



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102458848 A

(43) 申请公布日 2012. 05. 16

---

(21) 申请号 201080025986. 8 (51) Int. Cl.  
(22) 申请日 2010. 04. 14 *B32B 27/34* (2006. 01)  
(30) 优先权数据 *B05D 7/02* (2006. 01)  
2009-098198 2009. 04. 14 JP *B05D 7/24* (2006. 01)  
(85) PCT申请进入国家阶段日 *B29C 55/02* (2006. 01)  
2011. 12. 12 *B32B 15/088* (2006. 01)  
(86) PCT申请的申请数据 *C08G 73/10* (2006. 01)  
PCT/JP2010/056716 2010. 04. 14 *G25D 7/00* (2006. 01)  
(87) PCT申请的公布数据 *B29K 79/00* (2006. 01)  
W02010/119908 JA 2010. 10. 21  
(71) 申请人 宇部兴产株式会社  
地址 日本山口县  
(72) 发明人 松本直行 三井秀则 上木户健  
饭泉畅 柳田圭一 升井英治  
西野敏之 宫本贵男  
(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任  
公司 11021  
代理人 蒋亭

权利要求书 2 页 说明书 16 页

---

(54) 发明名称

敷金属用的聚酰亚胺膜、其制造方法和金属层叠聚酰亚胺膜

(57) 摘要

本发明涉及敷金属用的聚酰亚胺膜,是具有各向异性的线膨胀系数,在聚酰亚胺层 (b) 的单面或两面层叠了聚酰亚胺层 (a) 的敷金属用的聚酰亚胺膜,聚酰亚胺层 (b) 是由包含 3,3',4,4' - 联苯四甲酸二酐的酸成分和包含对苯二胺的二胺成分得到的聚酰亚胺,聚酰亚胺层 (a) 是由包含选自苯二胺和二氨基二苯醚中的至少 1 种二胺的单体成分得到的聚酰亚胺,还包含表面处理剂。

1. 一种敷金属用的聚酰亚胺膜,是具有各向异性的线膨胀系数,在聚酰亚胺层 (b) 的单面或两层叠了聚酰亚胺层 (a) 的敷金属用的聚酰亚胺膜,其特征在于,

聚酰亚胺层 (b) 为由包含 3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐的酸成分和包含对苯二胺的二胺成分得到的聚酰亚胺,

聚酰亚胺层 (a) 为由包含选自苯二胺和二氨基二苯醚中的至少 1 种二胺的单体成分得到的聚酰亚胺,还包含表面处理剂。

2. 如权利要求 1 所述的敷金属用的聚酰亚胺膜,其特征在于,

(i) 在能够得到聚酰亚胺层 (b) 的聚酰亚胺前体溶液 (b) 的自支持性膜上涂布能够得到聚酰亚胺层 (a) 并且含有表面处理剂的聚酰亚胺前体溶液 (a),接下来,将该膜以具有各向异性的线膨胀系数的方式在至少 1 个方向上拉伸或收缩,加热而得到;或者

(ii) 将能够得到聚酰亚胺层 (b) 的聚酰亚胺前体溶液 (b) 和能够得到聚酰亚胺层 (a) 并且含有表面处理剂的聚酰亚胺前体溶液 (a) 共挤出,将得到的自支持性膜以具有各向异性的线膨胀系数的方式在至少 1 个方向上拉伸或收缩,加热而得到。

3. 如权利要求 1 或权利要求 2 所述的敷金属用的聚酰亚胺膜,其特征在于,聚酰亚胺层 (a) 是由二胺成分 100 摩尔%中包含 30 ~ 100 摩尔%的选自苯二胺和二氨基二苯醚中的至少 1 种二胺的单体成分得到的聚酰亚胺。

4. 如权利要求 1 ~ 3 中的任一项所述的敷金属用的聚酰亚胺膜,其特征在于,聚酰亚胺层 (a) 的选自苯二胺和二氨基二苯醚中的至少 1 种二胺是选自对苯二胺和 4,4'-二氨基二苯醚中的至少 1 种二胺。

5. 如权利要求 1 ~ 4 中任一项所述的敷金属用的聚酰亚胺膜,其特征在于,MD 方向的线膨胀系数  $L_{MD}$  和 TD 方向的线膨胀系数  $L_{TD}$  为  $|(L_{MD}-L_{TD})| > 5\text{ppm}$  的关系。

6. 如权利要求 1 ~ 5 中任一项所述的敷金属用的聚酰亚胺膜,其特征在于,聚酰亚胺层 (a) 的厚度为  $0.05 \sim 2 \mu\text{m}$ 。

7. 一种金属层叠聚酰亚胺膜,其特征在于,在权利要求 1 ~ 6 中任一项所述的敷金属用的聚酰亚胺膜的聚酰亚胺层 (a) 的表面,采用敷金属法层叠了金属层。

8. 一种金属镀层层叠聚酰亚胺膜,其特征在于,在权利要求 7 所述的金属层叠聚酰亚胺膜的金属层上,采用金属镀敷法设置了金属镀层。

9. 一种敷金属用的聚酰亚胺膜的制造方法,是在聚酰亚胺层 (b) 的单面或两层叠了聚酰亚胺层 (a) 的具有各向异性的线膨胀系数的长条状的敷金属用的聚酰亚胺膜的制造方法,其特征在于,

聚酰亚胺层 (b) 使用由包含 3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐的酸成分和包含对苯二胺的二胺成分得到的聚酰亚胺,

聚酰亚胺层 (a) 使用由包含选自苯二胺和二氨基二苯醚中的至少 1 种二胺的单体成分得到的聚酰亚胺,

将能够得到聚酰亚胺层 (b) 的聚酰亚胺前体溶液 (b) 在支持体上流延·干燥,制造自支持性膜,

在该能够得到聚酰亚胺层 (b) 的自支持性膜上,涂布能够得到聚酰亚胺层 (a) 并且含有表面处理剂的聚酰亚胺前体溶液 (a),

然后,将涂布了聚酰亚胺前体溶液 (a) 的自支持性膜,以得到在 MD 方向和 TD 方向具有

不同线膨胀系数的膜的方式,在至少 1 个方向上拉伸,加热。

10. 如权利要求 9 所述的敷金属用的聚酰亚胺膜的制造方法,其特征在于,聚酰亚胺层 (a) 使用二胺成分 100 摩尔%中包含 30 ~ 100 摩尔%的选自苯二胺和二氨基二苯醚中的至少 1 种二胺的二胺成分而得到。

11. 如权利要求 9 或 10 所述的敷金属用的聚酰亚胺膜的制造方法,其特征在于,聚酰亚胺层 (a) 的选自苯二胺和二氨基二苯醚中的至少 1 种二胺是选自对苯二胺和 4,4'-二氨基二苯醚中的至少 1 种二胺。

12. 如权利要求 9 ~ 11 中任一项所述的敷金属用的聚酰亚胺膜的制造方法,其特征在于,聚酰亚胺膜的 MD 方向的线膨胀系数  $L_{MD}$  和 TD 方向的线膨胀系数  $L_{TD}$  为  $|(L_{MD}-L_{TD})| > 5\text{ppm}$  的关系。

13. 如权利要求 9 ~ 12 中任一项所述的敷金属用的聚酰亚胺膜的制造方法,其特征在于,聚酰亚胺层 (a) 的厚度为  $0.05 \sim 2 \mu\text{m}$ 。

## 敷金属用的聚酰亚胺膜、其制造方法和金属层叠聚酰亚胺膜

### 技术领域

[0001] 本发明涉及作为印刷布线板、柔性印刷基板、TAB带、COF带等电子部件的原料使用的、能够采用敷金属法设置金属层的敷金属用聚酰亚胺膜，特别涉及由包含3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐的酸成分和包含对苯二胺的二胺成分得到的具有各向异性的线膨胀系数的敷金属用聚酰亚胺膜及它们的制造方法。该敷金属用聚酰亚胺膜能够采用敷金属法在全部方向上设置密合性优异的金属层，能够在得到的金属层叠聚酰亚胺膜上进一步采用金属镀敷法设置金属镀层而得到金属镀层层叠聚酰亚胺膜。将金属镀层层叠聚酰亚胺膜的金属的一部分除去，能够得到主要在线膨胀系数大的方向（例如长度方向）上具有金属布线的布线构件。

### 背景技术

[0002] 聚酰亚胺膜用作电气-电子部件的布线的绝缘构件、覆盖构件。

[0003] 专利文献1中公开了敷金属用聚酰亚胺膜，是在聚酰亚胺层(b)的单面或两面设置了聚酰亚胺层(a)的敷金属用聚酰亚胺膜，其特征在于，聚酰亚胺层(a)含有表面处理剂。

