



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101193751 B

(45) 授权公告日 2012. 10. 31

(21) 申请号 200580050033. 6

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2005. 07. 01

B32B 27/34 (2006. 01)

(30) 优先权数据

(56) 对比文件

122567/2005 2005. 04. 20 JP

JP 2000085007 A, 2000. 03. 28, 说明书第 5 栏第 25 段.

122568/2005 2005. 04. 20 JP

US 2004126600 A1, 2004. 07. 01, 说明书第 6 页第 69 段到第 7 页第 81 段、权利要求 1-19.

122566/2005 2005. 04. 20 JP

JP 11177195 A, 1999. 07. 02, 说明书第 2 栏第 3 段到第 6 栏第 24 段.

122569/2005 2005. 04. 20 JP

US 6143399 A, 2000. 11. 07, 说明书第 4 栏第 51 行到第 5 栏第 67 行、权利要求 1-7.

(85) PCT 申请进入国家阶段日

2007. 12. 06

(86) PCT 申请的申请数据

PCT/JP2005/012624 2005. 07. 01

(87) PCT 申请的公布数据

W02006/114902 JA 2006. 11. 02

(73) 专利权人 东洋纺织株式会社

地址 日本国大阪府

(72) 发明人 前田乡司 河原惠造 堤正幸

吉田武史

审查员 王晓燕

(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 陈长会

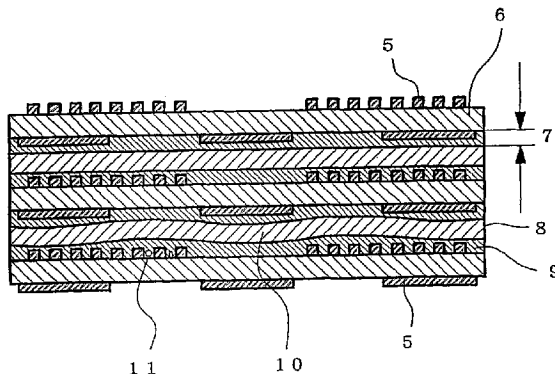
权利要求书 1 页 说明书 29 页 附图 2 页

(54) 发明名称

粘合板、金属-层压板和印刷线路板

(57) 摘要

粘合板包含作为衬底膜以及形成在所述衬底膜的至少一个表面上的粘合层。所述衬底膜由在 300°C 热处理之后的卷曲度为不大于 10% 的聚酰亚胺膜制成。本发明的粘合板可以用于暴露于尤其是高温的电子零件等, 因为其由高温引起的翘曲和变形得到了抑制, 并且能够改善电子零件等的质量和收率。



1. 一种粘合板, 包含作为衬底膜的聚酰亚胺膜以及形成在所述衬底膜的至少一个表面上的粘合层, 所述聚酰亚胺膜在 300℃ 热处理之后的卷曲度为不大于 10%, 其中所述聚酰亚胺膜通过以下方法而得到: 使芳族四羧酸和芳族二胺在溶剂中反应以获得芳族聚酰胺酸溶液, 由该芳族聚酰胺酸溶液形成涂布膜, 并且将所述涂布膜在与载体上的所述涂布膜的上侧相反的侧的环境温度比载体上的涂布膜上侧的环境温度高 1-55℃ 的温度设定和空气量设定条件下干燥, 以制备聚酰亚胺前体膜, 由此所述聚酰亚胺前体膜满足如下式所示的所述聚酰亚胺前体膜的一个表面侧的酰亚胺化比率 IM_A 以及另一个表面侧的酰亚胺化比率 IM_B ; 并且将所述聚酰亚胺前体膜酰亚胺化:

$$\text{式 1: } |IM_A - IM_B| \leq 5.$$

2. 根据权利要求 1 所述的粘合板, 其中所述 300℃ 热处理之后的卷曲度为不大于 8%。

3. 根据权利要求 1 所述的粘合板, 其中所述聚酰亚胺至少包含作为芳族四羧酸残基的均苯四羧酸残基并且至少包含作为芳族二胺残基的二氨基二苯醚残基。

4. 根据权利要求 3 所述的粘合板, 还包括作为芳族四羧酸残基的联苯四羧酸残基以及作为芳族二胺残基的对苯二胺残基。

5. 根据权利要求 1 所述的粘合板, 其中所述聚酰亚胺至少包含作为芳族四羧酸残基的联苯四羧酸残基并且至少包含作为芳族二胺残基的苯二胺残基。

6. 根据权利要求 1-5 中任一项所述的粘合板, 其中构成所述粘合层的粘合剂是热固性粘合剂。

7. 根据权利要求 1-5 中任一项所述的粘合板, 其中构成所述粘合层的粘合剂是热塑性粘合剂。

8. 一种金属-层压板, 其中将金属箔层压在权利要求 1-7 中任一项所述粘合板的粘合层上。

9. 一种印刷电路板, 包含权利要求 8 所述的金属-层压板, 其中所述金属箔的一部分被移除。

10. 一种印刷电路板, 包含层压体, 所述层压体是多个权利要求 9 所述的印刷电路板的层压体。

11. 一种印刷电路板, 包含权利要求 9 或 10 所述的印刷电路板和装配在其上的半导体芯片。

12. 一种半导体包装, 包含权利要求 9 或 10 所述的印刷电路板和装配在其上的半导体芯片。

粘合板、金属 - 层压板和印刷线路板

技术领域

[0001] 本发明涉及一种粘合板、金属 - 层压板和印刷电路板。更具体而言,本发明涉及一种用于形成印刷电路板等用的绝缘层的粘合板,所述印刷电路板等被用于柔性印刷电路衬底等,旨在减小电子装置和电子零件的尺寸并降低它们的重量;其中将金属箔层压在所述粘合板上的金属 - 层压板;以及,通过加工处理所述金属 - 层压板获得的印刷电路板。

背景技术

[0002] 当将粘合板或粘合膜用于形成在印刷电路板等中的绝缘层时,已经在使用被称作预浸料坯的东西,其中用未固化的环氧树脂等浸渍玻璃纤维布。已经在使用的是含芳族酰胺纤维布而不是玻璃纤维布的预浸料坯。这样的预浸料坯得到厚度大的布,而不能实现重量轻且薄,无法满足近年来的需要。

[0003] 近年来,正在实现电子装置的高功能化、高性能和减小尺寸,并且需要用于电子装置电子零件尺寸减小和减轻。因此,多层印刷电路板、半导体元件包装和用于安装它们的布线材料及布线零件也都需要具有更高的密度、更高的功能和更高的性能。需求具有优异耐热性、电安全性、粘合性和绝缘性质的材料,这样的材料可以优选被用于半导体包装、COL 和 LOC 包装、MCM 等的高密度安装材料以及用作用于多层柔性印刷电路板等的 FPC 材料。

[0004] 人们提出了各种在印刷电路板等上形成绝缘层的提议,以使作为形成绝缘层的结果实现减小尺寸和降低重量。

[0005] 作为绝缘层,已知的是使用耐热性比较优异的各种环氧树脂。然而,伴随的问题是由于不均匀流动等导致不均匀性、树脂污染等,进一步是,由于高的介电正切导致绝缘性的可靠性缺乏。

[0006] 在解决上述问题的尝试中,有人提出了在临时载体上形成的含 $50\mu\text{m}$ - 厚的粘合层的粘合膜,所述粘合层由来自硅氧烷与聚酰亚胺共聚树脂和环氧树脂的树脂制成(JP-A-2003-089784)。另外,在该方法中,尽管该膜在电路(导体)之间的渗透性方面优异,但是它不能完全解决上述问题,并且没有确保绝缘层的恒定厚度。因此,当绝缘层形成用于需要严格确保特性阻抗等的高频电路板时,该膜是有问题的。

[0007] 此外,有人提出使用热塑性聚酰亚胺树脂(JP-A-2000-143981、JP-A-2000-144092、JP-A-2003-306649)。

[0008] 而且,有人提出了在聚酰亚胺膜的至少一个表面上形成具有粘合层的膜,所述粘合层由热塑性聚酰亚胺和热固性树脂制成(JP-A-2003-011308)。

[0009] 而且,有人提出了通过使聚酰亚胺拉长膜的前面和后面的取向比设定为不高于给定值的值而使其在 25°C 卷曲较少的聚酰亚胺拉长膜(JP-A-2000-085007)。

发明内容

[0010] 通常已知的由聚酰亚胺膜或聚酰亚胺苯并噁唑膜制成的衬底膜在耐热性上比由

陶瓷制成的衬底差。此外,由于膜内的性质变化,它们在电子零件的制备过程中存在容易发生翘曲和变形的问题。此外,在消除膜的翘曲和变形的尝试中,使用了通过在拉伸膜的同时进行热处理等以降低表观膜翘曲的措施。然而,能够消除表观膜翘曲,即,外表化的膜翘曲等,但是没有解决潜在变形的问题,所述潜在变形可能由于高温处理而外表化,从而引起卷曲,这种处理对于用于电子零件应用的高温处理是特别必需的。因此,即使膜显示小的表观翘曲,如果它允许在处理过程中卷曲,那么生产率也降低并且通常难于获得高质量的电子零件。

[0011] 本发明旨在提供具有优异平面性和均匀性的粘合板,该粘合板优选作为用于电子零件的衬底,它采用即使在高温处理之后也具有优异耐热性和较小翘曲及卷曲的聚酰亚胺膜作为衬底膜;提供将这种粘合板与金属箔层压的金属-层压板;以及提供其中将这种金属-层压板处理以形成电路的印刷电路板。

[0012] 本发明人进行了深入研究并且发现,采用在 300°C 时的卷曲度为不大于 10% 的聚酰亚胺膜作为用于粘合板、金属-层压板和 FPC(柔性印刷电路板)、TAB 带、COF 带膜等的衬底膜,可以获得高质量且均匀的 FPC(柔性印刷电路板)、TAB 带、COF 带膜等,这样导致完成了本发明。

[0013] 因此,本发明具有下列构成。

[0014] 1. 一种粘合板,包含作为衬底膜的聚酰亚胺膜以及形成在所述衬底膜的至少一个表面上的粘合层,所述聚酰亚胺膜在 300°C 热处理之后的卷曲度为不大于 10%。

[0015] 2. 根据上述 1 所述的粘合板,其中所述 300°C 热处理之后的卷曲度为不大于 8%。

[0016] 3. 根据上述 1 或 2 所述的粘合板,其中所述聚酰亚胺膜是由芳族四羧酸与芳族二胺反应获得的聚酰亚胺制成的。

[0017] 4. 根据上述 3 所述的粘合板,其中所述聚酰亚胺包含至少作为芳族四羧酸残基的均苯四羧酸残基以及至少作为芳族二胺残基的二氨基二苯醚残基。

[0018] 5. 根据上述 4 所述的粘合板,还包括作为芳族四羧酸残基的联苯基四羧酸残基以及作为芳族二胺残基的对-苯二胺残基。

[0019] 6. 根据上述 3 所述的粘合板,其中所述聚酰亚胺包含至少作为芳族四羧酸残基的联苯基四羧酸残基以及至少作为芳族二胺残基的苯二胺残基。

[0020] 7. 根据上述 1-6 中任一项所述的粘合板,其中所述构成粘合层的粘合剂是热固性粘合剂。

[0021] 8. 根据上述 1-6 中任一项所述的粘合板,其中所述构成粘合层的粘合剂是热塑性粘合剂。

[0022] 9. 一种金属-层压板,其中将金属箔层压在上述 1-8 中任一项所述粘合板的粘合层上。

[0023] 10. 一种印刷电路板,包含上述 9 所述的金属-层压板,其中所述金属箔的一部分被移除。

[0024] 11. 一种印刷电路板,包含多个上述 10 所述的印刷电路板的层压体。

[0025] 12. 一种印刷电路板,包含上述 10 或 11 所述的印刷电路板和装备在其上的半导体芯片。

[0026] 13. 一种半导体包装,包含上述 10 或 11 所述的印刷电路板和装备在其上的半导

体芯片。

[0027] 附图简述

[0028] 图 1 是显示聚酰亚胺拉长膜的卷曲度的测量方法的示意图,其中 (a) 是平面图, (b) 是在热空气处理之前沿 (a) 的 a-a 的截面图,而 (c) 是在热空气处理之后沿 (a) 的 a-a 的截面图。在 (c) 中,在各块板的翘曲度测量过程中,各块板静置站立。在 (a) 中应用剖面线以区别测试片 1 和氧化铝·陶瓷板 2 的区域。

[0029] 图 2 是显示在层压之前的测试电路衬底的结构示意性截面图,其中标记 3 显示测试电路衬底,而标记 4 显示粘合板。

[0030] 图 3 是显示层压之后的测试电路衬底在粘合板变形时的构成的示意性截面图,其中标记 5 显示铜箔,标记 6 显示在电路侧的聚合物膜,标记 7 显示绝缘层宽度,标记 8 显示粘合板聚合物膜,标记 9 显示粘合剂,标记 10 显示膜变形,而标记 11 显示孔隙。

[0031] 实施本发明的最佳方式

[0032] 下面描述本发明的粘合板。

[0033] 本发明的粘合板包含衬底膜和形成在该衬底膜的至少一个表面上的粘合层,其第一特征在于所述衬底膜由在 300℃ 热处理之后的卷曲度为不大于 10% 的聚酰亚胺膜构成。

[0034] 在本发明中,聚酰亚胺膜在 300℃ 的卷曲度指的是在给定热处理之后,在膜的厚度方向上的变形相对于在表面方向上的变形的程度。具体地,如图 1 所示,50mm×50mm 的测试片 1 用 300℃ 热空气处理 10 分钟,静立在平坦平面(氧化铝·陶瓷板 2)上,形成凹面,从测试片 1 上的每一个顶点到平坦平面的平均距离(h1、h2、h3、h4;单位 mm)被看作卷曲量(mm),并且获得卷曲量相对于测试片 1 上的各个顶点到中心(测试片 1 的对角线的中点)的距离(35.36mm)的百分比(%)所表示的值。

[0035] 在测试片 1 中,采用在宽度方向上间距为聚酰亚胺膜长度的 1/5 的 2 个点(在宽度的 1/3 和长度的 2/3 处的点)作为测试片的中心,总共在 10 个点(n = 10)(不可能时,则在最多的 n 个点取样)上取样,因而测量值是 10 个(或 n 个)点的平均值。

[0036] 具体地,根据下列公式计算。

[0037] 卷曲量(mm) = (h1+h2+h3+h4)/4

[0038] 卷曲度(%) = 100×(卷曲量)/35.36

[0039] 在本发明中,聚酰亚胺膜在 300℃ 热处理之后的卷曲度为不大于 10%,更优选为不大于 8%,还更优选为不大于 5%。当它超过 10% 时,在采用本发明中的聚酰亚胺膜作为衬底以制备电子零件的过程(尤其是,在高温下焊接被处理的电子元件的步骤)中,膜中所包含的变形表示允许卷曲的发展,这又导致电子元件位置未对准、分层等问题,因而可能中断底板组合、接头连接等。

[0040] 衬底膜优选由通过芳族四羧酸与芳族二胺反应所获得的聚酰亚胺制成。作为聚酰亚胺,优选包含至少作为芳族四羧酸残基的均苯四酸残基以及至少作为芳族二胺残基的二氨基二苯醚残基的聚酰亚胺,或者包含至少作为芳族四羧酸残基的联苯基四羧酸残基和至少作为芳族二胺残基的苯二胺残基的聚酰亚胺。它可以包含作为芳族四羧酸残基的均苯四酸残基和联苯基四羧酸残基以及作为芳族二胺残基的二氨基二苯醚残基和苯二胺残基。除上述这些之外,聚酰亚胺还可以具有其它芳族四羧酸残基和其它芳族二胺残基。

