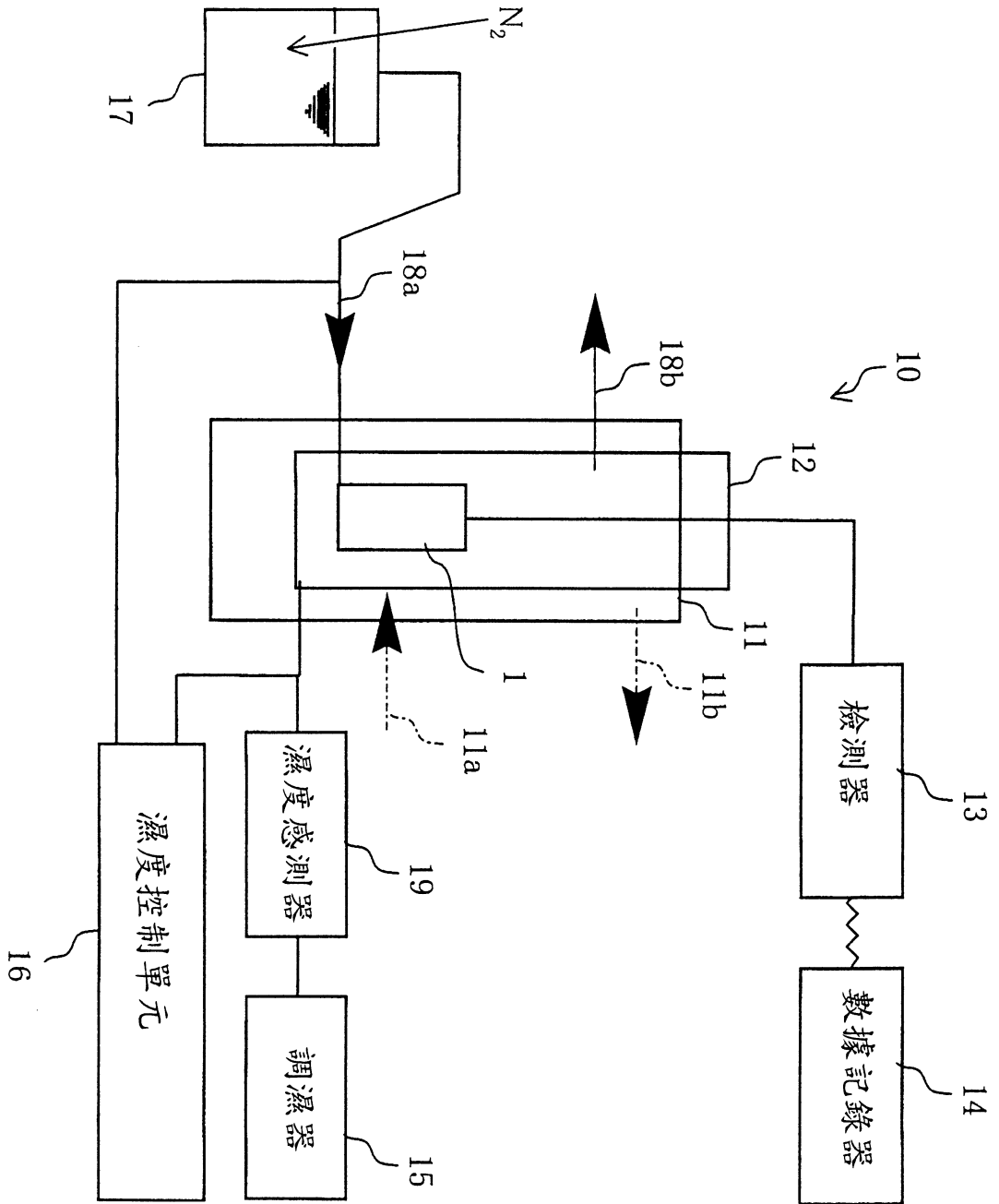


圖 3

柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

(無 元件代表符號)

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)