[0004] 专利文献2中公开了尺寸稳定的聚酰亚胺膜，其为由将联苯四甲酸类和苯二胺类聚合生成的聚合物的溶液得到的芳香族聚酰亚胺制的膜，其特征在于，该聚酰亚胺膜在约50°C~300°C的温度范围下的平均线膨胀系数为约 $0.1 \times 10^{-5} \sim 2.5 \times 10^{-5} \text{cm/cm} \cdot ^\circ\text{C}$ ，并且膜的纵向(MD方向)和横向(TD方向)的线膨胀系数之比(MD/TD)为约1/5~4左右，进而，进行从常温升温到400°C、在400°C的温度下维持2小时的加热前后的常温下的膜的尺寸的变化率中所示的热尺寸稳定性为约0.3%以下。

[0005] 专利文献3中公开了聚酰亚胺膜，其特征在于，膜的机械搬运方向(MD)的热膨胀系数 $\alpha_{\text{MD}}$ 为10~20ppm/°C，宽度方向(TD)的热膨胀系数 $\alpha_{\text{TD}}$ 在3~10ppm/°C的范围内。

[0006] 专利文献4中记载了聚酰亚胺膜的制造方法，其特征在于，作为将宽度方向的线膨胀系数控制得比长度方向的线膨胀系数小的聚酰亚胺膜的连续制造方法，将聚酰亚胺前体的溶剂溶液流延到支持体上，将该溶液中的溶剂除去而成为自支持性膜，从支持体剥离，将自支持性膜在初期加热温度80~300°C条件下沿宽度方向拉伸，然后在最终加热温度350~580°C条件下加热。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1：国际公开第2007/123161号小册子

[0010] 专利文献2：日本特开昭61-264028号公报

[0011] 专利文献3：日本特开2005-314669号公报

[0012] 专利文献4：日本特开2009-067042号公报

## 发明内容

[0013] 发明要解决的课题

[0014] 伴随着布线的间距微细化,希望聚酰亚胺膜的线膨胀系数近似于与布线基板连接的玻璃基板、环氧基板等基板构件的线膨胀系数,或近似于安装于布线基板的 IC 芯片等芯片构件的线膨胀系数,还希望布线基板的布线方向的线膨胀系数近似于金属层的线膨胀系数。

[0015] 此外,对于敷金属用聚酰亚胺膜而言,采用敷金属的金属的层叠、采用镀敷的金属的层叠、金属层的布线加工等通常以辊到辊方式进行,主要在膜的 TD 方向用于与其他的基板、芯片构件连接。因此,希望 MD 方向近似于金属的线膨胀系数,TD 方向近似于其他的基板、芯片构件的线膨胀系数的材料。

[0016] 在 MD 方向和 TD 方向上具有不同线膨胀系数的聚酰亚胺膜,一般通过在长度方向、宽度方向上拉伸来尝试制造。

[0017] 但是,已判明经拉伸而在 MD 方向和 TD 方向上具有不同线膨胀系数的由包含 3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐的酸成分和包含对苯二胺的二胺成分得到的聚酰亚胺膜,在与采用敷金属法设置的金属层的密合性上具有各向异性。

[0018] 本发明的目的在于提供能够采用敷金属法在全部方向上设置密合性优异的金属层的具有各向异性的线膨胀系数的聚酰亚胺膜。

[0019] 用于解决课题的手段

[0020] 本发明第一方面涉及一种敷金属用的聚酰亚胺膜,其是具有各向异性的线膨胀系数,在聚酰亚胺层 (b) 的单面或两面层叠了聚酰亚胺层 (a) 的敷金属用的聚酰亚胺膜,其特征在于,聚酰亚胺层 (b) 是由包含 3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐的酸成分和包含对苯二胺的二胺成分得到的聚酰亚胺,聚酰亚胺层 (a) 是由包含选自苯二胺和二氨基二苯醚中的至少 1 种二胺的单体成分得到的聚酰亚胺,聚酰亚胺层 (a) 还包含表面处理剂。

[0021] 优选地,本发明第一方面的敷金属用的聚酰亚胺膜,是通过以下 (i) 或者 (ii) 方法得到的聚酰亚胺膜,

[0022] (i) 在能够得到聚酰亚胺层 (b) 的聚酰亚胺前体溶液 (b) 的自支持性膜上涂布能够得到聚酰亚胺层 (a) 并且含有表面处理剂的聚酰亚胺前体溶液 (a),接下来,将该膜在至少 1 个方向上拉伸或收缩、加热,以使得其具有各向异性的线膨胀系数;

[0023] (ii) 将能够得到聚酰亚胺层 (b) 的聚酰亚胺前体溶液 (b) 和能够得到聚酰亚胺层 (a) 并且含有表面处理剂的聚酰亚胺前体溶液 (a) 共挤出得到的聚酰亚胺膜,将该聚酰亚胺膜在至少 1 个方向上拉伸或收缩、加热,以使其具有各向异性的线膨胀系数。

[0024] 本发明第二方面涉及一种敷金属用的聚酰亚胺膜的制造方法,是在聚酰亚胺层 (b) 的单面或两面层叠了聚酰亚胺层 (a) 的具有各向异性的线膨胀系数的长条状的敷金属用的聚酰亚胺膜的制造方法,其特征在于,

[0025] 聚酰亚胺层 (b) 使用由包含 3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐的酸成分和包含对苯二胺的二胺成分得到的聚酰亚胺,

[0026] 聚酰亚胺层 (a) 使用由包含选自苯二胺和二氨基二苯醚中的至少 1 种二胺的单体成分得到的聚酰亚胺,

[0027] 将能够得到聚酰亚胺层 (b) 的聚酰亚胺前体溶液 (b) 在支持体上流延·干燥,制

造自支持性膜，

[0028] 在该能够得到聚酰亚胺层 (b) 的自支持性膜上涂布能够得到聚酰亚胺层 (a) 并且含有表面处理剂的聚酰亚胺前体溶液 (a)，

[0029] 然后，将涂布了聚酰亚胺前体溶液 (a) 的自支持性膜，以得到在 MD 方向和 TD 方向具有不同线膨胀系数的膜的方式，在至少 1 个方向上拉伸、加热。

[0030] 本发明第三方面涉及一种金属层叠聚酰亚胺膜，其特征在于，使用上述本发明第一方式的敷金属用的聚酰亚胺膜或采用上述本发明第二方面的敷金属用的聚酰亚胺膜的制造方法得到的敷金属用的聚酰亚胺膜，在聚酰亚胺膜的聚酰亚胺层 (a) 的表面采用敷金属法层叠金属层。

[0031] 本发明第四涉及金属镀层层叠聚酰亚胺膜，其特征在于，使用上述本发明第三方面的金属层叠聚酰亚胺膜，在该金属层叠聚酰亚胺膜的金属层采用金属镀敷法设置了金属镀层。

[0032] 以下示出本发明第一方面的敷金属用的聚酰亚胺膜或本发明第二方面的敷金属用的聚酰亚胺膜的制造方法的优选方案。这些方案可任意地多个组合。

[0033] 1) 聚酰亚胺层 (a) 是由二胺成分 100 摩尔%中包含 30 ~ 100 摩尔%的选自苯二胺和二氨基二苯醚中的至少 1 种二胺的单体成分得到的聚酰亚胺。

[0034] 2) 选自苯二胺和二氨基二苯醚中的二胺是选自对苯二胺和 4,4'-二氨基二苯醚中的至少 1 种二胺。

[0035] 3) 聚酰亚胺膜的 MD 方向的线膨胀系数 ( $L_{MD}$ ) 和 TD 方向的线膨胀系数 ( $L_{TD}$ ) 为  $|(L_{MD}-L_{TD})| > 5\text{ppm}$  的关系。

[0036] 4) 聚酰亚胺层 (a) 的厚度为  $0.05 \sim 2 \mu\text{m}$ 。

[0037] 5) 表面处理剂为氨基硅烷系、环氧硅烷系或钛酸酯系的表面处理剂。

[0038] 发明的效果

[0039] 本发明的敷金属用聚酰亚胺膜是能够采用敷金属法在全部方向上设置密合性优异的金属层的具有各向异性的线膨胀系数的聚酰亚胺膜。

[0040] 根据本发明，能够得到、制造能够采用敷金属法在全部方向上设置密合性优异的金属层的具有各向异性的线膨胀系数的聚酰亚胺膜。

## 具体实施方式

[0041] 本发明的敷金属用聚酰亚胺膜，是在作为基体的聚酰亚胺层 (b) 的单面或两层叠包含表面处理剂的聚酰亚胺层 (a) 而得到的、具有各向异性的线膨胀系数的聚酰亚胺膜，如果在该聚酰亚胺膜的聚酰亚胺层 (a) 的表面采用敷金属法设置金属层，能够得到使聚酰亚胺与金属层之间的密合力的各向异性减轻、在全部方向上密合性优异的金属层叠聚酰亚胺膜。