[0041] 在本发明中,均苯四酸残基是衍生自在聚酰胺酸或聚酰亚胺中的均苯四酸的基

团,所述聚酰胺酸或聚酰亚胺是通过使均苯四酸、其功能衍生物比如其酸酐或其氯化物等与芳族二胺反应获得的。二氨基二苯醚残基是衍生自在聚酰胺酸或聚酰亚胺中的二氨基二苯醚的基团,所述聚酰胺酸或聚酰亚胺是通过将二氨基二苯醚或其各种衍生物与芳族四羧酸反应获得的。

[0042] 在本发明中,而且,联苯基四羧酸残基是衍生自在聚酰胺酸或聚酰亚胺中的联苯基四羧酸的基团,所述聚酰胺酸或聚酰亚胺是通过将联苯基四羧酸、功能衍生物比如其酸酐或其氯化物等与芳族二胺反应获得的。苯二胺残基是衍生自在聚酰胺酸或聚酰亚胺中的苯二胺的基团,所述聚酰胺酸或聚酰亚胺是通过将苯二胺或其各种衍生物与芳族四羧酸的反应获得的。在本发明中,其它芳族四羧酸残基以及其它芳族二胺残基都表示如上述定义。

[0043] 上述“反应”是通过如下实现的:使芳族二胺和芳族四羧酸在溶剂中进行开环加聚反应等,获得芳族聚酰胺酸溶液,然后由该芳族聚酰胺酸溶液形成生膜,之后,进行高温热处理或脱水缩合(酰亚胺化)。

[0044] 优选在 90°C 以下的聚合温度,通过将基本上等摩尔量的上述芳族四羧酸(总起来指酸、酸酐、功能衍生物,下文中也称作芳族四羧酸)与芳族二胺(总起来指芳族二胺、芳族二胺衍生物,下文中也称作芳族二胺)在惰性有机溶剂中反应或聚合 1 分钟至几天,以获得芳族聚酰胺酸。可以将芳族四羧酸和芳族二胺直接以混合物形式加入或作为溶液加入到有机溶剂中,或者可以将有机溶剂加入到上述混合物中。

[0045] 有机溶剂只需要将部分或全部的聚合组分溶解,优选溶解共聚酰胺酸聚合物。

[0046] 优选溶剂包括 N,N-二甲基甲酰胺和 N,N-二甲基乙酰胺。在这种溶剂中,其它有利的溶剂是 N,N-二乙基甲酰胺和 N,N-二乙基乙酰胺。作为其它可用的溶剂,可以提及的有二甲亚砜、N-甲基-2-吡咯烷酮、N-环己基-2-吡咯烷酮等。所述溶剂可以单独使用或将它们中的两种或更多种组合使用,或者与不良溶剂比如苯、苯甲腈、二噁烷等组合使用。

[0047] 所使用溶剂的量优选在芳族聚酰胺酸溶液的 75-90 质量%的范围内。这种浓度范围提供最佳的分子量。芳族四羧酸组分和芳族二胺组分没有必要绝对按等摩尔量使用。为了调节分子量,芳族四羧酸/芳族二胺的摩尔比在 0.90-1.10 的范围内。

[0048] 如上述制备的芳族聚酰胺酸溶液包含 5-40 质量%、优选 10-25 质量%的聚酰胺酸聚合物。

[0049] 在本发明中,二氨基二苯醚和苯二胺优选是来自芳族二胺中的二胺。二氨基二苯醚的具体实例包括 4,4'-二氨基二苯醚(DADE)、3,3'-二氨基二苯醚和 3,4'-二氨基二苯醚。苯二胺的具体实例包括对-苯二胺、邻-苯二胺和间-苯二胺,并且可以优选对-苯二胺。

[0050] 在优选实施方案中,除二氨基二苯醚之外,还可以使用苯二胺(优选对-苯二胺)。而且,除这些芳族二胺之外,还可以适当选择并使用其它芳族二胺。

[0051] 在本发明中,均苯四酸(均苯四酸、其二酸酐(PMDA)和其低级醇酯),和联苯基四羧酸(联苯基四羧酸、其二酸酐(BMDA)和其低级醇酯)优选来自芳族四羧酸中。作为联苯基四羧酸,优选 3,3',4,4'-联苯基四羧酸。

[0052] 在一个优选实施方案中,除均苯四酸之外,还可以使用联苯基四羧酸(优选 3,3',4,4'-联苯基四羧酸)。而且,除这些芳族四羧酸之外,还可以适当选择并使用其它芳族四羧酸。

[0053] 在本发明中,苯二胺优选以相对于全部芳族二胺为 50-100 摩尔%的比例使用,除苯二胺之外的芳族二胺优选以相对于全部芳族二胺为 0-50 摩尔%的比例使用,而除上述两者之外的其它二胺优选以相对于全部芳族二胺为 0-50 摩尔%的比例使用。而且,二氨基二苯醚可以以相对于全部芳族二胺为 50-100 摩尔%的比例使用,苯二胺可以以相对于全部芳族二胺为 0-50 摩尔%的比例使用,而除上述这两者之外的芳族二胺可以以相对于全部芳族二胺为 0-50 摩尔%的比例使用。当其摩尔%比率超过这个范围时,耐热性聚酰亚胺膜不优选地显示不平衡的挠性、刚性、强度、弹性模量、吸水系数、吸湿膨胀系数、伸长率等。

[0054] 在本发明中,联苯基四羧酸酐优选以相对于全部芳族四羧酸为 50-100 摩尔%的比例使用,除联苯基四羧酸之外的芳族四羧酸优选以相对于全部芳族四羧酸为 0-50 摩尔%的比例使用,而除上述这两者之外的芳族四羧酸优选以相对于全部芳族四羧酸为 0-50 摩尔%的比例使用。而且,均苯四酸可以以相对于全部芳族四羧酸为 50-100 摩尔%的比例使用,联苯基四羧酸(优选 3,3',4,4'-联苯基四羧酸酐)可以以相对于全部芳族四羧酸为 0-50 摩尔%的比例使用,而除上述这两者之外的芳族四羧酸可以以相对于全部芳族四羧酸为 0-50 摩尔%的比例使用。当其摩尔%比率超过这个范围时,耐热性聚酰亚胺膜不优选地显示不平衡的挠性、刚性、强度、伸长率、弹性模量、吸水系数、吸湿膨胀系数等。

[0055] 尽管除上述芳族二胺和芳族四羧酸之外的可使用的芳族二胺和芳族四羧酸没有特别的限制,但是,例如可以作为实例提及的有如下。

[0056] 除上述那些之外的芳族二胺的实例包括 5-氨基-2-(对-氨基苯基)苯并噁唑、6-氨基-2-(对-氨基苯基)苯并噁唑、5-氨基-2-(间-氨基苯基)苯并噁唑、6-氨基-2-(间-氨基苯基)苯并噁唑、4,4'-二(3-氨基苯氧基)联苯、二[4-(3-氨基苯氧基)苯基]酮、二[4-(3-氨基苯氧基)苯基]硫醚、二[4-(3-氨基苯氧基)苯基]砜、2,2-二[4-(3-氨基苯氧基)苯基]丙烷、2,2-二[4-(3-氨基苯氧基)苯基]-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷、3,3'-二氨基二苯基硫醚、3,3'-二氨基二苯基亚砜、3,4'-二氨基二苯基亚砜、4,4'-二氨基二苯基亚砜、3,3'-二氨基二苯基砜、3,4'-二氨基二苯基砜、4,4'-二氨基二苯基砜、3,3'-二氨基二苯甲酮、3,4'-二氨基二苯甲酮、4,4'-二氨基二苯甲酮、3,3'-二氨基二苯甲烷、3,4'-二氨基二苯甲烷、4,4'-二氨基二苯甲烷、二[4-(4-氨基苯氧基)苯基]甲烷、1,1-二[4-(4-氨基苯氧基)苯基]乙烷、1,2-二[4-(4-氨基苯氧基)苯基]乙烷、1,1-二[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷、1,2-二[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷、1,3-二[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷、2,2-二[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷等。

[0057] 其实例包括其中在上述芳族二胺的芳环上的部分或全部氢原子被卤素原子、具有 1 至 3 个碳原子的烷基或烷氧基,氰基,或者具有 1 至 3 个碳原子的卤代烷基或烷氧基取代的芳族二胺等,其中烷基或烷氧基中的部分或全部氢原子被卤素原子取代,等。

[0058] 除上述那些之外的芳族四羧酸的实例包括双酚 A 二(偏苯三酸一酯酸酐)、2,2-二[4-(3,4-二羧基苯氧基)苯基]丙酸酐、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯基砜四羧酸二酐、1,4,5,8-萘四甲羧酸二酐、2,3,6,7-萘四甲羧酸二酐、4,4'-氧二邻苯二甲酸酐、3,3',4,4'-二甲基二苯基硅烷四羧酸二酐、1,2,3,4-呋喃四羧酸二酐、4,4'-二(3,4-二羧基苯氧基)二苯基丙酸二酐、4,4'-六氟异丙基二邻苯二甲酸酐等。

[0059] 在本发明中用于制备聚酰亚胺膜的方法没有特别的限制,所述聚酰亚胺膜在 300℃ 热处理之后的卷曲度显示为不大于 10%。在一个优选制备实例中,制备聚酰亚胺前

体膜（生膜），它满足如下面式所示的聚酰亚胺前体膜（生膜）的一个表面侧（表面 A 侧）的酰亚胺化比率 IM_A 以及另一个表面侧（表面 B 侧）的酰亚胺化比率 IM_B ，并且聚酰亚胺前体膜（生膜）被酰亚胺化。

[0060] 式 1 ; $|IM_A - IM_B| \leq 5$

[0061] 在本发明中,通过如下方法测量生膜的酰亚胺化比率。

[0062] < 酰亚胺化比率的测量方法 >

[0063] 采用 $2\text{cm} \times 2\text{cm}$ 的测量目标膜,将测量目标表面紧密地附着于 ATR 晶体上,并且放置在 IR 测量装置上。测量在下列特征波长处的吸光度,并且通过下面的式获得被测量膜目标表面的酰亚胺化比率。

[0064] 作为酰亚胺的特征波长,使用约 1778cm^{-1} ,并且在该波长处的测量表面的吸光度被看作 λ_{1778} 。作为标准,使用在 1478cm^{-1} 附近的芳族环特征波长,并且将在该波长处的测量表面的吸光度被看作 λ_{1478} 。

[0065] 装置 ;FT-IR FTS60A/896 (Digilab Japan Co., Ltd.)

[0066] 测量条件 ;1 个反射型 ATR 附件 (SILVER GATE)

[0067] ATR 晶体 Ge

[0068] 入射角 45°

[0069] 探测器 DTGS

[0070] 分辨率 4cm^{-1}

[0071] 累加次数 128 次

[0072] 式 2 ; $IM = \{I_{\lambda} / I(450)\} \times 100$

[0073] 在式 2 中,当具有相同组成的聚酰亚胺前体膜在 450°C 被热环化作用进行酰亚胺化 15 分钟并且以相同方式测量所得膜时, $I_{\lambda} = (\lambda_{1778} / \lambda_{1478})$, 和 $I(450)$ 是 $(\lambda_{1778} / \lambda_{1478})$ 的值。

[0074] 将表面 A 的酰亚胺化比率 IM 作为 IM_A , 表面 B 的酰亚胺化比率 IM 作为 IM_B , 从式 2 可以测量出这些值。 IM_A 和 IM_B 之间的差以绝对值显示。

[0075] 测量点是在膜的纵向上的任意点,它们是在宽度方向上的两个点 (在光束长度的 $1/3$ 和 $2/3$ 处的两个点), 并且该测量值为这两点的平均值。

[0076] 尽管用于制备上述特定生膜的方法没有特别的限定,但是下面的方法是优选实例。

[0077] 当该生膜被干燥到其获得自支撑性质的程度时,溶剂的蒸发方向被限制为与空气接触的表面。因此,生膜与空气接触的表面的酰亚胺化比率趋向于变得比与载体接触表面的酰亚胺化比率小。为了获得在前表面和后表面之间的取向显示小差异的聚酰亚胺膜,生膜的前表面和后表面之间的酰亚胺化比率之差需要在公差范围内。当施加的热能比在溶剂量高并且聚酰胺酸分子的自由度高时必须的热能大时,生膜的酰亚胺化比率变高。为了将前表面和后表面之间的酰亚胺化比率之差抑制在公差范围,必须在最少的必要加热情况下将溶剂尽可能均匀地从前面和后面移除。因此,必须控制通过用聚酰胺酸溶液涂布载体并干燥它们以获得自支撑生膜的干燥条件,同时控制施加的热量、溶剂的蒸发速率、前面和后面之间的溶剂量之差等。通过这样的控制,可以获得其中前表面和后表面的酰亚胺化比率在给定范围内并且它们之间的差在给定范围内的生膜。

[0078] 在生膜的前表面和后表面之间的酰亚胺化比率之差优选为不大于 5,更优选为不大于 4,还更优选为不大于 3。而且,优选将前面和后面这两者的酰亚胺化比率控制在 1-15 的范围内。

[0079] 当生膜的前面和后面之间的酰亚胺化比率的差超过 5 时,潜在地存在于膜内的变形残留,300℃热处理之后卷曲发展,获得不适于生产的聚酰亚胺拉长膜。

[0080] 此外,当涂布膜被干燥到生膜获得自支撑性质的程度时,通过控制相对于生膜干燥之后的总质量的残留溶剂量,可以获得其中前表面和后表面之间的酰亚胺化比率在给定范围内并且它们之间的差在给定范围内的生膜。具体地说,相对于生膜干燥之后的总质量的残留溶剂量基本上优选为 25-50 质量%,更优选为 35-50 质量%。当残留溶剂量低于 25 质量%时,在生膜一侧的酰亚胺化比率变得相对太高,使得难于获得显示在前表面和后表面之间的酰亚胺化比率之差小的生膜,而且该生膜由于较低分子量而趋向于脆化。当其超过 50 质量%时,自支撑性质变得不够,因而膜运输困难。

[0081] 为了实现这些条件,可以使用干燥剂,比如热空气、热氮气、远红外线辐照、高频感应加热等。作为干燥条件,需要下列温度控制。

[0082] 当进行热空气干燥时,在将涂布膜干燥到生膜具有自支撑性质的程度的过程中,优选通过延长干燥条件的恒定的速率可以使溶剂从涂布膜的整体上均匀挥发的操作,因而可以将生膜的前表面和后表面的酰亚胺化比率及其它们的差设定在给定范围内。干燥恒定的速率是涂膜表面由自由液面构成,并且溶剂挥发受外界物质的运动控制的干燥区。在涂布膜表面通过干燥固化并且在该涂布膜中的溶剂扩散成为速率确定因素的干燥条件下,前面和后面的性质容易变得不同。尽管这些优选干燥状态是取决于载体的种类和厚度而变化的,但是涂布膜在温度设定和空气量设定的这样条件下干燥:与在载体上的涂布膜(生膜)的上侧(涂布膜表面侧)相反的侧(涂布膜表面的相反表面侧)的环境温度比在载体上的涂布膜(生膜)上侧(涂布膜表面侧)的环境温度通常高 1-55℃。在环境温度的说明中,将从涂布膜指向载体的方向定义为向下方向,而将反方向定义为向上方向。向上和向下方向的这种描述旨在简单表述被指出区域的位置,并不是想要规定在实际生产中涂布膜的绝对方向。

[0083] 在“涂布膜表面侧的环境温度”是从涂布膜的表面到涂布膜表面之上 30mm 的区域(通常的空间)的温度,并且通过利用在向上方向上离涂布膜 5-30mm 的位置上的热电偶等测量温度,可以确定涂布膜表面侧的环境温度。

[0084] “相反侧的环境温度”是从涂布膜(载体)直接下方到该涂布膜下面的 30mm 的区域(通常包含载体和在载体上的部分)的温度,并且可以通过在向下方向上远离涂布膜 5-30mm 的位置上的热电偶等测量温度,可以确定相反侧的环境温度。