[0042] 所谓包含表面处理剂的聚酰亚胺层 (a)，可以是在聚酰亚胺层 (a) 全体包含表面处理剂的聚酰亚胺层，也可以是在聚酰亚胺层 (a) 的不与聚酰亚胺层 (b) 相接的表面包含表面处理剂的聚酰亚胺层。

[0043] 本发明的敷金属用聚酰亚胺膜，如上所述，在聚酰亚胺层 (b) 的单面或两面设置了包含表面处理剂的聚酰亚胺层 (a)。该聚酰亚胺层 (a) 优选是在包含表面处理剂的状态

下在最高加热温度 350℃～600℃条件下热处理而得到的,特别优选是将含有表面处理剂的聚酰亚胺前体溶液 (a) 涂布或共挤出而形成的聚酰亚胺前体溶液层 (a) 在最高加热温度 350℃～600℃条件下热处理而得到的。此外,优选将聚酰亚胺层 (b) 与聚酰亚胺层 (a) 直接层叠。

[0044] 本发明的敷金属用聚酰亚胺膜,可通过以在膜的面方向上具有不同的线膨胀系数,例如在膜的面方向上具有不同的线膨胀系数的方式,在至少 1 个方向上进行拉伸,在至少 1 个方向上进行收缩,或者进行拉伸和收缩等而得到。本发明的敷金属用聚酰亚胺膜中,将膜拉伸或收缩的方向可以是任何面方向,但在操作性、生产率方面考虑,优选 TD 方向或 MD 方向。

[0045] 本发明的敷金属用聚酰亚胺膜的 MD 方向的线膨胀系数 ( $L_{MD}$ ) 和 TD 方向的线膨胀系数 ( $L_{TD}$ ) 优选为  $|(L_{MD}-L_{TD})| > 5\text{ppm}$ ,更优选为  $|(L_{MD}-L_{TD})| > 6\text{ppm}$ ,进一步优选为  $|(L_{MD}-L_{TD})| > 7\text{ppm}$ ,特别优选为  $|(L_{MD}-L_{TD})| > 8\text{ppm}$ 。

[0046] 特别是用于在 MD 方向主要形成金属布线的 IC 基板等的情况下,本发明的敷金属用聚酰亚胺膜的 MD 方向的线膨胀系数 ( $L_{MD}$ ) 和 TD 方向的线膨胀系数 ( $L_{TD}$ ) 优选为  $(L_{MD}-L_{TD}) > 5\text{ppm}$ ,更优选为  $(L_{MD}-L_{TD}) > 6\text{ppm}$ ,进一步优选为  $(L_{MD}-L_{TD}) > 7\text{ppm}$ ,特别优选为  $(L_{MD}-L_{TD}) > 8\text{ppm}$ 。

[0047] 其中,MD 方向是流延方向(流延方向、或卷取方向、或长度方向),TD 方向为宽度方向。

[0048] 本发明的敷金属用聚酰亚胺膜,只要具有能够用于布线基板等的强度和弹性即可,优选根据需要耐弯曲性也优异。

[0049] 本发明的敷金属用聚酰亚胺膜,优选至少 1 个方向的线膨胀系数(50～200℃)、较好的是 MD 方向或 TD 方向的线膨胀系数、更好的是 MD 方向的线膨胀系数为  $1 \times 10^{-6} \sim 30 \times 10^{-6} \text{cm/cm/}^\circ\text{C}$ ,更优选为  $5 \times 10^{-6} \sim 25 \times 10^{-6} \text{cm/cm/}^\circ\text{C}$ ,特别优选为  $10 \times 10^{-6} \sim 20 \times 10^{-6} \text{cm/cm/}^\circ\text{C}$ 。

[0050] 作为本发明的敷金属用聚酰亚胺膜的制造方法的实例,可以列举:

[0051] 1) 包括将能够得到聚酰亚胺层 (b) 的聚酰亚胺前体溶液 (b) 在支持体上流延干燥而得到自支持性膜,在得到的自支持性膜上涂布能够得到聚酰亚胺层 (a) 的含有表面处理剂的聚酰亚胺溶液 (a) 或含有表面处理剂的聚酰亚胺前体溶液 (a) 的第一工序,将涂布膜在至少 1 个方向上拉伸,在最高加热温度 350℃～600℃条件下热处理的第二工序的方法;

[0052] 2) 包括将能够得到聚酰亚胺层 (b) 的聚酰亚胺溶液 (b) 或聚酰亚胺前体溶液 (b) 以及能够得到聚酰亚胺层 (a) 的含有表面处理剂的聚酰亚胺溶液 (a) 或含有表面处理剂的聚酰亚胺前体溶液 (a) 使用模头等通过共挤出在支持体上流延干燥而得到自支持性膜的第一工序,将自支持性膜在至少 1 个方向上拉伸,在最高加热温度 350℃～600℃条件下热处理的第二工序的方法;

[0053] 3) 包括将能够得到聚酰亚胺层 (b) 的聚酰亚胺前体溶液 (b) 在支持体上流延干燥而得到自支持性膜,在得到的自支持性膜上涂布不含有表面处理剂的聚酰亚胺溶液 (a) 或不含有表面处理剂的聚酰亚胺前体溶液 (a),根据需要干燥后(聚酰亚胺前体溶液 (a) 中的聚酰亚胺前体的一部分可酰亚胺化),进而在聚酰亚胺前体溶液 (a) 侧涂布含有表面处理剂的溶液,根据需要进行干燥的第一工序,将涂布膜在至少 1 个方向上拉伸,在最高加热温

度 350℃～600℃条件下热处理的第二工序的方法；或者

[0054] 4) 包括将能够得到聚酰亚胺层 (b) 的聚酰亚胺溶液 (b) 或聚酰亚胺前体溶液 (b) 以及不含有表面处理剂的聚酰亚胺溶液 (a) 或不含有表面处理剂的聚酰亚胺前体溶液 (a), 使用模头等通过共挤出在支持体上流延干燥而得到自支持性膜, 在得到的自支持性膜上涂布含有表面处理剂的溶液, 根据需要干燥的第一工序, 将涂布膜在至少 1 个方向上拉伸, 在最高加热温度 350℃～600℃条件下热处理的第二工序的方法等。

[0055] 特别地, 本发明中, 优选将在聚酰亚胺前体溶液 (b) 的自支持性膜的单面或两层叠含有表面处理剂的聚酰亚胺前体层 (a) 而得到的多层的自支持性膜加热、干燥, 进行酰亚胺化, 此时, 作为最高加热温度, 在 350℃～600℃、优选 450～590℃、更优选 490～580℃、进一步优选 500～580℃、特别优选 520～580℃条件下热处理。由此, 能够得到采用敷金属法在聚酰亚胺层 (a) 的表面层叠金属层所得的层叠体的剥离强度大于实用水平以上、膜整体具有充分的机械性质 (拉伸模量) 和热性质 (线膨胀系数) 的粘接性改良了的聚酰亚胺膜。

[0056] 第一工序中, 可在将自支持性膜拉伸后, 涂布含有表面处理剂的聚酰亚胺溶液 (a) 或含有表面处理剂的聚酰亚胺前体溶液 (a)。

[0057] 本发明中, 长条状的聚酰亚胺膜的情况下, 可将流延时与支持体相接的一侧卷取成外侧或内侧的任一侧, 由于工序变得简便, 因此优选将流延时与支持体相接的一侧卷取成外侧。

[0058] 以下示出本发明的敷金属用聚酰亚胺膜的使用了聚酰亚胺前体溶液 (b) 的详细制造例, 可以设置如下第一工序、第二工序、第三工序, 连续地进行聚酰亚胺膜的制造,

[0059] 第一工序, 具有使用设置了单层或多层的挤出形成用模头的制膜装置, 首先, 向上述模头供给 1 种或多种的聚酰亚胺前体的溶剂溶液, 从模头的排出口 (唇部) 以单层或多层的薄膜状体形式在支持体 (环形带、滚筒等) 上挤出, 形成聚酰亚胺前体的溶剂溶液的大致均一厚度的薄膜, 在流延炉的内部边使支持体 (环形带、滚筒等) 移动边加热到聚酰亚胺前体的酰亚胺化完全不进行的温度、优选 50～210℃、更优选 60～200℃并且能够将有机溶剂的一部分或大部分除去, 从而进行前干燥直至成为自支持性, 将得到的自支持性膜从支持体剥离, 在自支持性膜的单面或两面进行包含表面处理剂的聚酰亚胺前体或聚酰亚胺溶液的涂布、喷射等, 进而根据需要主要将涂布溶剂采用干燥、提取等手段除去的工序; 第二工序, 将自支持性膜在加热温度 80～300℃、优选 90～240℃条件下在 MD 方向或 TD 方向上开始拉伸, 根据需要在中间加热温度下加热, 进而在最终加热温度下加热而酰亚胺化; 第三工序, 进一步将长条状的聚酰亚胺卷取, 得到卷状的聚酰亚胺膜,

[0060] 为了获得优异的效果, 优选地, 第一工序中得到的、用于拉伸的自支持性膜的溶剂含量优选为 25～45 质量%, 更优选为 27～43 质量%, 进一步优选为 30～41 质量%, 特别优选为 31～40 质量% 的范围, 自支持性膜的酰亚胺化率优选为 5～40%, 更优选为 5.5～35%, 进一步优选为 6.0～30%, 进一步优选为 10～28%, 特别优选为 15～27% 的范围。

[0061] 需要说明的是, 上述的自支持性膜的溶剂含量 (加热减量), 是将测定对象的膜在 400℃条件下干燥 30 分钟, 由干燥前的重量 W1 和干燥后的重量 W2, 通过下式求出的值。

[0062] 加热减量 (质量%) =  $\{(W1-W2)/W1\} \times 100$



[0063] 此外,上述的自支持性膜的酰亚胺化率可利用 IR(ATR) 测定,利用膜和完全固化品的振动带峰面积之比,算出酰亚胺化率。作为振动带峰,利用酰亚胺羰基的对称伸缩振动带、苯环骨架伸缩振动带等。另外,关于酰亚胺化率测定,还有特开平 9-316199 号公报中记载的使用卡尔·费歇尔水分计的手法。

[0064] 第一工序中,干燥可在流延炉的内部加热到聚酰亚胺前体的酰亚胺化完全不进行的温度并且能够将有机溶剂的一部分或大部分除去的温度,进而可进行到能够从支持体将膜剥离。进而,在第二工序中,可在初期加热温度 80 ~ 240℃ 条件下在宽度方向上开始拉伸,优选初期加热温度 80 ~ 300℃ 条件下宽度方向的拉伸完成的方式适当选择加热温度、加热时间和拉伸条件,例如可在初期加热温度 80 ~ 300℃ 条件下加热拉伸 2 ~ 60 分钟左右。

[0065] 第一工序中,作为流延聚酰亚胺溶液、聚酰亚胺前体溶液的支持体,可使用公知的材料的支持体,优选表面为不锈钢材料等的金属材料、或者聚对苯二甲酸乙二醇酯等树脂材料制成的支持体,可以列举不锈钢带、不锈钢的辊、聚对苯二甲酸乙二醇酯的带等

[0066] 支持体的表面优选能够均匀地形成溶液的薄膜。

[0067] 支持体的表面可以平滑,也可以在表面形成了沟槽、压花,特别优选为平滑。

[0068] 为了获得优异的效果,优选地,从支持体剥离的自支持性膜或者第二工序的初期加热温度下的宽度方向的拉伸中使用的自支持性膜的溶剂含量,优选为 25 ~ 45 质量%,更优选为 27 ~ 43 质量%,进一步优选为 30 ~ 41 质量%,特别优选为 31 ~ 40 质量%的范围。

[0069] 第一工序中,将含有表面处理剂的聚酰亚胺前体溶液 (a) 涂布于自支持性膜的情况下,可在从支持体剥离的自支持性膜上涂布,也可涂布于从支持体剥离前的支持体上的自支持性膜。

[0070] 自支持性膜优选具有能够将含有表面处理剂的产生聚酰亚胺 (a) 的聚酰亚胺前体溶液 (a) 在自支持性膜的表面大致均质、或更均质地涂布的表面 (单面或两面)。

[0071] 优选在自支持性膜的单面或两面将含有表面处理剂的聚酰亚胺前体溶液 (a) 均一地涂布。

[0072] 作为在自支持性膜的单面或两面涂布含有表面处理剂的形成聚酰亚胺 (a) 的聚酰亚胺前体溶液 (a) 或聚酰亚胺溶液 (a) 的方法,可使用公知的方法,可以列举例如凹版辊涂布法、旋涂法、丝网法、浸涂法、喷涂法、棒涂法、刮板涂布法、辊涂法、刮刀涂布法、模压涂布法等公知的涂布方法。

[0073] 第二工序中,优选自支持性膜的初期加热温度之间、最终加热温度之间、初期加热温度之间和最终加热温度之间等加热处理的全部或部分中,使用针式拉幅机、布铗式拉幅机、卡盘式拉幅机等,将自支持性膜的宽度方向的两端部固定而进行加热处理或者加热处理和拉伸。

[0074] 特别优选地,第二工序中,在自支持性膜的从初期加热温度到最终加热温度的全部的加热处理中,将自支持性膜的宽度方向的两端部固定进行加热处理。

[0075] 本发明的敷金属用的聚酰亚胺膜,为了获得目标线膨胀系数、目标特性,可使用公知的方法进行拉伸,拉伸倍率可从例如 0.7 ~ 1.9 倍、优选 0.8 ~ 1.7 倍、更优选 0.9 ~ 1.5 倍、进一步优选 1.01 ~ 1.12 倍的范围中选择。

[0076] 特别地,涂布的自支持性膜、共挤出的自支持性膜的拉伸的拉伸倍率,可以列举优

选 1.01 ~ 1.12 倍的范围、更优选 1.04 ~ 1.11 倍的范围、进一步优选 1.05 ~ 1.10 倍的范围、进一步优选 1.06 ~ 1.10 倍的范围、特别优选 1.07 ~ 1.09 倍的范围。

[0077] 拉伸的一例,可将膜的两端部把持于拉幅机等,使一端或两端缩小或扩张,或者在连续制法中采用辊的速度控制、辊间的张力控制等进行。

[0078] 对于第一工序的流延炉中的加热、第二工序的初期加热温度下的加热、中间加热温度下的加热和最终加热温度下的加热,可在温度不同的多个单元(区域)中加热,可使用具有多个温度不同的加热单元的流延炉、加热炉等加热装置等。

[0079] 第二工序的从初期加热温度到最终加热温度的加热,优选使用具有温度不同的多个单元(区域)的 1 台加热炉等加热装置进行。

[0080] 第二工序中,自支持性膜在 MD 方向或 TD 方向上的拉伸速度,可适当选择能够得到目标线膨胀系数等特性的条件,优选在优选 1% / 分 ~ 20% / 分、更优选 2% / 分 ~ 10% / 分的条件下进行拉伸。

[0081] 作为自支持性膜的拉伸的模式,可以列举将自支持性膜一次性地从拉伸倍率 1 拉伸到规定的拉伸倍率的方法、逐次地拉伸的方法、每次少量地以非恒定的倍率拉伸的方法、每次少量地以恒定的倍率拉伸的方法、或者将它们多个组合的方法等,特别优选每次少量地以恒定的倍率拉伸的方法。

[0082] 第二工序的自支持性膜的拉伸的加热时间,可根据使用的装置等适当选择,优选为 1 分钟 ~ 60 分钟。

[0083] 第二工序的自支持性膜的拉伸,由于拉伸能够无阻碍地容易地进行,特别地对于 TD 方向的拉伸,能够避免起因于酰亚胺化进行和溶剂的挥发引起的膜固化的把持部的断裂等问题,因此优选在上述温度范围(80 ~ 240°C)下开始。

[0084] 进而,根据需要,可在开始拉伸的加热温度和最终加热温度之间进行中间加热温度下的加热,作为中间加热温度下的加热,可在超过初期加热温度的温度且低于最终加热温度的温度下加热 1 分钟 ~ 60 分钟,而且作为最终加热温度,希望在 350°C ~ 600°C、优选 450 ~ 590°C、更优选 490 ~ 580°C、进一步优选 500 ~ 580°C、特别优选 520 ~ 580°C 的范围内加热 1 分钟 ~ 30 分钟。

[0085] 上述的加热处理可使用热风炉、红外线加热炉等公知的各种加热装置进行。

[0086] 膜的初期加热温度、中间加热温度和 / 或最终加热温度等的加热处理,优选在氮、氩等惰性气体、空气等加热气体气氛下进行。

[0087] 根据需要,可代替聚酰亚胺前体溶液(b)而使用聚酰亚胺溶液(b),也可代替聚酰亚胺前体溶液(a)而使用聚酰亚胺溶液(a)。

[0088] 作为本发明的敷金属用的聚酰亚胺膜,由于能作为印刷布线板、柔性印刷基板、TAB 带等电子部件的原料使用,优选在 350°C ~ 600°C、优选 450 ~ 590°C、更优选 490 ~ 580°C、进一步优选 500 ~ 580°C、特别优选 520 ~ 580°C 条件下热处理而得到的聚酰亚胺膜。