[0085] 当在干燥过程中将相反表面侧的环境温度设定为比涂布膜表面侧的环境温度高 1-55℃时,即使当干燥温度本身变得更高以增加涂布膜的干燥速率时,也能够获得高质量的膜。当相反表面侧的环境温度低于涂布膜表面侧的环境温度,或在涂布膜表面侧的环境温度与在相反侧的环境温度之差低于 1℃时,涂布膜表面的附近干燥得更早,从而形成类似“盖子”的膜,这样防止了从载体附近蒸发出的溶剂的蒸发作用,导致恐怕在膜的内部结构中产生变形。将相反侧的环境温度设定为高于涂布膜表面侧的环境温度并且将温度差设定为大于 55℃,对于装置是经济上不利并且是不需要的。优选地,在干燥过程中,将上述相反

侧的环境温度设定为比涂布膜表面侧的环境温度高 5-55℃,更优选为高 10-50℃,还优选为高 15-45℃。

[0086] 具体地,涂布膜表面侧的环境温度优选为 80-105℃,更优选为 90-105℃。

[0087] 具体地,相反侧的环境温度优选为 85℃-105℃,更优选为 100-105℃。

[0088] 环境温度的上述设定可以遍及涂布膜的全部干燥步骤进行,或在涂布膜的部分干燥步骤中进行。当涂布膜在连续干燥器比如隧道式炉中干燥时,只需对优选为干燥有效长度的 10-100%、更优选为 15-100%的干燥有效长度设定上述环境温度。

[0089] 干燥时间总计为 10-90min,理想为 15-45min。从防止由于翘曲、变形等导致的不便之处方面考虑,加热温度优选为 80-125℃,更优选为 85-105℃。

[0090] 然后,将干燥步骤之后的生膜进行酰亚胺化步骤,这可以通过生产线内或生产线外的方法中任一种进行。

[0091] 当采用生产线外方法时,可以立即将该生膜卷绕。在这种情况下,将该膜绕着管状物体卷绕,使生膜面向里面(载体为外面),以降低卷曲。

[0092] 无论如何,优选以不使曲率半径成为 30mm 或以下的方式,输送或卷绕膜。

[0093] 在本发明中,“前体膜(生膜)”是其中残留溶剂的量为约 50 质量%或以下,但是取决于厚度和分子量而变化的膜,具体地,它是通过将载体上的涂布膜干燥获得的膜,并且指的是介于从载体上剥离和加热到不低于 50℃之间的膜。当用于剥离的气氛已经为不低于 50℃时,它指的是介于在刚刚剥离之后与加热到不低于剥离环境温度 +30℃之间的膜。

[0094] 通过将由这种方法获得的生膜酰亚胺化,其中前表面和后表面的酰亚胺化比率以及它们之间的差已经被控制为在给定条件下的给定范围内,可以获得本发明的在 300℃热处理之后具有低卷曲度的聚酰亚胺拉长膜。

[0095] 作为用于其的具体酰亚胺化方法,可以适当使用常规已知的酰亚胺化反应。例如,对于提供在 300℃热处理之后的卷曲度显示为 10%或以下的聚酰亚胺拉长膜,可以提及的是包括将不含环化催化剂和脱水剂的聚酰胺酸溶液进行热处理以进行酰亚胺化反应的方法(被称作热环化法),以及其中将环化催化剂和脱水剂加入到聚酰胺酸溶液中并且通过上述环化催化剂和脱水剂的作用进行酰亚胺化反应的化学环化法,其中,优选热环化法。

[0096] 通过热环化法的最高加热温度为例如 100-500℃,优选 200-480℃。当最高加热温度低于这个范围时,充分环化变得困难,并且当它高于这个范围时,进行降解并且该膜趋向于是脆性的。更优选的实施方案是两步热处理,包括在 150-250℃处理 3-20min,之后在 350-500℃处理 3-20min。

[0097] 在化学环化法中,将聚酰胺酸溶液涂敷到载体上,部分进行酰亚胺化反应,以形成具有自支撑性质的膜,并且通过加热使酰亚胺化充分进行。在这种情况下,用于部分进行酰亚胺化反应的条件包括优选在 100-200℃进行 3-20min 的热处理,而用于充分进行酰亚胺化反应的条件包括优选在 200-400℃进行 3-20min 的热处理。

[0098] 在上述干燥处理和酰亚胺化处理过程中,用针板拉幅机或夹具将膜的两端固定。在这个操作过程中,理想地尽可能均匀地保持在膜的宽度方向和纵向上的张力,以保持膜的均匀性。

[0099] 具体地,在使膜与针板拉幅机接触之前的瞬间,膜的两端可以用刷子按压,以使针销均匀地粘附到膜内。刚性、耐热的纤维刷是理想的,并且可以使用高强度高弹性模量的单

丝。

[0100] 通过满足用于酰亚胺化处理的上述条件（温度、时间、张力），可以抑制在膜内部的取向变形的发展（前面和后面、平面方向）。

[0101] 将环化催化剂添加到聚酰胺酸溶液中的时机没有特别的限制，并且它可以在获得聚酰胺酸的聚合反应之前预先加入。环化催化剂的具体实例包括脂肪族叔胺，比如三甲胺、三乙胺等；杂环叔胺，比如异喹啉、吡啶、 β -甲基吡啶等；等。这些中，优选选自杂环叔胺中的至少一种胺。尽管相对于 1 摩尔的聚酰胺酸所使用的环化催化剂的量没有特别的限制，但是它优选 0.5-8 摩尔。

[0102] 向聚酰胺酸溶液中加入脱水剂的时机也没有特别的限制，它可以在获得聚酰胺酸的聚合反应之前预先加入。脱水剂的具体实例包括脂肪族羧酸酐，比如乙酸酐、丙酸酐、丁酸酐等；芳族羧酸酐，比如苯甲酸酐等；等。这些中，优选乙酸酐、苯甲酸酐和它们的混合物。尽管每 1 摩尔的聚酰胺酸所使用的脱水剂的量没有特别的限制，但是优选 0.1-4 摩尔。当使用脱水剂时，可以组合使用凝胶抑制剂，比如乙酰丙酮等。

[0103] 不管是热环化反应还是化学环化法，在载体上形成的聚酰亚胺拉长膜的前体（生片，膜）在充分酰亚胺化之前或在酰亚胺化之后都可以从载体上剥离。

[0104] 尽管聚酰亚胺拉长膜的厚度没有特别的限制，但是考虑到它用于电子衬底比如下面提及的印刷电路彻底等用的基底的应用，它通常为 1-150 μm ，优选 3-50 μm 。通过改变涂敷到载体的聚酰胺酸溶液的量以及聚酰胺酸溶液的浓度，可以容易地控制厚度。

[0105] 优选的是，通过将润滑剂加入到聚酰亚胺中以在膜表面上形成超细的凹面和凸面，从而改善在本发明中作为衬底的聚酰亚胺膜的滑动性质等。

[0106] 作为润滑剂，可以使用平均粒度为约 0.03-3 μm 的无机和有机细粒。具体实例包括氧化钛、氧化铝、二氧化硅、碳酸钙、磷酸钙、磷酸氢钙、焦磷酸钙、氧化镁、氧化钙、粘土矿物等。

[0107] 在通过上述制备方法获得的聚酰亚胺拉长膜中，通过将膜在表面 A 朝内的情况下绕着管状物体卷绕，可以优选获得具有更小卷曲度的聚酰亚胺拉长膜，所述表面 A 趋向于比表面 B 显示更大的吸收比。在本发明中，表面 A 指的是具有更高吸收比的表面，而表面 B 指的是具有更小吸收比的表面。对于将膜在表面 A 朝内的情况下绕着管状物体卷绕，其曲率半径优选在 30mm 至 600mm 的范围内。当曲率半径超过这个范围时，聚酰亚胺拉长膜的卷曲度有时候变高。

[0108] 上述吸收比指的是聚酰亚胺分子的酰亚胺环平面相对于膜表面的取向度，所述分子在离膜表面向下约 3 μm 的深度（或背侧，下文中意思同样）。具体地，在一次反射 ATR 附件、金门 MkII (SPECAC LIMITED 制造)，IRE 钻石，入射角 45° ，分辨率 4cm^{-1} 和累加次数 128 次的条件下，通过 FT-IR（测量装置：Digilab 生产的 FTS-60A/896 等）进行膜表面的偏振 ATR 测量，确定在 1480cm^{-1} 附近出现的峰处的每一个方向的吸收系数 (K_x 、 K_y 和 K_z)，并且更具下式确定该比率。

[0109] 吸收比 = $(K_x + K_y) / 2 \times K_z$

[0110] 其中， K_x 显示在 MD 方向上的吸收系数， K_y 显示在 TD 方向上的吸收系数，而 K_z 显示在厚度方向上的吸收系数。

[0111] 测量位置为在膜的纵向方向上的任选位置。在这种情况下，两个点在宽度方向上

(光束长度的 1/3 和 2/3 的点), 测量值是这两个点的平均值。

[0112] 此外, 将卷绕张力理想地设定为不低于 100N, 优选不低于 150N 和不大于 500N。

[0113] 因此, 当将聚酰亚胺拉长膜绕着辊卷绕时用于改善卷曲的一个优选实施方案可以是包括在表面 A 朝内的情况下卷绕的方法, 其中曲率半径比较大, 并且为 30-600mm, 优选 80-300mm, 此外, 卷绕张力为不低于 100N。

[0114] 为了尽可能减小卷绕膜性质在卷绕核侧(辊内层侧)与向外卷绕侧(辊外层侧)之间的差异, 理想的是当膜曲率半径增加时卷绕张力增加(使在卷绕核侧的卷绕张力更小, 向外卷绕侧的卷绕张力更大)。

[0115] 此外, 当生膜的酰亚胺化在生产线上进行时, 可以使用包括将生膜朝内卷绕的方法(载体为朝外)。

[0116] 在生膜的干燥步骤和酰亚胺化步骤中, 用热处理聚酰亚胺拉长膜。在这种情况下, 当膜的宽度方向处理不均匀时, 在膜宽度方向性质变化, 这又导致卷曲。

[0117] 因此, 在本发明中, 理想地将在干燥器的宽度方向上的环境温度差控制为中心温度 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 之内, 优选 $\pm 3^{\circ}\text{C}$ 之内, 更优选为 $\pm 2^{\circ}\text{C}$ 之内。

[0118] 如此处使用的, 环境温度表示使用在远离载体表面相同距离(5mm-30mm)的位置处的热电偶、热为色标签等测量的温度。而且, 在本发明中, 优选在宽度方向上设定 8 至 64 个温度检测端的点。

[0119] 尤其是, 优选将在宽度方向上的相邻检测端之间的间隔设定为约 5cm-10cm。作为检测端, 可以使用已知的热电偶, 比如镍铝-镍铬合金等。

[0120] 在本发明中, 可以将相反侧上的环境温度设定为比在涂布表面侧的环境温度高 $1-55^{\circ}\text{C}$ 、优选 $5-55^{\circ}\text{C}$ 。而且在这种情况下, 必要的是, 在载体的每一侧上的温度落入在偏离中心温度 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 的范围内。中心温度是在各个检测端测量的摄氏温度的算术平均值, 并且当在与载体的运行方向正交的宽度方向上的各个检测端测量的温度在 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 的范围之内时, 它在基于中心值的数值上计算的范围内。

[0121] 在这些条件下制备的聚酰亚胺拉长膜在高温时的平面性非常优异, 并且如在上述条件下测量的那样显示 10% 或以下的卷曲度。

[0122] 本发明的粘合板基本上由作为衬底的聚酰亚胺膜(IF)和形成在该衬底膜的至少一个表面上的粘合层构成, 所述聚酰亚胺膜(IF)是由包含芳族二胺残基和芳族四羧酸残基的聚酰亚胺制成, 并且在 300°C 热处理之后的卷曲度为不大于 10%。作为聚酰亚胺, 优选至少具有均苯四酸残基和二氨基二苯醚残基的聚酰亚胺或至少具有联苯基四羧酸残基和苯二胺残基的聚酰亚胺, 它可以具有均苯四酸残基、联苯基四羧酸残基、二氨基二苯醚残基和苯二胺残基。上述粘合层优选由选自热固性粘合剂和热塑性粘合剂中的粘合剂形成。本发明的粘合板还可以用于形成在印刷电路板之间的绝缘层等。

[0123] 在本发明中使用的热固性粘合剂没有特别的限制, 只要它是可热固化的并且具有优异耐热性和粘合性即可。然而, 粘合剂的拉伸弹性模量优选比衬底的拉伸弹性模量小。粘合剂的拉伸弹性模量/衬底的拉伸弹性模量(拉伸弹性模量之比)优选为 0.01-0.5, 更优选为不大于 0.3, 尤其优选为不大于 0.1。

[0124] 当热固性粘合剂的拉伸弹性模量高于衬底膜的拉伸弹性模量时, 具有远的(distant)线性膨胀系数的衬底膜和金属箔的应力变形可能不容易释放并且被粘合层吸

收。因此,半导体和金属箔层之间的连接可靠性趋向于表达不充分。

[0125] 作为用于本发明中的热固性粘合剂,可以使用环氧化物、氨基甲酸酯、丙烯酸类、硅氧烷、聚酯、酰亚胺、聚酰胺酰亚胺等。更具体地,例如,可以使用这样的热固性粘合剂:它含作为主要组分的挠性树脂如聚酰胺树脂等以及硬质材料如苯酚等,并且进一步包含环氧树脂、咪唑等。更具体地,可以使用二聚体酸-基聚酰胺酰亚胺树脂、在室温为固体的苯酚、在室温为液体的环氧化物等的适当混合物等。因而,可以容易地控制合适的柔软度、硬度、粘合性等以及半硬质状态。作为聚酰胺酰亚胺树脂,优选重均分子量为5000-100000的那种。此外,由于属于聚酰胺酰亚胺树脂的起始原料的羧酸和胺导致酰胺酰亚胺树脂的凝结变化,因此,优选适当选择苯酚和环氧树脂的分子量、软化点等。此外,可以采用聚酰胺树脂、聚酯树脂、丙烯腈丁二烯树脂、聚酰胺树脂、丁缩醛树脂等代替聚酰胺酰亚胺树脂。此外,更优选硅氧烷改性之后的这些材料等,因为它们表现出挠性。

[0126] 除苯酚树脂和环氧树脂之外,还可以使用马来酰亚胺树脂、甲阶酚醛树脂、三嗪树脂等。还能够添加或共聚合丁腈橡胶等。

[0127] 尽管可以将在本发明中的热固性粘合剂的固化状态控制为半固化状态,但是作为用于控制该固化状态的方法,例如,为使涂敷在衬底上的粘合剂干燥,可以提及的有暖空气加热、远-/近-红外射线加热、电子束辐照等。对于通过加热控制,优选在100-200°C加热1-60min,更优选在130-160°C加热5-10min。此外,通过在较低温度例如约40-90°C热处理几个小时-几百个小时,还可以控制卷绕在辊上的FPC或TAB带的固化状态。控制固化状态的条件优选考虑粘合剂的组成、固化机理和固化速率加以确定。通过以这种方式控制固化状态,可以获得半固化状态的粘合剂。

[0128] 本发明中的热固性粘合剂一旦变成半固化状态之后就使用。如此处使用的,半固化状态表示允许通过加热而软化或熔融并且最终固化的固相状态。在本发明中的热固性粘合剂包含基本上提供挠性的组分以及提供耐热性的组分,以便能够保持半固化状态。

[0129] 另一方面,用于本发明的热塑性粘合剂没有特别的限制,只要它是热塑性或热压粘合并且具有优异耐热性和粘附性即可。优选显示粘合剂的拉伸弹性模量小于衬底的拉伸弹性模量。粘合剂的拉伸弹性模量/衬底的拉伸弹性模量(拉伸弹性模量之比)优选为0.01-0.5,更优选为不大于0.3,尤其优选为不大于0.1。