[0089] 本发明的敷金属用聚酰亚胺膜的聚酰亚胺层(a)包含表面处理剂。聚酰亚胺层(a)包含表面处理剂,从而能够在聚酰亚胺膜的表面直接地采用敷金属法设置密合性优异的金属层。

[0090] “聚酰亚胺层(a)包含表面处理剂”,可以是包含表面处理剂原样的状态的情形,还

可以在聚酰亚胺或聚酰亚胺前体或它们的有机溶剂溶液中,受到例如 350℃~600℃、优选 450~590℃、更优选 490~580℃、进一步优选 500~580℃、特别优选 520~580℃的加热引起的热变化,引起了氧化等化学变化等变化的状态下包含的情形。

[0091] 本发明的敷金属用聚酰亚胺膜的厚度,可根据目的适当选择,并无特别限定,厚度可以为约 5~105 μm。

[0092] 对于本发明的敷金属用聚酰亚胺膜,作为基体的聚酰亚胺层 (b) 和作为表面层的聚酰亚胺层 (a) 的厚度,可根据使用的目的适当选择。

[0093] 聚酰亚胺层 (b) 的厚度,优选为 5~100 μm,更优选为 8~80 μm,更优选为 10~80 μm,特别优选 20~40 μm 的范围。

[0094] 聚酰亚胺层 (a) 的单面的厚度,只要是膜表面的密合性无各向异性或者各向异性小的厚度即可,优选为 0.05~2 μm,更优选为 0.06~1.5 μm,进一步优选为 0.07~1 μm,特别优选为 0.1~0.8 μm 的范围。特别地,聚酰亚胺层 (a) 的厚度,通过优选为 0.05~1 μm、更优选为 0.06~0.8 μm、进一步优选为 0.07~0.5 μm、特别优选为 0.08~0.2 μm 的范围,得到的金属层叠聚酰亚胺膜、金属镀层层叠聚酰亚胺膜的 90° 剥离强度不下降,能获得即使在金-金连接、金-锡连接等的高温下进行芯片安装,也难以产生金属布线埋入聚酰亚胺层这样的不利情况的聚酰亚胺膜。

[0095] 聚酰亚胺层 (b) 的聚酰亚胺 (b),是由包含 3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐的酸成分和包含对苯二胺的二胺成分而得到的聚酰亚胺,优选地,是由在酸成分 100 摩尔%中包含 50~100 摩尔%、进而 70~100 摩尔%、特别地 85~100 摩尔%的 3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐的酸成分和在二胺成分 100 摩尔%中包含 50~100 摩尔%、进而 70~100 摩尔%、特别地 85~100 摩尔%的对苯二胺的二胺成分得到的聚酰亚胺,其可作为例如印刷布线板、柔性印刷基板、TAB 带、COF 带等的基材使用。

[0096] 聚酰亚胺 (b),在不损害本发明的特性的范围内,可含有

[0097] 包含至少 1 种选自 2,3,3',4'-联苯四甲酸二酐、均苯四甲酸二酐、3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸二酐、3,3',4,4'-二苯醚四甲酸二酐和 1,4-氢醌二苯甲酸酯-3,3',4,4'-四甲酸二酐中的成分的酸成分和

[0098] 包含至少 1 种选自间-苯二胺、4,4'-二氨基二苯醚、3,4'-二氨基二苯醚、3,3'-二氨基二苯醚、邻-联甲苯胺、间-联甲苯胺和 4,4'-二氨基-苯甲酰苯胺等苯核为 1~2 个的二胺 (2 个苯核间不含亚乙基链等 C2 以上的烷基链) 中的成分的二胺成分。

[0099] 作为构成聚酰亚胺 (b) 的酸成分和二胺成分的优选的组合,除了 3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐和对苯二胺以外,为包含选自 2,3,3',4'-联苯四甲酸二酐、均苯四甲酸二酐、4,4'-二氨基二苯醚和 3,4'-二氨基二苯醚中的成分的聚酰亚胺,其适合作为印刷布线板、柔性印刷基板、TAB 带等电子部件的原料使用,在宽温度范围内具有优异的机械特性,具有长期耐热性,耐水解性优异,热分解开始温度高,加热收缩率和线膨胀系数小,阻燃性优异,因此优选。

[0100] 聚酰亚胺层 (a) 的聚酰亚胺 (a),是由包含酸成分和选自苯二胺和二氨基二苯醚中的至少 1 种二胺的二胺成分得到的聚酰亚胺,优选地,是包含酸成分和在二胺成分 100 摩尔%中包含 30~100 摩尔%、进而 50~100 摩尔%、进而 70~100 摩尔%、特别地 85~100 摩尔%的选自苯二胺和二氨基二苯醚中的至少 1 种二胺的二胺成分而得到的聚酰亚

胺。通过使用这样的聚酰亚胺,得到的敷金属用的聚酰亚胺膜的耐热性优异,具有优异的机械特性,因此优选。

[0101] 本发明中,聚酰亚胺(a)可使用不是日本特开 2005-272520 号公报的专利权利要求中记载的“耐热性、非结晶性的聚酰亚胺”的聚酰亚胺,还可使用不是日本特开 2003-251773 号公报的专利权利要求中记载的“热塑性聚酰亚胺”的聚酰亚胺,还可使用不是日本特开 2005-272520 号公报的专利权利要求中记载的“耐热性、非结晶性的聚酰亚胺”和不是日本特开 2003-251773 号公报的专利权利要求中记载的“热塑性聚酰亚胺”的聚酰亚胺。

[0102] 聚酰亚胺(a)的二胺成分中,作为苯二胺,可以列举对苯二胺和间-苯二胺,作为二氨基二苯醚,可以列举 4,4'-二氨基二苯醚、3,4'-二氨基二苯醚、3,3'-二氨基二苯醚。

[0103] 特别地,作为聚酰亚胺(a)的二胺成分,优选使用对苯二胺、4,4'-二氨基二苯醚和 3,4'-二氨基二苯醚。

[0104] 作为聚酰亚胺(a)的酸成分,优选使用选自 3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐、均苯四甲酸二酐和 1,4-氢醌二苯甲酸酯-3,3',4,4'-四甲酸二酐中的至少 1 种成分。

[0105] 聚酰亚胺(a),在不损害本发明的特性的范围内,优选是由

[0106] 1) 包含至少 1 种选自 3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐、均苯四甲酸二酐和 1,4-氢醌二苯甲酸酯-3,3',4,4'-四甲酸二酐中的成分的酸成分和

[0107] 2) 除了苯二胺和二氨基二苯醚以外,还包含至少 1 种选自邻-联甲苯胺、间-联甲苯胺和 4,4'-二氨基苯甲酰苯胺等苯核为 1~2 个的二胺(2 个苯核间不含亚乙基链等 C2 以上的烷基链)中的成分的二胺成分

[0108] 得到的聚酰亚胺。通过使聚酰亚胺(a)成为这样的聚酰亚胺,能够得到埋入性小的聚酰亚胺膜。

[0109] 作为构成聚酰亚胺(a)的酸成分和二胺成分的优选的组合,可以列举选自 3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐和均苯四甲酸二酐中的至少 1 种酸成分和选自对苯二胺、4,4'-二氨基二苯醚和 3,4'-二氨基二苯醚中的至少 1 种二胺成分的组合。

[0110] 聚酰亚胺(b)和聚酰亚胺(a)可以是相同的酸成分和二胺成分的组合,也可以是不同的组合。

[0111] 聚酰亚胺(b)和聚酰亚胺(a),使用具有玻璃化转变温度为优选 250℃以上、更优选 270℃以上、进一步优选 300℃以上、进一步优选 320℃以上、特别优选 330℃以上或者在优选小于 250℃、更优选小于 270℃、进一步优选小于 300℃、进一步优选小于 320℃、特别优选小于 330℃的温度下玻璃化转变温度无法观测的耐热性的聚酰亚胺,这样能够得到即使在金-金连接、金-锡连接等的高温下进行芯片安装,也难以产生金属布线埋入聚酰亚胺层中这样的不利情况的聚酰亚胺膜,因此优选。

[0112] 本发明中,除了热酰亚胺化以外,能够采用化学酰亚胺化或者将热酰亚胺化和化学酰亚胺化并用的方法制造聚酰亚胺膜。

[0113] 为了得到对拉伸的效果优异的上述范围的溶剂含有率和/或上述范围的酰亚胺化率的自支持性膜,优选采用热酰亚胺化进行。

[0114] 聚酰亚胺前体的合成,可采用公知的方法进行,例如,在有机溶剂中将大致等摩尔的芳香族四羧酸二酐等酸成分和二胺成分无规聚合或嵌段聚合而实现。此外,可以预先合

成任一方的成分过量的 2 种以上的聚酰亚胺前体,将各聚酰亚胺前体溶液合并后在反应条件下混合。这样得到的聚酰亚胺前体溶液可原样或者根据需要将溶剂除去或加入而用于自支持性膜的制造。

[0115] 特别地,作为聚酰亚胺前体溶液 (b),只要能够流延到支持体上,能够形成能够将自支持性膜从支持体剥离,然后能够在至少一方向上拉伸的自支持性膜,则聚合物的种类、聚合度、浓度等、在溶液中根据需要配合的的各种的添加剂的种类、浓度等、溶液的粘度等可适当选择而使用。

[0116] 聚酰亚胺溶液的制造可采用公知的方法进行。

[0117] 作为用于制造聚酰亚胺前体溶液或聚酰亚胺溶液的有机极性溶剂,可使用公知的聚合溶剂,可以列举例如 N-甲基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二乙基乙酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二乙基甲酰胺、六甲基磷酰胺等酰胺类、二甲基亚砷、二乙基亚砷等亚砷类、二甲基砷、二乙基砷等砷类,这些溶剂可单独使用,也可以混合使用。

[0118] 在聚酰亚胺前体溶液中,根据需要可加入酰亚胺化催化剂、有机含磷化合物、无机微粒、有机微粒等微粒、脱水剂等。

[0119] 聚酰亚胺溶液中,根据需要可加入有机含磷化合物、无机微粒、有机微粒等微粒等。

[0120] 作为基材使用的聚酰亚胺溶液 (b) 和聚酰亚胺前体溶液 (b) 中,有机极性溶剂中的全部单体的浓度优选为 5 ~ 40 质量%,更优选为 6 ~ 35 质量%,特别优选为 10 ~ 30 质量%,用于表层的聚酰亚胺前体溶液 (a) 和聚酰亚胺溶液 (a) 中,在有机极性溶剂中的全部单体的浓度优选为 1 ~ 15 质量%,特别优选为 2 ~ 8 质量%。

[0121] 聚酰亚胺溶液 (a) 和聚酰亚胺前体溶液 (a),可预先准备单体浓度高的聚合物溶液,将该聚合物溶液用溶剂稀释而使用。

[0122] 作为聚酰亚胺前体的制造例的一例,上述的芳香族四羧酸二酐等酸成分和芳香族二胺成分的聚合反应,例如,将它们以基本上等摩尔或者任一方的成分(酸成分或二胺成分)稍微过量地混合,在反应温度 100℃ 以下、优选 0 ~ 80℃、更优选 10 ~ 50℃ 条件下反应约 0.2 ~ 60 小时而实施,能够得到聚酰胺酸(聚酰亚胺前体)溶液。

[0123] 实施聚酰亚胺 (b) 和聚酰亚胺前体 (b) 的聚合反应时,溶液粘度可根据使用的目的(流延、挤出等)、制造的目的适当选择,优选在 30℃ 条件下测定的旋转粘度为约 100 ~ 10000 泊、优选 400 ~ 5000 泊、更优选 1000 ~ 3000 泊的溶液。因此,上述的聚合反应希望实施到所使用的溶液粘度程度。

[0124] 实施聚酰亚胺 (a) 和聚酰亚胺前体 (a) 的聚合反应时,溶液粘度可根据使用的目的(流延、挤出等)、制造的目的适当选择,优选 30℃ 条件下测定的旋转粘度为约 0.1 ~ 5000 泊、特别优选 0.5 ~ 2000 泊、更优选 1 ~ 2000 泊程度的溶液。因此,上述的聚合反应希望实施到所使用的溶液粘度程度。

[0125] 聚酰亚胺层 (a) 中,聚酰亚胺 (a)、聚酰亚胺溶液 (a) 或聚酰亚胺前体溶液 (a) 中含有的表面处理剂的配合量,可根据使用的聚酰亚胺层 (b) 的种类适当选择,相对于聚酰亚胺溶液 (a) 或聚酰亚胺前体溶液 (a) 100 质量%,优选为 1 ~ 10 质量%的范围,更优选为 1.5 ~ 8 质量%,特别优选为 3 ~ 6 质量%。

[0126] 表面处理剂可与聚酰亚胺溶液 (a) 或聚酰亚胺前体溶液 (a) 混合使用。

[0127] 作为表面处理剂,可以列举硅烷偶联剂、硼烷偶联剂、铝系偶联剂、铝系螯合剂、钛酸酯系偶联剂、铁偶联剂、铜偶联剂等各种偶联剂、螯合剂等。

[0128] 作为硅烷系偶联剂,可例示  $\gamma$ -环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷、 $\gamma$ -环氧丙氧丙基二乙氧基硅烷、 $\beta$ -(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷等环氧硅烷系、乙烯基三氯硅烷、乙烯基三(β-甲氧基乙氧基)硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷等乙烯基硅烷系、 $\gamma$ -甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷等丙烯酰基硅烷系、N-β-(氨基乙基)- $\gamma$ -氨基丙基三甲氧基硅烷、N-β-(氨基乙基)- $\gamma$ -氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、 $\gamma$ -氨基丙基三乙氧基硅烷、N-苄基- $\gamma$ -氨基丙基三甲氧基硅烷等氨基硅烷系、 $\gamma$ -巯丙基三甲氧基硅烷、 $\gamma$ -氯丙基三甲氧基硅烷等。此外,作为钛酸酯系偶联剂,可以列举异丙基三异硬脂酰基钛酸酯、异丙基十三烷基苯磺酰基钛酸酯、异丙基三(二辛基焦磷酸酯)钛酸酯、四异丙基双(二辛基亚磷酸酯)钛酸酯、四(2,2-二烯丙氧基甲基-1-丁基)双(二-十三烷基)亚磷酸酯钛酸酯、双(二辛基焦磷酸酯)羟基乙酸酯钛酸酯、双(二辛基焦磷酸酯)亚乙基钛酸酯、异丙基三辛酰基钛酸酯、异丙基三枯基苯基钛酸酯等。

[0129] 作为偶联剂,硅烷系偶联剂、特别是  $\gamma$ -氨基丙基-三乙氧基硅烷、N-β-(氨基乙基)- $\gamma$ -氨基丙基-三乙氧基硅烷、N-(氨基羰基)- $\gamma$ -氨基丙基三乙氧基硅烷、N-[β-(苯基氨基)-乙基]- $\gamma$ -氨基丙基三乙氧基硅烷、N-苄基- $\gamma$ -氨基丙基三乙氧基硅烷、N-苄基- $\gamma$ -氨基丙基三甲氧基硅烷等氨基硅烷偶联剂适合,其中特别优选 N-苄基- $\gamma$ -氨基丙基三甲氧基硅烷。

[0130] 作为酰亚胺化催化剂,可以列举取代或未取代的含氮杂环化合物、该含氮杂环化合物的 N-氧化物化合物、取代或未取代的氨基酸化合物、具有羟基的芳香族烃化合物或芳香族杂环状化合物,特别地,可优选使用 1,2-二甲基咪唑、N-甲基咪唑、N-苄基-2-甲基咪唑、2-甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、5-甲基苯并咪唑等低级烷基咪唑、N-苄基-2-甲基咪唑等苯并咪唑、异喹啉、3,5-二甲基吡啶、3,4-二甲基吡啶、2,5-二甲基吡啶、2,4-二甲基吡啶、4-正丙基吡啶等取代吡啶等。酰亚胺化催化剂的使用量,相对于聚酰胺酸的酰胺酸单元,优选为 0.01 ~ 2 倍当量,特别优选为 0.02 ~ 1 倍当量程度。通过使用酰亚胺化催化剂,有时得到的聚酰亚胺膜的物性,特别是伸长、抗端裂性改善。

[0131] 作为有机含磷化合物,可以列举例如磷酸单己酯、磷酸单辛酯、磷酸单月桂酯、磷酸单肉豆蔻酯、磷酸单鲸蜡酯、磷酸单硬脂酯、三甘醇单十三烷基醚的单磷酸酯、四甘醇单月桂醚的单磷酸酯、二甘醇单硬脂醚的单磷酸酯、磷酸二己酯、磷酸二辛酯、磷酸二辛酯、磷酸二月桂酯、磷酸二肉豆蔻酯、磷酸二鲸蜡酯、磷酸二硬脂酯、四甘醇单新戊醚的二磷酸酯、三甘醇单十三烷基醚的二磷酸酯、四甘醇单月桂醚的二磷酸酯、二甘醇单硬脂醚的二磷酸酯等磷酸酯,这些磷酸酯的胺盐。作为胺,可以列举氨、单甲胺、单乙胺、单丙胺、单丁胺、二甲胺、二乙胺、二丙胺、二丁胺、三甲胺、三乙胺、三丙胺、三丁胺、一乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺等。