[0130] 当热塑性粘合剂的拉伸弹性模量高于衬底膜的拉伸弹性模量时,线性膨胀系数相差较远的衬底膜和金属箔的应力变形可能不容易释放并且被粘合层吸收。因此,在半导体和金属箔之间的连接可靠性趋向于得不到充分表达。

[0131] 在本发明中,作为热塑性粘合剂,可以使用热塑性聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、完全芳香族的聚酯、聚醚酰亚胺和聚酰胺树脂。

[0132] 作为在本发明中的优选热塑性粘合剂,从耐热性、与膜的粘合性等方面考虑,可以提及的有热塑性(热压粘合)聚酰亚胺树脂制成的粘合剂。热塑性(热压粘合)聚酰亚胺树脂只需要是能够在约230-400°C的温度热压粘合的热塑性聚酰亚胺树脂。作为优选的热压粘合聚酰亚胺,可以使用由选自如下的至少一种二胺作为二胺和选自如下的至少一种四羧酸二酐作为四羧酸酐获得的聚酰亚胺,其中如下的二胺为:

[0133] APB:1,3-二(3-氨基苯氧基苯),

[0134] 间-BP:4,4'-二(3-氨基苯氧基)联苯,

- [0135] DABP :3,3'-二氨基二苯甲酮,
- [0136] DANPG :1,3-二(4-氨基苯氧基)-2,2-二甲基丙烷,
- [0137] 而所述如下的四羧酸酐为:
- [0138] PMDA :均苯四酸二酐,
- [0139] ODPS :3,3',4,4'-二苯基醚四羧酸二酐,
- [0140] BTDA :3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐,
- [0141] BPDA :3,3',4,4'-联苯基四羧酸二酐
- [0142] α -BPDA :2,3,3',4'-联苯基四羧酸二酐,
- [0143] ODPA :4,4'-氧二邻苯二甲酸二酐。

[0144] 它们可以单独使用或将其中的两种或更多种组合使用。此外,可以将先前举例的其它二胺或四羧酸酐在每一种二胺和四羧酸酐不超过 50 摩尔%的范围内同时使用。

[0145] 在本发明中,优选显示的是由 1,3-二(4-氨基苯氧基苯)和 2,3,3',4'-联苯基四羧酸二酐获得的聚酰亚胺、由 1,3-二(4-氨基苯氧基苯)和均苯四酸二酐获得的聚酰亚胺、由 1,3-二(4-氨基苯氧基)-2,2-二甲基丙烷和 4,4'-氧二邻苯二甲酸二酐(ODPA)制备的聚酰亚胺、由 4,4'-氧二邻苯二甲酸二酐(ODPA)和均苯四酸二酐和 1,3-二(4-氨基苯氧基苯)获得的聚酰亚胺、由 1,3-二(3-氨基苯氧基)苯和 3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐获得的聚酰亚胺、以及由 3,3'-二氨基二苯甲酮和 1,3-二(3-氨基苯氧基)苯和 3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐获得的聚酰亚胺。

[0146] 二胺组分和四羧酸二酐的反应摩尔比通常在相对于 1 摩尔的二胺组分为 0.75-1.25 摩尔的四羧酸二酐组分的范围内。优选在 0.8-1.2 摩尔的范围内。

[0147] 在本发明中,可以加入二羧酸酐,以将热塑性聚酰亚胺的聚合物末端封端,该热塑性聚酰亚胺涉及作为热塑性粘合剂的热塑性聚酰亚胺层。作为可使用的二羧酸酐,可以提及的有邻苯二甲酸酐、2,3-二苯甲酮二羧酸酐、3,4-二苯甲酮二羧酸酐、2,3-二羧基苯基苯基醚酐、2,3-联苯基二羧酸酐、3,4-联苯基二羧酸酐、2,3-二羧基苯基苯基砜酐、3,4-二羧基苯基苯基砜酐、2,3-二羧基苯基苯基硫醚酐、1,2-萘二甲酸酐、2,3-萘二甲酸酐、1,8-萘二甲酸酐、1,2-蒎二甲酸酐、2,3-蒎二甲酸酐和 1,9-蒎二甲酸酐。

[0148] 这些二羧酸酐任选被与胺或二羧酸酐没有反应性的基团取代。相对于总量为 100 摩尔的上述特定二胺和四羧酸二酐,所加入二羧酸酐的量通常在 0.001-0.5 摩尔的范围内,所述特定二胺和四羧酸二酐为主要起始材料。优选地,它在 0.005-0.25 摩尔的范围内。

[0149] 类似地,可以加入一元胺,以将热塑性聚酰亚胺的聚合物末端封端。作为可使用的一元胺,例如,可以提及的有苯胺、邻-甲苯胺、间-甲苯胺、对-甲苯胺、2,3-二甲苯胺、2,4-二甲苯胺、2,5-二甲苯胺、2,6-二甲苯胺、3,4-二甲苯胺、3,5-二甲苯胺、邻-氯苯胺、间-氯苯胺、对-氯苯胺、邻-硝基苯胺、邻-溴苯胺、间-溴苯胺、邻-硝基苯胺、间-硝基苯胺、对-硝基苯胺、邻-氨基苯酚、间-氨基苯酚、对-氨基苯酚、邻-anilidine、间-anilidine、对-anilidine、邻-氨基苯乙醚、间-氨基苯乙醚、对-氨基苯乙醚、邻-氨基苯甲醛、间-氨基苯甲醛、对-氨基苯甲醛、邻-氨基苄胺、间-氨基苄胺、对-氨基苄胺、2-氨基联苯基、3-氨基联苯基、4-氨基联苯基、2-氨基苯酚苯基醚、3-氨基苯酚苯基醚、4-氨基苯酚苯基醚、2-氨基二苯甲酮、3-氨基二苯甲酮、4-氨基二苯甲酮、2-氨基苯酚苯基硫醚、3-氨基苯酚苯基硫醚、4-氨基苯酚苯基硫醚、2-氨基苯酚苯基砜、3-氨基苯酚苯

基砜、4-氨基苯酚苯基砜、 α -萘胺、 β -萘胺、1-氨基-2-萘酚、2-氨基-1-萘酚、4-氨基-1-萘酚、5-氨基-1-萘酚、5-氨基-1-萘酚、5-氨基-2-萘酚、7-氨基-2-萘酚、8-氨基-2-萘酚、1-氨基蒽、2-氨基蒽、9-氨基蒽等。

[0150] 这些一元胺可以单独使用或将其中的两种或更多种组合使用。相对于总量为 100 摩尔的上述特定二胺和四羧酸二酐，所加入一元胺的量通常在 0.001-0.5 摩尔的范围内，所述特定二胺和四羧酸二酐为主要起始材料。优选地，它在 0.005-0.25 摩尔的范围内。

[0151] 除此之外，为了形成粘合层，可以单独或以合适组合使用聚酰胺酰亚胺树脂、聚酰亚胺树脂、聚酯酰亚胺树脂等，只要不损害本发明的优点即可。

[0152] 只要不损害本发明的优点，可以将热固性粘合剂例如环氧粘合剂或氰酸酯粘合剂与本发明的热塑性粘合剂混合，并且相对于构成粘合层的粘合剂组合物的总质量，该热固性粘合剂的比例至多为 40 质量%。

[0153] 通过在不大于约 100°C、优选 20°C -60°C 的温度下，将上述各个组分以及此外需要时的其它四羧酸二酐和其它二胺在有机溶剂中反应，以得到聚酰胺酸溶液，并且采用这种聚酰胺酸溶液作为涂料溶液，可以制备上述的热塑性聚酰亚胺树脂。

[0154] 此外，通过如下方式获得粉末并且将该粉末溶解在有机溶剂中，可以获得在有机溶剂中的热压粘合聚酰亚胺树脂的溶液：将如上述制备的聚酰胺酸溶液加热到 150-250°C；或者加入酰亚胺化试剂以在 150°C 或以下、优选在 15-50°C 的温度反应，以进行酰亚胺环化作用并蒸发溶剂；或者在不良溶剂中沉淀。

[0155] 为了获得在本发明中的热塑性聚酰亚胺树脂，各个组分优选以这样的比例在上述有机溶剂中反应：所使用二胺的量（氨基基团的摩尔数）与酸酐的总摩尔数（四酸二酐和二羧酸酐的酸酐基团的总摩尔）的比率优选为 0.92-1.1，特别为 0.98-1.1，尤其为 0.99-1.1，并且所使用二羧酸酐的量与四羧酸二酐的酸酐基团的摩尔数的比率优选为不大于 0.05，特别为不大于 0.02。

[0156] 当所使用的上述二胺和二羧酸酐的比例在上述范围之外时，获得的聚酰胺酸和通过将其进行酰亚胺化获得的热塑性聚酰亚胺又降低了挠性金属箔层压体的粘合强度。为了抑制聚酰胺酸的凝胶化，在聚酰胺酸的聚合过程中，可以在相对于固体（聚合物）浓度为 0.01-1 质量% 的范围内加入磷稳定剂，例如亚磷酸三苯酯、磷酸三苯酯等。为了促进酰亚胺化，可以向涂料溶液中加入碱性有机化合物催化剂。

[0157] 例如，可以以相对于聚酰胺酸为 0.05-10 质量%、尤其是 0.1-2 质量% 的比例，使用咪唑、2-咪唑、1,2-二甲基咪唑、2-苯基咪唑等。它们被用于避免不充分的酰亚胺化，因为聚酰亚胺膜在较低温度形成。为了稳定粘合强度，可以向热压粘合聚酰亚胺的起始材料涂料中，加入有机铝化合物、无机铝化合物或有机锡化合物。例如，可以以按铝金属计相对于聚酰胺酸为不低于 1ppm、尤其是 1-1000ppm 的比例加入氢氧化铝、三乙酰丙酮化铝等。

[0158] 用于上述聚酰胺酸制备的有机溶剂为用于高耐热性聚酰亚胺和热压粘合聚酰亚胺中任一种的 N-甲基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二乙基乙酰胺、二甲基亚砜、六甲基磷酰胺、N-甲基己内酰胺、甲酚等。这些有机溶剂可以单独使用或以其中的两种或更多种组合使用。

[0159] 优选在粘合剂涂敷之前将聚酰亚胺膜表面进行等离子体处理、电晕处理、碱处理，以提高粘合能力，其中所述等离子体是惰性气体等离子体，而惰性气体包括氮气、Ne、Ar、

Kr 或 Xe。产生等离子体的方法没有特别的限定,并且将惰性气体引入到等离子体发生器中以产生等离子体。

[0160] 等离子体处理所需要的时间没有特别的限定,但是通常为 1sec-30min,优选 10sec-10min。等离子体处理过程中等离子体的频率和输出量以及用于等离子体产生的气压和处理温度都没有特别的限定,只要它们在等离子体处理装置可处理的范围内即可。频率通常为 13.56MHz,输出量通常为 50W-1000W,气压通常为 0.01Pa-10Pa,并且温度通常为 20°C-250°C,优选 20°C-180°C。当输出量太高时,衬底膜的表面可能破裂。当气压太高时,衬底膜表面的平滑度可能降低。

[0161] 然后,在表面处理的聚酰亚胺膜表面上形成粘合层。所使用的方法没有限制,并且该方法的实例包括如下:包括将粘合剂涂敷在聚酰亚胺膜表面上并干燥以形成粘合层的方法;包括预先在可剥离片或膜上形成粘合层,将其粘合或转移到聚酰亚胺膜表面等上,以在聚酰亚胺膜表面等上形成粘合层的方法。

[0162] 如此获得的粘合板可以用于其中将金属箔层压在上述粘合板的粘合层上的金属-层压板,比如模片结合带和在芯片膜上的引线。

[0163] 通过将金属箔叠加在形成于被等离子体处理或没处理的聚酰亚胺膜表面上的粘合层上,施加压力、加热等,以层压层金属箔层。

[0164] 作为用于金属箔的金属,可以单独使用银、铜、金、铂、铑、镍、铝、铁、铬、锌、锡、黄铜、白铜、青铜、蒙乃尔合金、锡-铅焊料、锡-铜焊料、锡-银焊料等,或使用它们的合金。对于性质和经济方面的平衡而言,使用铜是一个优选实施方案。当将金属箔层用于电路(导电的),金属箔层的厚度优选为 1-175 μm ,更优选为 3-50 μm 。当层压有金属箔层的聚酰亚胺膜用作热辐射衬底时,该金属箔层的厚度优选为 50-3000 μm 。

[0165] 尽管通过粘层层压有这种金属箔层的聚酰亚胺膜的表面粗糙度没有特别限制,但是根据 JIS B 0601(表面粗糙度的定义和表示)的中心线平均粗糙度(下文中表示为 Ra)和十点平均粗糙度(下文中表示为 Rz)优选为 Ra 不大于 0.1 μm 以及 Rz 不大于 1.0 μm 。

[0166] 在本发明的一个优选实施方案中,金属-层压板,由上述方法获得的聚酰亚胺膜和金属箔的复合体,进一步在 200-350°C 进行热处理。这种热处理优选在 220-330°C,更优选为 240-310°C 进行。由于热处理,可以降低衬底膜所具有的变形以及在金属-层压板的制备处理过程中所产生的变形,并且还更有效地表现本发明的效果,可以提高上述半导体包装等的耐久性和可靠性。低于 200°C 的温度显示降低变形的作用小,而超过 350°C 的温度不优选,因为聚酰亚胺膜衬底变差。

[0167] 本发明这样获得的金属-层压板可以用作通过蚀刻除去不需要的金属箔以形成电路图案的印刷电路板,此外,可以将多个印刷电路板层压以形成多层印刷电路板。例如,通过常规方法,将光致抗蚀剂涂敷到导电金属箔层或必要时后来形成在导电金属箔层上的金属厚膜层,干燥之后,进行曝光、显影、蚀刻和光致抗蚀剂剥离的步骤,以形成布线电路图案,必要时进一步涂敷焊料抗蚀剂、固化和无电镀锡,由此获得柔性印刷电路板,然后,将其多层排列(multi-layered)以获得多层印刷电路板。此外,获得其中将半导体芯片直接安装在印刷电路板上的印刷电路板和半导体包装。用于制备电路和多层体以及安装半导体芯片的方法没有特别的限制,可以适当地选自常规已知方法并加以应用。如此处使用的,金属厚膜层指的是通过电镀法、厚无电电镀法、煅烧厚膜法等形成的金属层。尤其地,指的是通

过用于两表面透孔处理、通孔处理、通填处理 (via filling processing) 等的电镀法所形成的金属层。

[0168] 对于制备称作具有跨线的 TAB 带的东西,将预先涂布有粘合剂的粘合板预先冲孔以确保装置孔,之后将铜箔层压在其上,并且可以根据常规方法形成含有跨线的导体图案。

[0169] 还能够在金属(箔)层或必要时稍后形成于该金属(箔)层上的金属厚膜层的表面上,形成无机材料比如单质金属、金属氧化物等的涂布膜。此外,金属箔层或必要时稍后形成于该金属箔层上的金属厚膜层的表面可以进行使用偶联剂(氨基硅烷、环氧硅烷等)的处理,喷砂处理、开孔处理、电晕处理、等离子体处理、蚀刻处理等。

[0170] 本发明的采用具有特殊性质的聚酰亚胺膜作为衬底的粘合板、金属-层压板和印刷电路板具有优异的平面性,并且当例如被加工成印刷电路板等时,它不翘曲和变形,在平坦平面保持方面优异以及由于保持平面性而使金属箔层具有优异的粘合。

[0171] 由于即使当形成多个层时也能够进行均匀层压处理并且膜显示小的翘曲和变形,因此它有利于用作需要特别高的密度、超细布线并且经常暴露于高温下的显示驱动器、高速运算装置、图形控制器、大容量记忆元件等的衬底。

[0172] [实施例]

[0173] 下面,将通过参考下面的实施例和比较例,更详细地解释本发明,这些实施例和比较例并不看作是限制性的。下列实施例中性质的评价方法在下面显示,其中在 300°C 热处理之后的卷曲度是基于上述方法的。

[0174] 1. 聚酰亚胺膜的厚度

[0175] 测微计 (FEINPRUF 制造的 Millitron (注册商标)1245D) 用于测量。

[0176] 2. 聚酰亚胺膜和板的翘曲度 (表观翘曲度)

[0177] 如图 1(C) 所示,将 50mm×50mm 膜测试片静立在平坦平面上,以形成凹面,在测试片上的每一个顶点离平坦平面的平均距离 (h1、h2、h3、h4;单位 mm) 被看作翘曲量 (mm),并且获得由该翘曲量相对于从该测试片上的每一个顶点到中心的距离 (35.36mm) 的百分比 (%) 所显示的值。

[0178] 具体地,它通过下式计算。

[0179] 翘曲量 (mm) = (h1+h2+h3+h4)/4

[0180] 翘曲度 (%) = 100×(翘曲量)/35.36

[0181] 在聚酰亚胺膜或板的宽度方向和长度方向上的两个点 (基本上在光束的 1/3 和 2/3 处的点采样,当不可能时,取尽可能靠近中心部分的点)、共 4 个点上采样,并且使用其平均值。

[0182] 在实施例等中使用的化合物的缩写表示如下。

[0183] PMDA :均苯四酸二酐

[0184] TMHQ :对 - 亚苯基二 (偏苯三酸一酯酸酐)

[0185] ODA :4,4' - 二氨基二苯醚

[0186] P-PDA :对 - 苯二胺

[0187] BPDA :3,3',4,4' - 联苯基四羧酸二酐

[0188] DMF :二甲基甲酰胺

[0189] DMAC :二甲基乙酰胺

[0190] AA :乙酸酐

[0191] IQ :异喹啉

[0192] 此外,缩写 GF 表示聚酰胺亚胺前体膜(生膜),而缩写 IF 表示聚酰胺亚胺膜。

[0193] (制备实施例 1-3)

[0194] 将装备有氮气进口管、温度计和搅拌棒的容器用氮气置换,并且将 ODA 放入其内。然后,加入 DMAC,溶解完成之后,加入 PMDA,通过将按单体计的摩尔比为 1/1 的 ODA 和 PMDA 在 25℃于 DMAC 中搅拌 5 小时,同时调节单体加入浓度为 15 质量%,以使混合物聚合。结果,获得棕色的粘性聚酰胺酸溶液。

[0195] 将 AA(15 质量份)和 IQ(3 质量份)加入到所得的聚酰胺酸溶液(100 质量份)中,并将该混合物涂敷到厚度为 188 微米并且宽度为 800mm 的聚酯膜(COSMOSHINE(注册商标)A4100, Toyo Boseki Kabushiki Kaisha 生产)的无润滑剂表面上,涂布宽度为 740mm(橡皮滚子/带的缝隙为 430 μm)。在连续穿过具有 4 个干燥区的连续干燥炉的过程中,膜被干燥。在每一个区中,在膜的上面和下面各自都设置了 3 排缝隙状空气出口,在各个空气出口之间的热空气温度被可控地设置为 ±1.5℃,并且空气量差被可控地设置为 ±3%。在宽度方向,对于相应于膜有效宽度的 1.2 倍的宽度,该温度被控制为 ±1℃。

[0196] 干燥炉设置如下。在干燥条件下,温度为在膜上面和下面的 30mm 处的温度。

[0197] 调整区(leveling zone)温度 25℃,没有空气量

[0198] 第一区上侧温度 105℃,下侧温度 105℃

[0199] 空气量,上面和下面都为 20-25m³/min

[0200] 第二区上侧温度 100℃,下侧温度 100℃

[0201] 空气量,上面和下面都为 30-35m³/min

[0202] 第三区上侧温度 95℃,下侧温度 100℃

[0203] 空气量,上面和下面都为 20-25m³/min

[0204] 第四区上侧温度 90℃,下侧温度 100℃

[0205] 上侧空气量 15-18m³/min,下侧空气量都为 20-25m³/min

[0206] 每一个区的长度都相同,并且总干燥时间为 18min。

[0207] 所述空气量是来自每一个区的空气出口的总空气量。在制备实施例 1、制备实施例 2 和制备实施例 3 中,该量在上述范围内变化。

[0208] 在这种干燥条件下,涂布膜表面一直到第三区都没有达到指触的干燥状态,这证实干燥条件几乎为恒定的速率。

[0209] 在进入第四区并且随后以减速干燥方式进行干燥之后不久,涂布膜表面达到指触状态的干燥。在这一点上,将在下侧的温度和空气量设定为比在上侧的高,以促进溶剂在涂布膜中的扩散。

[0210] 将热电偶支撑在膜上面的 10mm 处以及部分直接支撑在各个区中心处的空气出口下面,通过 10cm 间隔的监测证实温度为 ±1.5℃。

[0211] 通过将干燥之后变为自支撑的聚酰胺酸膜(GF)从聚酯膜上剥离,获得各个 GF,即,制备实施例 1、制备实施例 2 和制备实施例 3。该各个 GF 的 |IM_A-IM_B| 值分别为 0.8、1.2 和 3.9。

[0212] 通过使膜穿过氮气置换的连续加热处理炉,同时使其两端固定在针板拉幅机上,

以将所得 GF 中的每一个都进行条件如下的 2- 步骤加热,从而进行酰亚胺化反应:第一步骤:180°C、5min、温度升高速率 4°C/sec,第二步骤:400°C,5min。之后,通过历时 5 分钟冷却到室温,获得各个棕色的 IF(聚酰亚胺膜),即,IF 制备实施例 1、IF 制备实施例 2 和 IF 制备实施例 3。

[0213] 在 GF 的热处理过程中,将由芳族聚酰胺单丝股线制备的刷设置为与膜的两端接触,因而膜的两端能够被针板拉幅机的针销均匀地刺穿。

[0214] 各个所得 IF 的厚度和卷曲度是:IF 制备实施例 1 为 15 μm,2.8%,IF 制备实施例 2 为 15.1 μm,4.1%,而 IF 制备实施例 3 为 15 μm,7.5%。

[0215] (制备实施例 4-6)

[0216] 采用 PMDA 和 BPDA 作为芳族四羧酸二酐组分以及采用 ODA 和 P-PDA 作为二胺组分,将这四种单体以摩尔比为 1/0.5/1/0.5 的 PMDA/BPDA/ODA/P-PDA 在 DMF 中聚合,同时调节单体加入浓度为 16 质量%,以产生聚酰胺酸在 DMF 中的溶液。将所得聚酰胺酸溶液涂敷在不锈钢带(橡皮滚子/带之间的缝隙为 400 μm),以与制备实施例 1-3 中相同的方式干燥。通过将干燥之后变为自支撑的聚酰胺酸膜从不锈钢带上剥离之后,获得各种厚度为 49.5 μm 的生膜,即,制备实施例 4-6。各个 GF 的 $|IM_A-IM_B|$ 值分别为 1.4、4.2 和 4.8。

[0217] 通过使膜穿过氮气置换的连续加热处理炉,使所得 GF 在条件如下的 2- 步骤加热,从而进行酰亚胺化反应:第一步骤:180°C,3min,温度升高速率 4°C/sec,第二步骤:460°C,2min。之后,通过历时 5 分钟冷却到室温,获得各个厚度为 25 μm 的棕色 IF(聚酰亚胺膜),即,IF 制备实施例 4,IF 制备实施例 5 和 IF 制备实施例 6。

[0218] 在 GF 的热处理过程中,将由芳族聚酰胺单丝股线制备的刷设置为与膜的两端接触,因而膜的两端能够被针板拉幅机的针销均匀地刺穿。

[0219] 各个所得 IF 的厚度和卷曲度是:IF 制备实施例 4 为 15 μm,4.8%,IF 制备实施例 5 为 15.1 μm,7.8%,而 IF 制备实施例 6 为 15 μm,9.5%。

[0220] (制备实施例 7-9)

[0221] 将 AA(15 质量份)和 IQ(3 质量份)添加到在制备实施例 1 中获得的聚酰胺酸溶液(100 质量份)中,并且将该混合物涂敷到不锈钢带(橡皮滚子/带的缝隙 430 μm)上,并且在以与制备实施例 1-3 中类似的干燥器中干燥。干燥条件(在膜上面和下面 30mm 处的温度)为如下。

[0222] 调整区温度 25°C,没有空气量

[0223] 第一区温度 上面和下面都为 110°C

[0224] 空气量, 上面和下面都为 20-25m³/min

[0225] 第二区温度上面和下面都为 120°C

[0226] 空气量, 上面和下面都为 20-25m³/min

[0227] 第三区温度上面和下面都为 120°C

[0228] 空气量, 上面和下面都为 20-25m³/min

[0229] 第四区温度 上面和下面都为 120°C

[0230] 空气量, 上面和下面都为 20-25m³/min

[0231] 每一个区的长度都相同,并且总干燥时间为 9min。

[0232] 所述空气量是来自每一个区的空气出口的总空气量。在制备实施例 7、制备实施例

8 和制备实施例 9 中,该量在上述范围内变化。

[0233] 在这种干燥条件下,涂布膜表面在第二区的中心处达到指触的干燥状态,并且假定之后干燥是以减速干燥方式进行的。

[0234] 通过将干燥之后变为自支撑的聚酰胺酸膜 (GF) 从不锈钢带上剥离,获得三种 GF,即,制备实施例 7、制备实施例 8 和制备实施例 9。各个 GF 的 $|IM_A-IM_B|$ 值分别为 5.2、8.1 和 12.7。

[0235] 通过使膜穿过氮气置换的连续加热处理炉,同时使其两端固定在针板拉幅机上,以将所得 GF 中的每一个都进行条件如下的 2-步骤加热,从而进行酰亚胺化反应:第一步骤:180°C、5min、温度升高速率 4°C/sec,第二步骤:400°C,5min。之后,通过历时 5 分钟冷却到室温,获得各个棕色的 IF(聚酰亚胺膜),即,IF 制备实施例 7,IF 制备实施例 8 和 IF 制备实施例 9。

[0236] 各个所得 IF 的厚度和卷曲度是:IF 制备实施例 7 为 15 μ m,10.8%,IF 制备实施例 8 为 15.1 μ m,14.1%,而 IF 制备实施例 9 为 15 μ m,22.5%。

[0237] (制备实施例 10-12)

[0238] 将装备有氮气进口管、温度计和搅拌棒的容器用氮气置换,并且将 P-PDA 放入其内。然后,加入 DMAC,溶解完成之后,加入 BPDA,通过将按单体计的摩尔比为 1/1 的 P-PDA 和 BPDA 在 25°C 于 DMAC 中搅拌 5 小时,同时调节单体加入浓度为 15 质量%,以使混合物聚合。结果,获得棕色的粘性聚酰胺酸溶液。将 AA(15 质量份)和 IQ(3 质量份)加入到所得的聚酰胺酸溶液(100 质量份)中,并将该混合物涂敷到厚度为 188 微米并且宽度为 800mm 的聚酯膜(COSMOSHINE(注册商标)A4100,Toyo BosekiKabushiki Kaisha 生产)的无润滑剂表面上,涂布宽度为 740mm(橡皮滚子/带的缝隙为 430 μ m)。在连续穿过具有 4 个干燥区的连续干燥炉的过程中,膜被干燥。在每一个区中,在膜的上面和下面各自都设置了 3 排缝隙状空气出口,在各个空气出口之间的热空气温度被可控地设置为 $\pm 1.5^\circ\text{C}$,并且空气量差被可控地设置为 $\pm 3\%$ 。在宽度方向,对于相应于膜有效宽度的 1.2 倍的宽度,该温度被控制为 $\pm 1^\circ\text{C}$ 。

[0239] 在膜上面和下面的 30mm 处的温度设置为如下。

[0240] 干燥条件 A

[0241] 调整区温度 25°C,没有空气量

[0242] 第一区上侧温度 105°C,下侧温度 105°C

[0243] 空气量,上面和下面都为 20-25 m^3/min

[0244] 第二区上侧温度 100°C,下侧温度 100°C

[0245] 空气量,上面和下面都为 30-35 m^3/min

[0246] 第三区上侧温度 95°C,下侧温度 100°C

[0247] 空气量,上面和下面都为 20-25 m^3/min

[0248] 第四区上侧温度 90°C,下侧温度 100°C

[0249] 上侧空气量 15 m^3/min ,下侧空气量 20 m^3/min

[0250] 每一个区的长度都相同,并且总干燥时间为 18min。

[0251] 所述空气量是来自每一个区的空气出口的总空气量。在制备实施例 10,制备实施例 11 和制备实施例 12 中,该量在上述范围内变化。

[0252] 在这种干燥条件下,涂布膜表面一直到第三区都没有达到指触的干燥状态,这证实干燥条件几乎为恒速。

[0253] 在进入第四区并且随后以减速干燥方式进行干燥之后不久,涂布膜表面达到指触状态的干燥。在这一点上,将在下侧的温度和空气量设定为比在上侧的高,以促进溶剂在涂布膜中的扩散。

[0254] 将热电偶支撑在膜上面的 10mm 处以及部分直接支撑在各个区中心处的空气出口下面,通过 10cm 间隔的监测证实温度为 $\pm 1.5^{\circ}\text{C}$ 。

[0255] 通过将干燥之后变为自支撑的 GF(聚酰胺酸膜)从聚酯膜上剥离,获得各个 GF(生膜),即,制备实施例 10、制备实施例 11 和制备实施例 12。各个 GF 的 $|IM_A-IM_B|$ 值分别为 0.8、1.2 和 3.9。剥离环境温度为 27°C 。在下列制备实施例中,膜都在类似条件下进行剥离。

[0256] 通过使膜穿过氮气置换的连续加热处理炉,同时使其两端固定在针板拉幅机上,以将所得 GF(生膜)中的每一个都进行条件如下的 2-步骤加热,从而进行酰亚胺化反应: 第一步骤: 180°C 、5min、温度升高速率 $4^{\circ}\text{C}/\text{sec}$, 第二步骤: 400°C 、5min。之后,通过历时 5 分钟冷却到室温,获得各个棕色的聚酰亚胺膜,即, IF 制备实施例 10, IF 制备实施例 11 和 IF 制备实施例 12。

[0257] 在生膜的热处理过程中,将由芳族聚酰胺单丝股线制备的刷设置为与膜的两端接触,因而膜的两端能够被针板拉幅机的针销均匀地刺穿。

[0258] 各个所得 IF 的厚度和卷曲度是: IF 制备实施例 10 为 $15\mu\text{m}$, 2.6%, IF 制备实施例 11 为 $15.1\mu\text{m}$, 3.9%, 而 IF 制备实施例 12 为 $15\mu\text{m}$, 7.3%。

[0259] (制备实施例 13-15)

[0260] 将装备有氮气进口管、温度计和搅拌棒的容器用氮气置换,并且将 P-PDA 放入其内。然后,加入 DMAC,溶解完成之后,加入 BPDA,并且通过将按单体计的摩尔比为 1/1 的 P-PDA 和 BPDA 在 25°C 于 DMAC 中搅拌 5 小时,同时调节单体加入浓度为 15 质量%,以使混合物聚合。结果,获得棕色的粘性聚酰胺酸溶液。将所得聚酰胺酸溶液涂敷到不锈钢带(橡皮滚子/带之间的间隙为 $450\mu\text{m}$)上,并且以与在制备实施例 10-12 中的相同方式干燥。

[0261] 通过将干燥之后变为自支撑的 GF(聚酰胺酸膜)从聚酯膜上剥离,获得各个 GF,即,制备实施例 13、制备实施例 14 和制备实施例 15。各个 GF 的 $|IM_A-IM_B|$ 值分别为 1.1、1.5 和 4.2。