[0132] 作为微粒,可以列举有机微粒和无机微粒等。

[0133] 作为有机微粒,可以列举在聚酰亚胺溶液、聚酰亚胺前体溶液中不溶解的有机物的微粒,可以列举聚酰亚胺微粒、芳族聚酰胺微粒等高分子化合物的微粒、环氧树脂等交联树脂的微粒等。

[0134] 作为无机微粒,可以列举微粒状的二氧化钛粉末、二氧化硅(二氧化硅)粉末、氧

化镁粉末、氧化铝（氧化铝）粉末、氧化锌粉末等无机氧化物粉末、微粒状的氮化硅粉末、氮化钛粉末等无机氮化物粉末、碳化硅粉末等无机碳化物粉末、以及微粒状的碳酸钙粉末、硫酸钙粉末、硫酸钡粉末等无机盐粉末。这些无机微粒可将二种以上组合使用。为了使这些无机微粒均一地分散，可采用其自身公知的手段。

[0135] 本发明的敷金属用聚酰亚胺膜，可原样地或者根据需要对聚酰亚胺层 (a) 或聚酰亚胺层 (b) 进行采用电晕放电处理、低温等离子体放电处理或者常压等离子体放电处理、化学蚀刻等的表面处理而使用。

[0136] 作为在聚酰亚胺膜上直接层叠金属层的方法，可以列举在聚酰亚胺膜上采用溅射、金属蒸镀等敷金属法设置金属层，进而在该金属层进行非电镀或电镀的方法。

[0137] 敷金属法是与金属镀敷、金属箔的层叠不同的设置金属层的方法，可使用真空蒸镀、溅射、离子镀、电子束等公知的方法。

[0138] 作为用于敷金属法的金属，可以使用铜、镍、铬、锰、铝、铁、钼、钴、钨、钒、钛、钽等金属、或者它们的合金、或者这些金属的氧化物、金属的碳化物等金属化合物等，但并不特别限定于这些材料。采用敷金属法形成的金属层的厚度可根据使用的目的适当选择，优选 1 ~ 500nm、更优选 5nm ~ 200nm 的范围适合实用，因此优选。采用敷金属法形成的金属层的层数可根据使用的目的适当选择，可以是 1 层、2 层、3 层以上的多层。

[0139] 特别是采用敷金属法在聚酰亚胺膜的聚酰亚胺层 (a) 上形成金属层的情况下，优选形成镍、铬、锰、铝、铁、钼、钴、钨、钒、钛、钽等金属、或者它们的合金、或者这些金属的氧化物、金属的碳化物等金属化合物等的金属层，进而在其上形成铜或铜合金层。

[0140] 采用敷金属法得到的金属层叠聚酰亚胺膜，可采用电镀或非电镀等公知的湿式镀敷法，在金属层的表面设置铜、锡等金属镀层。铜镀层等金属镀层的膜厚，1  $\mu$ m ~ 40  $\mu$ m 的范围适合实用，因此优选。

[0141] 本发明的敷金属用聚酰亚胺膜、聚酰亚胺膜金属层叠体和布线基材，可适合作为 FPC、TAB、COF 或金属布线基材等的绝缘基板材料、金属布线、IC 芯片等芯片构件等的覆盖基材、液晶显示器、有机电致发光显示器、电子纸、太阳能电池等的基底基材使用。

[0142] 本发明的聚酰亚胺金属层叠体，可将膜的单面或两面的金属层的一部分采用蚀刻等公知的方法除去，制造在膜上部形成了金属布线的布线构件。

[0143] 对于布线构件，金属布线的大部分或与 IC 芯片的连接部或其附近在与拉伸方向正交的方向上形成，对于热膨胀的精度改善，因此优选。

[0144] 布线构件，可搭载或连接至少 1 个以上的 IC 芯片等芯片构件而使用。

[0145] 布线构件，可将其他覆盖布线的构件层叠而使用。

[0146] 作为 IC 芯片等芯片构件，可以列举公知的芯片构件，可以列举硅芯片等半导体芯片，可以列举液晶显示驱动用、系统用、存储器用等的各种功能的半导体芯片。

[0147] 本发明的敷金属用聚酰亚胺膜、聚酰亚胺膜金属层叠体和布线基材，除了芯片构件以外，可以搭载电阻器、电容器等。

[0148] 使用采用本发明的制造方法制造的宽度方向的线膨胀系数比长度方向的线膨胀系数小的聚酰亚胺膜制造的聚酰亚胺金属层叠体，优选用于至少长度方向上具有金属布线的布线构件。

[0149] 采用本发明的制造方法制造的宽度方向的线膨胀系数比长度方向的线膨胀系数

小的聚酰亚胺膜,可通过采用敷金属法形成金属层,将该金属层的一部分除去,主要在长度方向上形成金属布线而制造布线构件,用于与 IC 芯片、玻璃基板的连接用的情况下特别优异。

[0150] 实施例

[0151] 以下通过实施例对本发明进一步详细地说明,但本发明并不限于这些实施例。

[0152] 自支持性膜和聚酰亚胺膜的物性的评价按照以下的方法进行。

[0153] 1) 自支持性膜的溶剂含量测定法:用烘箱将自支持性膜在 400℃ 条件下加热 30 分钟。将原始的重量记为 W1,将加热后的重量记为 W2,按照下述式 (1) 算出溶剂含量。

[0154] [数 1]

[0155] 溶剂含量 (%) =  $(W1 - W2) / W1 \times 100$  (1)

[0156] 2) 自支持性膜的酰亚胺化率测定方法:使用 Jasco 社制 FT/IR-4100,使用 ZnSe,测定 IR-ATR,将  $1560.13\text{cm}^{-1} \sim 1432.85\text{cm}^{-1}$  的峰面积记为 X1,将  $1798.30\text{cm}^{-1} \sim 1747.19\text{cm}^{-1}$  的峰面积记为 X2。使用自支持性膜的面积比 (X1/X2) 和完全进行了酰亚胺化的膜的面积比 (X1/X2),按照下述式 (2),算出自支持性膜的酰亚胺化率。测定中,对膜的两面进行测定,将两面的平均值作为酰亚胺化率。(峰面积使用设备中安装的软件求出。)

[0157] 酰亚胺化完全进行了的膜是在 480℃ 条件下加热了 5 分钟的膜。此外,膜是将流延的支持体侧作为 A 面,将气体侧作为 B 面。

[0158] [数 2]

[0159] 自支持性膜的酰亚胺化率 (%) =  $(a1/a2 + b1/b2) * 50$  (2)

[0160] 式 (2) 中,

[0161] 将  $1560.13\text{cm}^{-1} \sim 1432.85\text{cm}^{-1}$  的峰面积记为 X1,

[0162] 将  $1798.30\text{cm}^{-1} \sim 1747.19\text{cm}^{-1}$  的峰面积记为 X2,

[0163] 将自支持性膜的 A 面侧的面积比 (X1/X2) 记为 a1,

[0164] 将自支持性膜的 B 面侧的面积比 (X1/X2) 记为 b1,

[0165] 将酰亚胺化完全进行了的膜的 A 面侧的面积比 (X1/X2) 记为 a2,

[0166] 将酰亚胺化完全进行了的膜的 B 面侧的面积比 (X1/X2) 记为 b2。

[0167] 3) 线膨胀系数测定法(宽度方向的线膨胀系数):使用精工电子有限公司制 TMA/SS6100,测定以 20℃ / 分的速度升温时的 50℃ ~ 200℃ 的平均线膨胀系数。

[0168] 4) 剥离强度(90° 剥离强度):按照 JIS • C6471 的铜箔的剥离强度中记载的方法 A,在温度 23℃ 的空调的环境下,使用 2 ~ 10mm 宽的试样片进行了测定。

[0169] (参考例 1)

[0170] (基体的聚酰亚胺前体溶液的合成)

[0171] 将 3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐(s-BPDA) 和等摩尔量的对苯二胺(PPD) 在 N,N-二甲基乙酰胺中,在 30℃ 条件下聚合 3 小时,得到了 18 质量%浓度的聚酰胺酸溶液。在该聚酰胺酸溶液中,相对于聚酰胺酸 100 质量份,添加 0.1 质量份的磷酸单硬脂酯三乙醇胺盐,接下来,相对于聚酰胺酸 100 质量份,添加 0.5 质量份的二氧化硅填料(平均粒径 0.08 μ m、日产化学社制 ST-ZL),均匀地混合,得到了聚酰亚胺前体溶液(X)。

[0172] (参考例 2)

[0173] (表面涂布用的聚酰亚胺前体溶液的合成)



[0174] 将 3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐和等摩尔量的对苯二胺在 N,N-二甲基乙酰胺中,在 30℃ 条件下聚合 3 小时,得到了 3.0 质量%浓度的聚酰胺酸溶液。在该聚酰胺酸溶液中,进一步相对于聚酰胺酸 100 质量份添加 0.5 质量份的二氧化硅填料(平均粒径 0.08 μm、日产化学社制 ST-ZL)和以溶液浓度为 3 质量%的比例添加了 γ-苯基氨基丙基三甲氧基硅烷后,均匀地混合,得到了聚酰亚胺前体溶液(Y1)。