[0262] 通过使膜穿过氮气置换的连续加热处理炉,以将所得 GF 都进行条件如下的 2-步骤加热,从而进行酰亚胺化反应: 第一步骤: 180°C 、3min、温度升高速率 $4^{\circ}\text{C}/\text{sec}$, 第二步骤: 460°C 、2min。之后,通过历时 5 分钟冷却到室温,获得各个棕色的 IF,即, IF 制备实施例 13, IF 制备实施例 14 和 IF 制备实施例 15。

[0263] 在 GF 的热处理过程中,将由芳族聚酰胺单丝股线制备的刷设置为与膜的两端接触,因而膜的两端能够被针板拉幅机的针销均匀地刺穿。

[0264] 各个所得 IF 的厚度和卷曲度是: IF 制备实施例 13 为 $15\mu\text{m}$, 4.3%, IF 制备实施例 14 为 $15.1\mu\text{m}$, 5.5%, 而 IF 制备实施例 15 为 $15\mu\text{m}$, 8.3%。

[0265] (制备实施例 16-18)

[0266] 将 AA(15 质量份)和 IQ(3 质量份)加入到在制备实施例 10 中获得的聚酰胺酸溶

液(100 质量份)中,并且将该混合物涂敷到不锈钢带(橡皮滚子/带的缝隙 $430\mu\text{m}$)上,并以与在制备实施例 10-12 中的相同方式在干燥机中干燥。干燥条件(在膜上面和下面 30mm 处的温度)为如下。

[0267] 调整区温度 25°C , 没有空气量

[0268] 第一区温度 上面和下面都为 110°C

[0269] 空气量, 上面和下面都为 $20\text{-}25\text{m}^3/\text{min}$

[0270] 第二区温度上面和下面都为 120°C

[0271] 空气量, 上面和下面都为 $20\text{-}25\text{m}^3/\text{min}$

[0272] 第三区温度 上面和下面都为 120°C

[0273] 空气量, 上面和下面都为 $20\text{-}25\text{m}^3/\text{min}$

[0274] 第四区温度 上面和下面都为 120°C

[0275] 空气量, 上面和下面都为 $20\text{-}25\text{m}^3/\text{min}$

[0276] 各个区的长度都相等, 并且总干燥时间为 9min。

[0277] 所述空气量是来自每一个区的空气出口的总空气量。在制备实施例 16, 制备实施例 17 和制备实施例 18 中, 该量在上述范围内变化。

[0278] 在这种干燥条件下, 涂布膜表面在第二区的中心处达到指触的干燥状态, 并且假定之后干燥是以减速干燥方式进行的。

[0279] 通过将干燥之后变为自支撑的 GF 从不锈钢带上剥离, 获得三种 GF, 即, 制备实施例 16、制备实施例 17 和制备实施例 18。

[0280] 各个 GF 的 $|IM_A-IM_B|$ 值分别为 5.3、7.5 和 11.2。

[0281] 通过使膜穿过氮气置换的连续加热处理炉, 同时使其两端固定在针板拉幅机上, 以将所得 GF 中的每一个都进行条件如下的 2-步骤加热, 从而进行酰亚胺化反应: 第一步骤: 180°C 、5min、温度升高速率 $4^{\circ}\text{C}/\text{sec}$, 第二步骤: 400°C , 5min。之后, 通过历时 5 分钟冷却到室温, 获得各个棕色的 IF, 即, IF 制备实施例 16, IF 制备实施例 17 和 IF 制备实施例 18。

[0282] 各个所得 IF 的厚度和卷曲度是: IF 制备实施例 16 为 $15\mu\text{m}$, 10.5%, IF 制备实施例 17 为 $15.1\mu\text{m}$, 14.1%, 而 IF 制备实施例 18 为 $15\mu\text{m}$, 18.5%。

[0283] (实施例 1-6, 比较例 1-3)

[0284] < 粘合板的制备 >

[0285] 使用在制备实施例 1-9 中获得的各个聚酰亚胺膜, 以下列方式获得粘合板。

[0286] 使用 N, N-二甲基乙酰胺作为有机极性溶剂, 摩尔比为 9:1 的 1,3-二(3-氨基苯氧基)苯和 3,3'-二羟基-4,4'-二氨基联苯基为二胺化合物, 以及 3,3',4,4'-亚乙基二醇苯甲酸酯四羧酸二酐作为酯四羧酸, 获得聚酰胺酸聚合物的溶液。在减压下加热聚酰胺酸聚合物溶液, 以得到热塑性聚酰亚胺。

[0287] 将热塑性聚酰亚胺(80 质量份)、作为热固性树脂(环氧树脂)的 Epikote1032H60(100 质量份)以及作为固化剂的 4,4'-二氨基二苯醚(30 质量份)加入到作为有机溶剂的二氧戊烷(910 质量份)中, 并且该混合物通过搅拌溶解。以这种方式, 获得粘合剂溶液。

[0288] 通过将所得粘合剂溶液在其一个表面上形成有剥离层的 $12.5\mu\text{m}$ 厚的可剥离

聚对苯二甲酸乙二醇酯膜的一个表面上流延,并且在 60℃干燥 2 分钟,以产生形成有 2.5 μm-厚粘合层的聚对苯二甲酸乙二醇酯膜。

[0289] 将这样获得的形成有粘合层的聚对苯二甲酸乙二醇酯膜中的粘合层与在上述制备实施例中获得的聚酰亚胺膜的一个表面叠加并层压,以由各个聚酰亚胺膜(具有相同末端数量并且在上述制备实施例中获得的各个聚酰亚胺膜用于 KTS 实施例 1-6 中,而将在 IF 制备实施例 7-9 中获得的各个膜用于 KTS 比较例 1-3 中,下文中同样使用)得到一种表面粘合板。在所得粘合板中聚酰亚胺膜和粘合层的总厚度为 17.5 μm。

[0290] 将两个这样获得的膜的粘合层叠加并且层压在上述制备实施例中获得的聚酰亚胺膜的两个表面上,以由相应聚酰亚胺膜(RYS 实施例 1-6 和 RYS 比较例 1-3)得到相应的粘合板。在所得粘合板中聚酰亚胺膜和粘合层的总厚度为 20 μm。

[0291] 所得的每一个粘合板通过平均翘曲度进行评价。将平均翘曲度超过 10%的每一个板评价为 ×,将翘曲度超过 7%并且最高为 10%的板评价为 △,将显示 3-7%的板评价为 ○,而将显示低于 3%的板评价为 ⊙。

[0292] 结果,KTS 实施例 1、KTS 实施例 2 和 KTS 实施例 4 都为 ⊙,KTS 实施例 3 和 KTS 实施例 5 中所有都为 ○,KTS 实施例 6 为 △,而 KTS 比较例 1、KTS 比较例 2 和 KTS 比较例 3 都为 ×。

[0293] RYS 实施例 1、RYS 实施例 2、RYS 实施例 3、RYS 实施例 4 和 RYS 实施例 5 中所有都为 ⊙, RYS 实施例 6 为 ○, RYS 比较例 1 为 △,而 RYS 比较例 2 和 RYS 比较例 3 为 ×。

[0294] <金属-层压板的制备>

[0295] 使用在制备实施例 1-9 中获得的相应聚酰亚胺膜。将每一个聚酰亚胺膜都切开成 508mm 宽度的缝隙,并且进行电晕处理。然后,将 TOYO BOSEKI KABUSHIKI KAISHA 生产的 RV50(商品名)作为粘合剂涂敷到各个聚酰亚胺膜的表面上,至厚度为 18 μm,在 80℃的干燥箱中干燥 15min,由每一个聚酰亚胺膜获得各个粘合板。将电解铜箔(18 μm)的粘附处理表面和上述粘合板的粘合剂涂布表面进行配合,用硅氧烷橡胶辊式层压机在 120℃的辊温、60cm/min 的进料速率下进行层压,卷绕并且在 150℃的真空干燥器中处理 5 小时,以使粘合剂固化,由此由各个聚酰亚胺膜(KTM 实施例 1-6 和 KTM 比较例 1-3)获得各个金属-层压板。

[0296] 所得的各个金属-层压板通过平均翘曲度进行评价。将平均翘曲度超过 10%的金属-层压板评价为 ×,将翘曲度超过 7%并且最高为 10%的板评价为 △,将显示 3-7%的板评价为 ○,而将低于 3%的板评价为 ⊙。

[0297] 结果,KTM 实施例 1、KTM 实施例 2、KTS 实施例 3、KTM 实施例 4 和 KTM 实施例 5 中全部都为 ⊙,KTM 实施例 6 为 ○,KTM 比较例 1 为 △,而 KTM 比较例 2 和 KTM 比较例 3 为 ×。

[0298] <印刷电路板的制备>

[0299] 将在上述获得的各个金属-层压板(镀铜层压膜)在 105mm 宽度处切开狭缝,在两端冲击出用于运输的输送孔和用于校准的孔,并且在连续处理机上进行 COF 处理。然后,根据通常的单侧电路处理方法,将光致抗蚀剂涂敷在轧制铜箔的表面上,进行曝光,得到图案并显影。采用有图案的抗蚀剂作为掩模,蚀刻处理是采用氯化铁水溶液进行的。除垫衬之外,涂敷液体抗蚀剂型焊料抗蚀剂并干燥,然后进行掩模曝光和显影。将该垫衬电镀 1.5 μm 厚的锡,以从各个聚酰亚胺膜得到印刷电路板(用于 COF 的膜衬底)。在所得的各个用于

COF 的膜衬底上具有最小导线宽度的电路显示导线宽度 / 导线间隔 = 50/50 μm 。

[0300] 将半导体芯片安装在用于 COF 的所得膜衬底上, 粘合处理采用倒装片接合进行, 并且通过填充方法 (potting method) 进行树脂密封, 从而得到 2000 个各自的半导体包装 (SCJ 实施例 1-SCJ 实施例 6、SCJ 比较例 1-SCJ 比较例 3)。在所得相应半导体包装中的芯片 / 衬底之间的接触点的数量为 256。包装被设置在 ETAC(R) 温度循环测试装置 (Kusumoto Chemicals, Ltd. 生产) 上, 并且进行加热冷却测试。该测试包括每隔 30min 在低温 -50°C 和高温 150°C 之间重复温度升高和降低的加热和冷却。测试时间设定为 3000hr。该测试之后, 进行连续性测试, 并且确定连接点的不合格率。

[0301] 为了评价连接点, 将低于 10ppm 的不合格率评价为 \odot , 将 10-30ppm 评价为 \circ , 而将大于 30ppm 评价为 \times 。

[0302] 作为评价结果, SCJ 实施例 1、SCJ 实施例 2、SCJ 实施例 3、SCJ 实施例 4 和 SCJ 实施例 5 中所有都为 \odot , SCJ 实施例 6 为 \circ , SCJ 比较例 1、SCJ 比较例 2 和 SCJ 比较例 3 中所有都为 \times 。

[0303] (实施例 7-12, 比较例 4-6)

[0304] < 金属 - 层压板的制备 >

[0305] 使用在制备实施例 1-9 中获得的相应聚酰亚胺膜。将每一个聚酰亚胺膜都切开为 508mm 宽度的缝隙, 并且进行电晕处理。然后, 将 TOYOBOSEKI KABUSHIKI KAISHA 生产的 RV50 (商品名) 作为粘合剂涂敷到各个聚酰亚胺膜的两个表面上, 至厚度为 $18\mu\text{m}$, 在 80°C 的干燥箱中干燥 15min, 由每一个聚酰亚胺膜获得各个粘合板。将电解铜箔 ($12\mu\text{m}$) 的粘附处理表面和上述粘合板的粘合剂涂布表面进行配合, 用硅氧烷橡胶辊式层压机在 120°C 的辊温、60cm/min 的进料速率下进行层压, 卷绕并且在 150°C 的真空干燥器中处理 5 小时, 以使粘合剂固化, 由此由各个聚酰亚胺膜 (RYM 实施例 7-12 和 RYM 比较例 4-6) 获得各个双面金属 - 层压板。

[0306] 所得的各个金属 - 层压板通过平均翘曲度进行评价。将平均翘曲度超过 10% 的金属 - 层压板评价为 \times , 将翘曲度超过 7% 并且最高为 10% 的板评价为 \triangle , 将显示 3-7% 的板评价为 \circ , 而将低于 3% 的板评价为 \odot 。

[0307] 结果, RYM 实施例 7、RYM 实施例 8、RYS 实施例 9、RYM 实施例 10 和 RYM 实施例 11 中全部都为 \odot , RYM 实施例 12 为 \circ , RYM 比较例 4 为 \triangle , 而 RYM 比较例 5 和 RYM 比较例 6 为 \times 。

[0308] < 印刷电路板的制备 >

[0309] 在上述制备的各个双面金属 - 层压板的一个表面上, 采用液体抗蚀剂形成膜厚度为 $6\mu\text{m}$ 的负性抗蚀剂, 并且通过蚀刻移除铜层, 以形成 $4.8\text{cm} \times 4.8\text{cm}$ 测试电路图案, 该测试电路图案包含导线间隔 / 导线宽度为 $18\mu\text{m} / 12\mu\text{m}$ 的超细导线并且假定安装在 LCD 驱动器上。以上述方式, 在背侧形成晶格形状的 4mm 见方图案, 其中图案之间的距离为 0.5mm, 并且以相同方式由各个聚酰亚胺膜制备许多测试电路衬底 (TPR 实施例 7-12 和 TPR 比较例 4-6)。图案区域密度对于前面和背面都为 50%。

[0310] 如图 2 所示, 制备各个所制备测试电路衬底的三块板, 将实施例 1-6、比较例 1-3 的各个粘合板放置在相应测试电路衬底 (RYS 实施例 1-6 和 RYS 比较例 1-3) 之间, 并且将实施例 1-6、比较例 1-3 的各个单面粘合板放置在各个测试电路衬底 (KTS 实施例 1-6 和 KTS

比较例 1-3) 的最外层,因而它们都由相同的聚酰亚胺膜构成,通过在 150°C 的热压将它们层压,以得到相应的测试多层衬底。将所得多层衬底在 260°C 的锡-银焊料浴中浸渍 15 秒,并且通过观察评价是否存在图案畸形。

[0311] 在来自 IF 制备实施例 1-6 的聚酰亚胺膜的相应测试多层衬底中,没有观察到图案的分离。然而,在来自 IF 制备实施例 7-9 的聚酰亚胺膜的相应测试多层衬底中,观察到图案的分离。

[0312] 此外,为了观察截面,将各个测试多层衬底以可以使截面在超细布线图案的宽度方向上露出的方向进行切割,嵌入树脂中,在端面抛光,并且在显微镜下以放大视图观察。评价在测试多层衬底之间的粘合板是否具有如图 3 所示的变形。

[0313] 在使用 IF 制备实施例 1-6 的聚酰亚胺膜的相应测试多层衬底中,没有观察到粘合板的变形。然而,在使用 IF 制备实施例 7-9 的聚酰亚胺膜的相应测试多层衬底中,观察到粘合板变形。

[0314] (实施例 13-18,比较例 7-9)

[0315] < 粘合板的制备 >

[0316] 使用在制备实施例 10-18 中获得的相应聚酰亚胺膜,以下列方式获得粘合板。

[0317] 使用 N,N-二甲基乙酰胺作为有机极性溶剂,使用摩尔比为 9 : 1 的 1,3-二(3-氨基苯氧基)苯和 3,3'-二羟基-4,4'-二氨基联苯基作为二胺化合物,以及使用 3,3',4,4'-亚乙基二醇苯甲酸酯四羧酸二酐作为酯四羧酸,获得聚酰胺酸聚合物的溶液。在减压下加热聚酰胺酸聚合物溶液,以得到热塑性聚酰亚胺。

[0318] 将热塑性聚酰亚胺(80 质量份)、作为热固性树脂(环氧树脂)的 Epikote1032H60(100 质量份)以及作为固化剂的 4,4'-二氨基二苯醚(30 质量份)加入到作为有机溶剂的二氧戊烷(910 质量份)中,并且该混合物通过搅拌溶解。以这种方式,获得粘合剂溶液。

[0319] 通过将所得粘合剂溶液在其一个表面上形成有剥离层的 12.5 μm 厚的可剥离聚对苯二甲酸乙二醇酯膜的一个表面上流延,并且在 60°C 干燥 2 分钟,以产生 2.5 μm 厚的粘合层。

[0320] 将这样获得膜的粘合层与在上述制备实施例中获得的聚酰亚胺膜的一个表面叠加并层压,以由每个聚酰亚胺膜(KTS 实施例 13-18 和 KTS 比较例 7-9;在上述制备实施例 10-15 中获得的相应聚酰亚胺膜用于 KTS 实施例 13-18,而将在上述制备实施例 16-18 中获得的相应聚酰胺膜用于 KTS 比较例 7-9,下文同)得到各个单面粘合板。在所得粘合板中聚酰亚胺膜和粘合层的总厚度为 17.5 μm。

[0321] 将两个这样获得的膜的粘合层叠加并且层压在上述制备实施例中获得的聚酰亚胺膜的两个表面上,以由相应聚酰亚胺膜(RYS 实施例 13-18 和 RYS 比较例 7-9)得到相应的粘合板。在所得粘合板中聚酰亚胺膜和粘合层的总厚度为 20 μm。

[0322] 所得的每一个粘合板通过平均翘曲度进行评价。将平均翘曲度超过 10% 的每一个板评价为 ×,将翘曲度超过 7% 并且最高为 10% 的板评价为 △,将显示 3-7% 的板评价为 ○,而将显示低于 3% 的板评价为 ⊙。

[0323] 结果,KTS 实施例 13、KTS 实施例 14、KTS 实施例 16 都为 ⊙,KTS 实施例 15 和 KTS 实施例 17 中所有都为 ○,KTS 实施例 18 为 △,而 KTS 比较例 7、KTS 比较例 8 和 KTS 比较例

9 中所有都为 ×。

[0324] RYS 实施例 13、RYS 实施例 14、RYS 实施例 15、RYS 实施例 16 和 RYS 实施例 17 中所有都为 ⊙, RYS 实施例 18 为 ○, RYS 比较例 7 为 △, 而 RYS 比较例 8 和 RYS 比较例 9 为 ×。

[0325] < 金属 - 层压板的制备 >

[0326] 使用在制备实施例 10-18 中获得的相应聚酰亚胺膜。将每一个聚酰亚胺膜都切开成 508mm 宽度的缝隙, 并且进行电晕处理。然后, 将 TOYOBOSEKI KABUSHIKI KAISHA 生产的 RV50 (商品名) 作为粘合剂涂敷到各个聚酰亚胺膜的表面上, 至厚度为 18 μm, 在 80℃ 的干燥箱中干燥 15min, 由每一个聚酰亚胺膜获得各个粘合板。将 JAPAN ENERGYCORPORATION 制造的轧制铜箔 (BHY-22-T, 商品名, 18 μm) 的粘附处理表面和上述粘合板的粘合剂涂布表面进行配合, 用硅氧烷橡胶辊式层压机在 120℃ 的辊温、60cm/min 的进料速率下进行层压, 卷绕并且在 150℃ 的真空干燥器中处理 5 小时, 以使粘合剂固化, 由此由各个聚酰亚胺膜 (KTM 实施例 13-18 和 KTM 比较例 7-9) 获得各个金属 - 层压板。

[0327] 所得的各个金属 - 层压板通过平均翘曲度进行评价。将平均翘曲度超过 10% 的金属 - 层压板评价为 ×, 将翘曲度超过 7% 并且最高为 10% 的板评价为 △, 将显示 3-7% 的板评价为 ○, 而将低于 3% 的板评价为 ⊙。

[0328] 结果, KTM 实施例 13、KTM 实施例 14、KTS 实施例 15、KTM 实施例 16 和 KTM 实施例 17 中全部都为 ⊙, KTM 实施例 18 为 ○, KTM 比较例 7 为 △, 而 KTM 比较例 8 和 KTM 比较例 9 为 ×。

[0329] < 印刷电路板的制备 >

[0330] 将在上述获得的各个金属 - 层压板 (镀铜层压膜) 在 105mm 宽度处切开狭缝, 在两端冲击出用于运输的输送孔和用于校准定位的孔, 并且在连续处理机上进行 COF 处理。然后, 根据通常的单面电路处理方法, 将光致抗蚀剂涂敷在轧制铜箔的表面上, 进行曝光, 得到图案并显影。采用有图案的抗蚀剂作为掩模, 蚀刻处理是采用氯化铁水溶液进行的。除垫衬 (pad) 之外, 涂敷液体抗蚀剂型焊料抗蚀剂并干燥, 然后进行掩模曝光和显影。将该垫衬电镀 1.5 μm 厚的锡, 以从各个聚酰亚胺膜得到印刷电路板 (用于 COF 的膜衬底)。在所得的各个用于 COF 的膜衬底上具有最小导线宽度的电路显示导线宽度 / 导线间隔 = 60/60 μm。

[0331] 将半导体芯片安装在用于 COF 的所得膜衬底上, 粘合处理采用倒装片接合进行, 并且通过填充方法进行树脂密封, 从而得到相应的半导体包装 (SCJ 实施例 13-SCJ 实施例 18、SCJ 比较例 7-SCJ 比较例 9)。在所得相应半导体包装中的芯片 / 衬底之间的接触点的数量为 256。包装被设置在 ETAC (R) 温度循环测试装置 (Kusumoto Chemicals, Ltd. 生产) 上, 并且进行加热冷却测试。该测试包括每隔 30min 在低温 -50℃ 和高温 150℃ 之间重复加热和冷却。测试时间设定为 3000hr。该测试之后, 进行连续性测试, 并且确定连接点的不合格率。

[0332] 为了评价连接点, 将低于 10ppm 的不合格率评价为 ⊙, 将 10-30ppm 评价为 ○, 而将大于 30ppm 评价为 ×。

[0333] 作为评价结果, SCJ 实施例 13、SCJ 实施例 14、SCJ 实施例 15、SCJ 实施例 16 和 SCJ 实施例 17 中所有都为 ⊙, SCJ 实施例 18 为 ○, SCJ 比较例 7、SCJ 比较例 8 和 SCJ 比较例 9 中所有都为 ×。

[0334] (实施例 19-24, 比较例 10-12)

[0335] < 金属 - 层压板的制备 >

[0336] 使用在制备实施例 10-18 中获得的相应聚酰亚胺膜。将每一个聚酰亚胺膜都切开为 508mm 宽度的缝隙, 并且进行电晕处理。然后, 将 TOYOBOSEKI KABUSHIKI KAISHA 生产的 RV50(商品名) 作为粘合剂涂敷到各个聚酰亚胺膜的两个表面上, 至厚度为 $18\ \mu\text{m}$, 在 80°C 的干燥箱中干燥 15min, 由每一个聚酰亚胺膜获得各个粘合板。将电解铜箔 ($12\ \mu\text{m}$) 的粘附处理表面和上述粘合板的粘合剂涂布表面进行配合, 用硅氧烷橡胶辊式层压机在 120°C 的辊温、60cm/min 的进料速率下进行层压, 卷绕并且在 150°C 的真空干燥器中处理 5 小时, 以使粘合剂固化, 由此由各个聚酰亚胺膜 (RYM 实施例 19-RYM 实施例 24 和 RYM 比较例 10-RYM 比较例 12) 获得各个双面金属 - 层压板。

[0337] 所得的各个金属 - 层压板通过平均翘曲度进行评价。将平均翘曲度超过 10% 的金属 - 层压板评价为 \times , 将翘曲度超过 7% 并且最高为 10% 的板评价为 \times , 将翘曲度超过 7% 并且最高为 10% 的板评价为 Δ , 将显示 3-7% 的板评价为 \circ , 而将低于 3% 的板评价为 \odot 。

[0338] 结果, RYM 实施例 19、RYM 实施例 20、RYS 实施例 21、RYM 实施例 22 和 RYM 实施例 23 中全部都为 \odot , RYM 实施例 24 为 \circ , RYM 比较例 10 为 Δ , 而 RYM 比较例 11 和 RYM 比较例 12 为 \times 。

[0339] < 印刷电路板的制备 >

[0340] 在上述制备的各个双面金属 - 层压板的一个表面上, 采用液体抗蚀剂形成膜厚度为 $6\ \mu\text{m}$ 的负性抗蚀剂, 并且通过蚀刻移除铜层, 以形成 $4.8\text{cm} \times 4.8\text{cm}$ 测试电路图案, 该测试电路图案包含导线间隔 / 导线宽度为 $17\ \mu\text{m} / 13\ \mu\text{m}$ 的超细导线并且假定安装在 LCD 驱动器上。以上述相同的方式, 在背侧形成晶格形状的 4mm 见方图案, 其中图案之间的距离为 0.5mm, 并且以相同方式由各个聚酰亚胺膜制备许多测试电路衬底 (TPR 实施例 19-TPR 实施例 24 和 TPR 比较例 10-TPR 比较例 12)。图案区域密度对于前面和背面都为 50%。

[0341] 制备各个所制备测试电路衬底的三块板, 将实施例 13-18、比较例 7-9 的各个粘合板放置在相应测试电路衬底 (RYS 实施例 13-RYS 实施例 18 和 RYS 比较例 7-RYS 比较例 9) 之间, 并且将实施例 13-18、比较例 7-9 的各个单面粘合板放置在各个测试电路衬底 (KTS 实施例 13-KTS 实施例 18 和 KTS 比较例 10-KTS 比较例 12) 的最外层上, 因而它们都由相同的聚酰亚胺膜构成, 通过在 150°C 的热压将它们层压, 以得到具有多个层的相应测试多层衬底。将所得多层衬底在 260°C 的锡 - 银焊料浴中浸渍 15 秒, 并且通过观察评价是否存在图案畸形。

[0342] 在采用 IF 制备实施例 10-15 的聚酰亚胺膜的相应测试多层衬底中, 没有观察到图案的分离。然而, 在使用 IF 制备实施例 16-18 的聚酰亚胺膜的相应测试多层衬底中, 观察到图案的分离。

[0343] 此外, 为了观察截面, 将各个测试多层衬底以可以使截面在超细布线图案的宽度方向上露出的方向进行切割, 嵌入树脂中, 在端面抛光, 并且在显微镜下以放大视图观察。评价在测试多层衬底之间的粘合板是否具有变形。

[0344] 在使用 IF 制备实施例 10-15 的聚酰亚胺膜的相应测试多层衬底中, 没有观察到粘合板的变形。然而, 在使用 IF 制备实施例 16-18 的聚酰亚胺膜的相应测试多层衬底中, 观察到粘合板变形。

[0345] (实施例 25-30、比较例 13-15)

[0346] < 粘合板的制备 >

[0347] 采用在制备实施例 1-9 中获得的各个聚酰亚胺膜,根据如下获得粘合板。

[0348] 将 N-甲基-2-吡咯烷酮放置在装备有搅拌器和氮气进口管的反应器中,并且将摩尔比为 1000 : 1000 的 1,3-二(4-氨基苯氧基)苯和 2,3,3',4'-联苯基四羧酸二酐加入到 22 质量%的单体浓度中,此外,以相对于单体重量为 0.1 质量%的比例加入磷酸三苯酯。在加入完毕之后,将反应连续进行 1 小时,同时保持在 25°C 以得到聚酰胺酸(SA1)溶液。所得到的聚酰胺酸显示为 $n_{sp}/Cl.6$ 。

[0349] 采用双面辊涂机,将 SA1 涂敷到在制备实施例中获得的各个聚酰亚胺膜的一个表面上,涂敷至 7 μm 的干燥厚度,并且在 90°C 干燥 30min。干燥之后的膜穿过连续加热处理炉,历时 20min 将温度从 200°C 几乎直线升高到 380°C,冷却历时 10min,获得各个单面粘合板,每一个单面粘合板各自都是其中在各个 15 μm -厚棕色聚酰亚胺膜的一个表面上安置有 4 μm -厚热塑性聚酰亚胺的热压粘合多层聚酰亚胺膜(KTS 实施例 25-30 和 KTS 比较例 13-15;在 KTS 实施例 25-30 中使用在上述制备实施例 1-6 中获得的各个聚酰亚胺膜,而在 KTS 比较例 13-15 中使用在上述制备实施例 7-9 中获得的各个聚酰胺膜,下文中相同)。

[0350] 类似地,使用双面辊涂机,将这种 SA1 涂敷到在上述制备实施例中获得的各个聚酰亚胺膜的两个表面上,涂敷至 7 μm 的干燥厚度,并且在 90°C 干燥 30min。干燥之后的膜穿过连续加热处理炉,历时 20min 将温度从 200°C 几乎直线升高到 380°C,冷却历时 10min,获得各个双面粘合板,每一个双面粘合板各自都是其中在各个 15 μm -厚棕色聚酰亚胺膜的两个表面上安置有 4 μm -厚热塑性聚酰亚胺的热压粘合多层聚酰亚胺膜(RYS 实施例 25-30 和 RYS 比较例 13-15)。在所获得的每一个双面粘合板中聚酰亚胺膜和粘合层的总厚度为 23 μm 。

[0351] 所得的各个粘合板通过平均翘曲度进行评价。将平均翘曲度超过 10% 的粘合板评价为 \times ,将翘曲度超过 7% 并且最高为 10% 的板评价为 Δ ,将显示 3-7% 的板评价为 \circ ,而将低于 3% 的板评价为 \odot 。

[0352] 结果,KTS 实施例 25、KTS 实施例 26 和 KTS 实施例 28 中所有都为 \odot ,KTS 实施例 27 和 KTS 实施例 29 为 \circ ,KTS 实施例 30 为 Δ ,KTS 比较例 13、KTS 比较例 14 和 KTS 比较例 15 中所有都为 \times 。

[0353] RYS 实施例 25、RYS 实施例 26、RYS 实施例 27、RYS 实施例 28 和实施例 29 中所有都为 \odot ,RYS 实施例 30 为 \circ ,RYS 比较例 13 为 Δ ,RYS 比较例 14 和 RYS 比较例 15 为 \times 。

[0354] < 金属-层压板的制备 >

[0355] 采用辊内部加热和外部加热组合式的热压粘合机,加热使辊表面温度升高至 240°C。将所获得的热压粘合多层聚酰亚胺膜在辊之间穿过,从其两侧供应 18 μm -厚电解铜箔(CF-T9, FUKUDA METAL FOIL & POWDERCO., LTD. 制备),并且使用由铜箔/热粘合性多层聚酰亚胺膜/铜箔制成的各个聚酰亚胺膜,以得到各个双面金属-层压板(RYM 实施例 25-30 和 RYM 比较例 13-15)。

[0356] 所得的各个金属-层压板通过平均翘曲度进行评价。将平均翘曲度超过 10% 的各个金属-层压板评价为 \times ,将翘曲度超过 7% 并且最高为 10% 的板评价为 Δ ,将显示 3-7% 的板评价为 \circ ,而将低于 3% 的板评价为 \odot 。