[0175] (参考例 3)

[0176] 将 3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐和等摩尔量的 4,4'-二氨基二苯醚(DADE)在 N,N-二甲基乙酰胺中,在 30℃ 条件下聚合 3 小时,得到了 3.0 质量%浓度的聚酰胺酸溶液。在该聚酰胺酸溶液中,进一步相对于聚酰胺酸 100 质量份添加 0.5 质量份的二氧化硅填料(平均粒径 0.08 μm、日产化学社制 ST-ZL)和以溶液浓度为 3 质量%的比例添加了 γ-苯基氨基丙基三甲氧基硅烷后,均匀地混合,得到了聚酰亚胺前体溶液(Y2)。

[0177] (参考例 4)

[0178] (表面涂布用的聚酰亚胺前体溶液的合成)

[0179] 将 3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐和等摩尔量的对苯二胺在 N,N-二甲基乙酰胺中,在 30℃ 条件下聚合 3 小时,得到了 3.0 质量%浓度的聚酰胺酸溶液。在该聚酰胺酸溶液中,进而相对于聚酰胺酸 100 质量份添加 0.5 质量份的二氧化硅填料(平均粒径 0.08 μm、日产化学社制 ST-ZL)后,均匀地混合,得到了聚酰亚胺前体溶液(Y3)。

[0180] (实施例 1)

[0181] (拉伸聚酰亚胺膜的制造)

[0182] 将作为基膜用胶浆得到的参考例 1 的聚酰亚胺前体溶液(X),以加热干燥后的膜厚为 35 μm 的方式,连续地流延到不锈钢基板(支持体)上,用 140℃ 的热风进行干燥,从支持体剥离而得到了自支持性膜。在该自支持性膜的与支持体相接的面,使用模涂布机涂布参考例 2 的聚酰亚胺前体溶液(Y1)以使干燥后的厚度为 0.5 μm,将涂布后的自支持性膜在加热炉中加热时,边在宽度方向上拉伸 7%边在加热炉中从 200℃ 缓缓地升温到 575℃,将溶剂除去,进行酰亚胺化而得到了拉伸聚酰亚胺膜。测定拉伸聚酰亚胺膜的线膨胀系数,将结果示于表 1。连续制造拉伸聚酰亚胺膜。

[0183] 自支持性膜含有溶剂 32 质量%,酰亚胺化率为 25%。

[0184] (采用敷金属法的金属层的形成)

[0185] 在拉伸聚酰亚胺膜的聚酰亚胺前体溶液的涂布侧,通过等离子体处理将聚酰亚胺膜的表面清洁后,作为金属层,采用溅射法将铬浓度为 15 重量%的镍铬合金层形成到 5nm 的膜厚。接着,采用溅射法将铜层形成到 300nm 的膜厚后,采用电解镀铜法形成铜镀层以使其达 20 μm 的厚度,得到了铜镀层层叠聚酰亚胺膜。测定铜镀层层叠聚酰亚胺膜的铜镀层和聚酰亚胺的密合强度(90° 剥离强度),将结果示于表 1。

[0186] (实施例 2)

[0187] 作为表面涂布用的聚酰亚胺前体溶液,使用参考例 3 的聚酰亚胺前体溶液(Y2)以外,与实施例 1 同样地,制造拉伸聚酰亚胺膜。测定拉伸聚酰亚胺膜的线膨胀系数,将结果示于表 1。

[0188] 使用得到的拉伸聚酰亚胺膜,与实施例 1 同样地,得到了在膜表面形成了铜镀层的铜镀层层叠聚酰亚胺膜。与实施例 1 同样地,测定铜镀层层叠聚酰亚胺膜的密合强度

(90° 剥离强度), 将结果示于表 1。

[0189] (比较例 1)

[0190] 将作为基膜用胶浆得到的参考例 1 的聚酰亚胺前体溶液 (X), 以加热干燥后的膜厚为 35  $\mu\text{m}$  的方式, 连续地流延到不锈钢基板 (支持体) 上, 用 140°C 的热风进行干燥, 从支持体剥离而得到了自支持性膜。在该自支持性膜的与支持体相接的面, 使用模压涂布机将不含聚酰亚胺前体的含 3 质量%的  $\gamma$ - 苯基氨基丙基三甲氧基硅烷的 N, N- 二甲基乙酰胺以 7g/m<sup>2</sup> 的量涂布干燥, 将涂布后的自支持性膜在加热炉中从 200°C 缓缓地升温到 575°C, 将溶剂除去, 进行酰亚胺化, 得到了未拉伸聚酰亚胺膜。测定未拉伸聚酰亚胺膜的线膨胀系数, 将结果示于表 1。连续地制造未拉伸聚酰亚胺膜。

[0191] 使用得到的未拉伸聚酰亚胺膜, 与实施例 1 同样地, 得到了在膜表面形成了铜镀层的铜镀层层叠聚酰亚胺膜。与实施例 1 同样地, 测定铜镀层层叠聚酰亚胺膜的密合强度 (90° 剥离强度), 将结果示于表 1。

[0192] (比较例 2)

[0193] 在实施例 1 的拉伸聚酰亚胺膜的制造中, 代替涂布参考例 2 的聚酰亚胺前体溶液 (Y1) 而涂布了 7g/m<sup>2</sup> 的量的不含聚酰亚胺前体的含 3 质量%的  $\gamma$ - 苯基氨基丙基三甲氧基硅烷的 N, N- 二甲基乙酰胺以外, 与实施例 1 同样地, 制造了拉伸聚酰亚胺膜。测定拉伸聚酰亚胺膜的线膨胀系数, 将结果示于表 1。

[0194] 使用得到的拉伸聚酰亚胺膜, 与实施例 1 同样地, 得到了在膜表面形成了铜镀层的铜镀层层叠聚酰亚胺膜。与实施例 1 同样地, 测定铜镀层层叠聚酰亚胺膜的密合强度 (90° 剥离强度), 将结果示于表 1。

[0195] (比较例 3)

[0196] 在实施例 1 的拉伸聚酰亚胺膜的制造中, 代替参考例 2 的聚酰亚胺前体溶液 (Y1) 而使用了从参考例 2 的聚酰亚胺前体溶液 (Y1) 中去除了  $\gamma$ - 苯基氨基丙基三甲氧基硅烷的不含硅烷偶联剂的聚酰亚胺前体溶液以外, 与实施例 1 同样地, 制造了拉伸聚酰亚胺膜。测定拉伸聚酰亚胺膜的线膨胀系数, 将结果示于表 1。

[0197] 使用得到的拉伸聚酰亚胺膜, 与实施例 1 同样地, 得到了在膜表面形成了铜镀层的铜镀层层叠聚酰亚胺膜。与实施例 1 同样地, 测定铜镀层层叠聚酰亚胺膜的密合强度 (90° 剥离强度), 将结果示于表 1。

[0198] (比较例 4)

[0199] 实施例 2 的拉伸聚酰亚胺膜的制造中, 代替参考例 3 的聚酰亚胺前体溶液 (Y2) 而使用了从参考例 3 的聚酰亚胺前体溶液 (Y2) 中去除了  $\gamma$ - 苯基氨基丙基三甲氧基硅烷的不含硅烷偶联剂的聚酰亚胺前体溶液以外, 与实施例 2 同样地, 制造拉伸聚酰亚胺膜。测定拉伸聚酰亚胺膜的线膨胀系数, 将结果示于表 1。

[0200] 使用得到的拉伸聚酰亚胺膜, 与实施例 1 同样地, 得到了在膜表面形成了铜镀层的铜镀层层叠聚酰亚胺膜。与实施例 1 同样地, 测定铜镀层层叠聚酰亚胺膜的密合强度 (90° 剥离强度), 将结果示于表 1。

[0201] [表 1]

[0202]

	涂布液			聚酰亚胺膜		铜镀层层叠聚酰亚胺膜		
				膜拉伸	线膨胀系数 (ppm/°C)		90° 剥离强度 (N/mm)	
	酸成分	二胺成分	表面处理剂		MD	TD	MD	TD
实施例 1	s-BPDA	PPD	有	有	15	5	0.81	0.85
实施例 2	s-BPDA	DADE	有	有	15	5	1.61	1.57
比较例 1	-	-	有	无	13	13	0.81	0.76
比较例 2	-	-	有	有	15	5	0.89	0.71
比较例 3	s-BPDA	PPD	无	有	15	5	0.29	0.13
比较例 4	s-BPDA	DADE	无	有	15	5	0.82	0.74