[0357] 结果,RYM 实施例 25、RYM 实施例 26、RYS 实施例 27、RYM 实施例 28 和 RYM 实施例

29 中全都为⊙, RYM 实施例 30 为○, RYM 比较例 13 为△, 和 RYM 比较例 14 和 RYM 比较例 15 为×。

[0358] < 印刷电路板的制备 >

[0359] 在上述制备的各个双面金属-层压板的一个表面上, 采用液体抗蚀剂形成膜厚度为 $6\ \mu\text{m}$ 的负性抗蚀剂, 并且通过蚀刻移除铜层, 以形成 $4.8\text{cm}\times 4.8\text{cm}$ 测试电路图案, 该测试电路图案包含导线间隔/导线宽度为 $60\ \mu\text{m}/40\ \mu\text{m}$ 的超细导线并且假定安装在 LCD 驱动器上。以上述相同的方式, 在背侧形成晶格形状的 4mm 见方图案, 其中图案之间的距离为 0.5mm , 并且以相同方式由各个聚酰亚胺膜制备许多测试电路衬底 (TPR 实施例 25-30 和 TPR 比较例 13-15)。图案区域密度对于前面和背面都为 50%。

[0360] 制备各个所制备测试电路衬底的三块板, 将实施例 25-30、比较例 13-15 的各个粘合板放置在相应测试电路衬底 (RYS 实施例 25-30 和 RYS 比较例 13-15) 之间, 并且将实施例 25-30、比较例 13-15 的各个单侧粘合板 放置在各个测试电路衬底 (KTS 实施例 25-30 和 KTS 比较例 13-15) 的最外层, 因而它们都由相同的聚酰亚胺膜构成, 通过热压粘合将它们层压, 以得到相应测试多层衬底。

[0361] 在来自 IF 制备实施例 1-6 的聚酰亚胺膜的相应测试多层衬底中, 没有观察到图案的分离。然而, 在来自 IF 制备实施例 7-9 的聚酰亚胺膜的相应测试多层衬底中, 观察到图案的分离。

[0362] 此外, 为了观察截面, 将各个测试多层衬底以可以使截面在超细布线图案的宽度方向上露出的方向进行切割, 嵌入树脂中, 在端面抛光, 并且在显微镜下以放大视图观察。评价在测试多层衬底之间的粘合板是否具有变形。在使用 IF 制备实施例 1-6 的聚酰亚胺膜的相应测试多层衬底中, 没有观察到粘合板的变形。然而, 在使用 IF 制备实施例 7-9 的聚酰亚胺膜的相应测试多层衬底中, 观察到粘合板变形。

[0363] (实施例 31-36, 比较例 16-18)

[0364] < 粘合板的制备 >

[0365] 采用在制备实施例 10-18 中获得的各个聚酰亚胺膜, 根据如下获得粘合板。

[0366] 将 N-甲基-2-吡咯烷酮放置在装备有搅拌器和氮气进口管的反应器中, 并且将摩尔比为 1000 : 1000 的 1,3-二(4-氨基苯氧基)苯和 2,3,3',4'-联苯基四羧酸二酐加入到 22 质量%的单体浓度中, 此外, 以相对于单体质量为 0.1 质量%的比例加入磷酸三苯酯。在加入完毕之后, 将反应连续进行 1 小时, 同时保持在 25°C 以得到聚酰胺酸 (SA1) 溶液。所得到的聚酰胺酸显示为 $\eta_{\text{sp}}/C1.6$ 。

[0367] 采用双面辊涂机, 将 SA1 涂敷到在制备实施例中获得的各个聚酰亚胺膜的一个表面上, 涂敷至 $7\ \mu\text{m}$ 的干燥厚度, 并且在 90°C 干燥 30min。干燥之后的膜穿过连续加热处理炉, 历时 20min 将温度从 200°C 几乎直线升高到 380°C , 冷却历时 10min, 获得各个单面粘合板, 每一个单面粘合板各自都是其中在各个 $15\ \mu\text{m}$ -厚棕色聚酰亚胺膜的一个表面上安置有 $4\ \mu\text{m}$ -厚热塑性聚酰亚胺的热压粘合多层聚酰亚胺膜 (KTS 实施例 31-36 和 KTS 比较例 16-18; 在 KTS 实施例 31-36 中使用在上述制备实施例 10-15 中获得的 各个聚酰亚胺膜, 而在 KTS 比较例 16-18 中使用在上述制备实施例 16-18 中获得的各个聚酰胺膜, 下文中相同)。

[0368] 类似地, 使用双面辊涂机, 将这种 SA1 涂敷到在上述制备实施例中获得的各个聚

酰亚胺膜的两个表面上,涂敷至 $7\ \mu\text{m}$ 的干燥厚度,并且在 90°C 干燥 30min。干燥之后的膜穿过连续加热处理炉,历时 20min 将温度从 200°C 几乎直线升高到 380°C ,冷却历时 10min,获得各个双面粘合板,每一个双面粘合板各自都是其中在各个 $15\ \mu\text{m}$ -厚棕色聚酰亚胺膜的两个表面上安置有 $4\ \mu\text{m}$ -厚热塑性聚酰亚胺的热压粘合多层聚酰亚胺膜(RYS 实施例 31-36 和 RYS 比较例 16-18)。在所获得的每一个双面粘合板中聚酰亚胺膜和粘合层的总厚度为 $23\ \mu\text{m}$ 。

[0369] 所得的各个粘合板通过平均翘曲度进行评价。将平均翘曲度超过 10% 的每一个板都评价为 \times ,将翘曲度超过 7% 并且最高为 10% 的板评价为 Δ ,将显示 3-7% 的板评价为 \circ ,而将低于 3% 的板评价为 \odot 。

[0370] 结果,KTS 实施例 31、KTS 实施例 32 和 KTS 实施例 34 都为 \odot ,KTS 实施例 33 和 KTS 实施例 35 中全都为 \circ ,KTS 实施例 36 为 Δ ,而 KTS 比较例 16、KTS 比较例 17 和 KTS 比较例 18 中全都为 \times 。

[0371] RYS 实施例 31、RYS 实施例 32、RYS 实施例 33、RYS 实施例 34 和 RYS 实施例 35 中全都为 \odot ,RYS 实施例 36 为 \circ ,RYS 比较例 16 为 Δ ,而 RYS 比较例 17 和 RYS 比较例 18 为 \times 。

[0372] <金属-层压板的制备>

[0373] 采用辊内部加热和外部加热组合式的热压粘合机,加热使辊表面温度升高至 240°C 。将所获得的热压粘合多层聚酰亚胺膜在辊之间穿过,从其两侧供应 $18\ \mu\text{m}$ -厚电解铜箔(CF-T9,FUKUDAMETAL FOIL & POWDERCO.,LTD. 制备),并且使用由铜箔/热粘合性多层聚酰亚胺膜/铜箔制成的各个聚酰亚胺膜,以得到各个双面金属-层压板(RYM 实施例 31-36 和 RYM 比较例 16-18)。

[0374] 所得的各个金属-层压板通过平均翘曲度进行评价。将平均翘曲度超过 10% 的各个金属-层压板评价为 \times ,将翘曲度超过 7% 并且最高为 10% 的板评价为 Δ ,将显示 3-7% 的板评价为 \circ ,而将低于 3% 的板评价为 \odot 。

[0375] 结果,RYM 实施例 31、RYM 实施例 32、RYS 实施例 33、RYM 实施例 34 和 RYM 实施例 35 中全都为 \odot ,RYM 实施例 36 为 \circ ,RYM 比较例 16 为 Δ ,而 RYM 比较例 17 和 RYM 比较例 18 为 \times 。

[0376] <印刷电路板的制备>

[0377] 在上述制备的各个双面金属-层压板的一个表面上,采用液体抗蚀剂形成膜厚度为 $6\ \mu\text{m}$ 的负性抗蚀剂,并且通过蚀刻移除铜层,以形成 $4.8\text{cm}\times 4.8\text{cm}$ 测试电路图案,该测试电路图案包含导线间隔/导线宽度为 $60\ \mu\text{m}/40\ \mu\text{m}$ 的超细导线并且假定安装在 LCD 驱动器上。以上述相同的方式,在背侧形成晶格形状的 4mm 见方图案,其中图案之间的距离为 0.5mm ,并且采用各个聚酰亚胺膜,以相同方式制备许多测试电路衬底(TPR 实施例 31-36 和 TPR 比较例 16-18)。图案区域密度对于前面和背面都为 50%。

[0378] 制备各个所制备测试电路衬底的三块板,将实施例 31-36、比较例 16-18 的各个粘合板放置在相应测试电路衬底(RYS 实施例 31-36 和 RYS 比较例 16-18)之间,并且将实施例 31-36、比较例 16-18 的各个单面粘合板放置在各个测试电路衬底(KTS 实施例 31-36 和 KTS 比较例 16-18)的最外层,因而它们都由相同的聚酰亚胺膜构成,通过热压粘合将它们层压,以得到相应测试多层衬底。

[0379] 在来自 IF 制备实施例 10-15 的聚酰亚胺膜的相应测试多层衬底中,没有观察到图

案的分离。然而,在来自 IF 制备实施例 16-18 的聚酰亚胺膜的相应测试多层衬底中,观察到图案的分离。

[0380] 此外,为了观察截面,将各个测试多层衬底以可以使截面在超细布线图案的宽度方向上露出的方向进行切割,嵌入树脂中,在端面抛光,并且在显微镜下以放大视图观察。评价在测试多层衬底之间的粘合板是否具有变形。

[0381] 在使用 IF 制备实施例 10-15 的聚酰亚胺膜的相应测试多层衬底中,没有观察到粘合板的变形。然而,在使用 IF 制备实施例 16-18 的聚酰亚胺膜的相应测试多层衬底中,观察到粘合板变形。

[0382] 工业可适用性

[0383] 根据本发明,可以获得使用聚酰亚胺膜作为衬底膜的粘合板、金属-层压板和印刷电路板。例如,在印刷电路板中,在聚酰亚胺膜的一个表面或两个表面上形成金属箔层,例如,从金属箔层上移除不必要部分,形成导线宽度为 5-30 μm 、导线间隔为 5-30 μm 并且厚度为约 3-40 μm 的布线图案。

[0384] 尽管在这种金属箔层的层压过程中热处理等影响在各种处理中使用由这样的聚酰亚胺膜构成的粘合板等的衬底膜,即,在前表面和后表面之间显示性质差尤其是该膜在 300°C 热处理之后的卷曲度差的聚酰亚胺膜,但是在一定程度上下,该聚酰亚胺膜尤其是在高温处理过程中几乎不显示翘曲或变形。结果,提高了所获得印刷电路板等的质量和收率。即使在这样的印刷电路板等应用了连续高温处理(例如,退火处理、焊料处理等)之后,该膜也可以保持平面性。因此,可以提高其产率。

[0385] 如上所述,作为耐热性膜的聚酰亚胺膜通常与热接触,当将膜应用于工业产品的衬底等时,在 300°C 热处理之后,加热所带来的膜的低卷曲度是非常重要的品质。

[0386] 本发明使用特殊聚酰亚胺膜的粘合板、金属-层压板和印刷电路板在工业上是非常重要的,因为其作为暴露于高温的电子零件等的应用防止在制备过程中衬底翘曲和变形的发展容易性,并且改善了电子零件的质量和收率。

[0387] 本申请是以在日本提交的专利申请 2005-122566、2005-122567、2005-122568 和 2005-122569 为基础的,这样专利申请的内容通过这种引用全部结合在此。

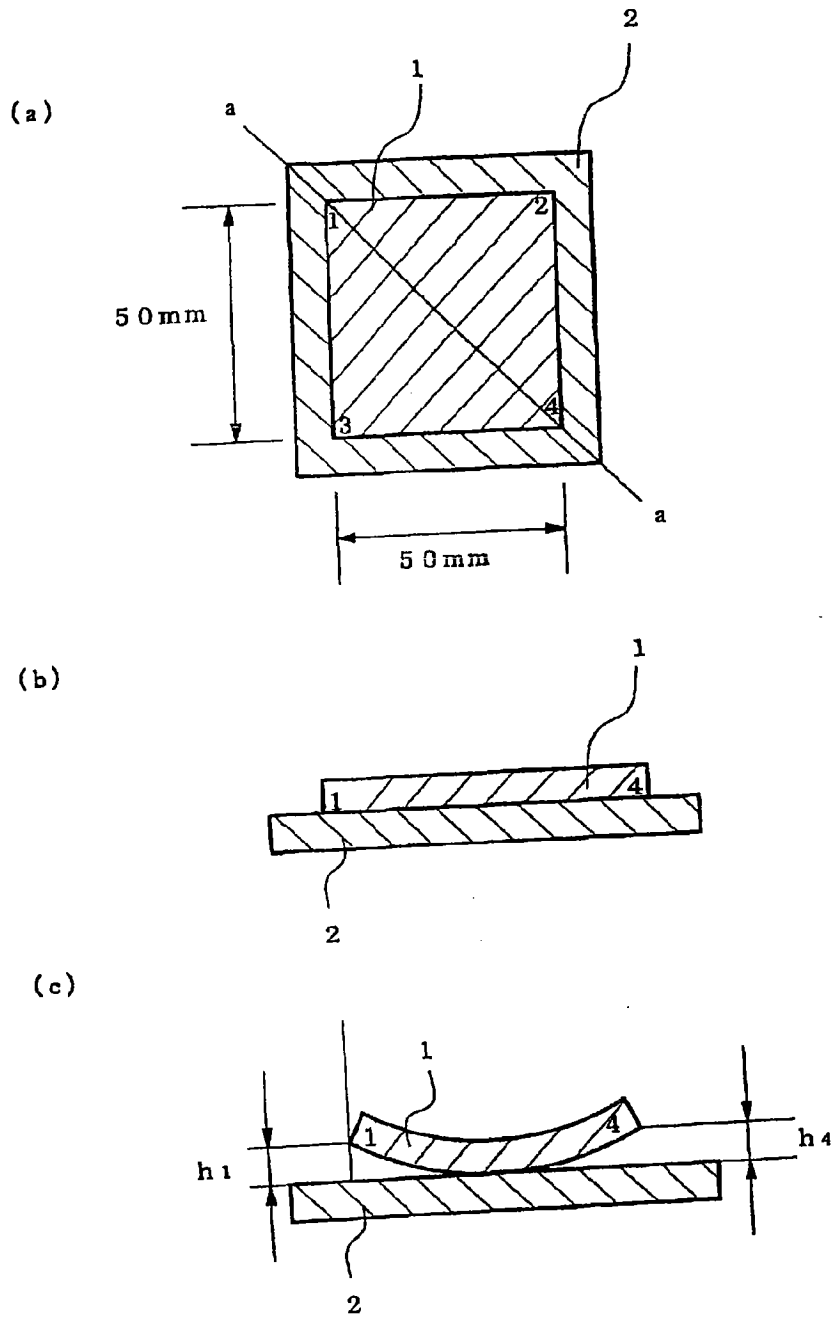


图 1

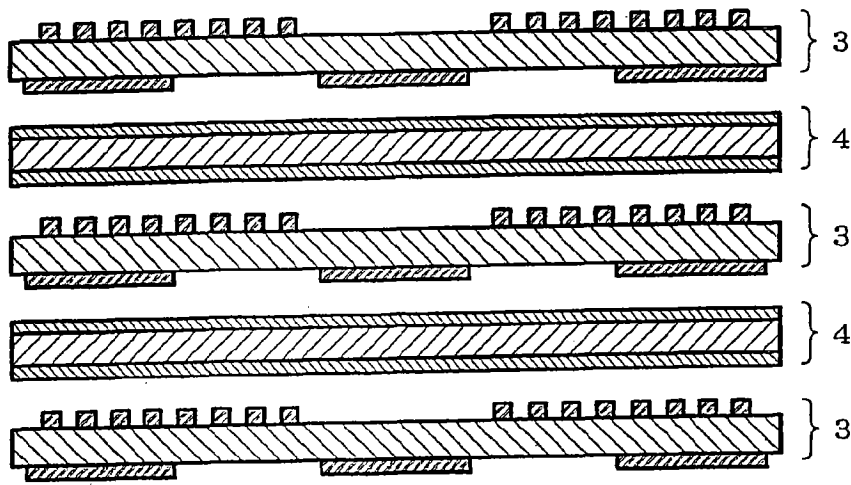


图 2

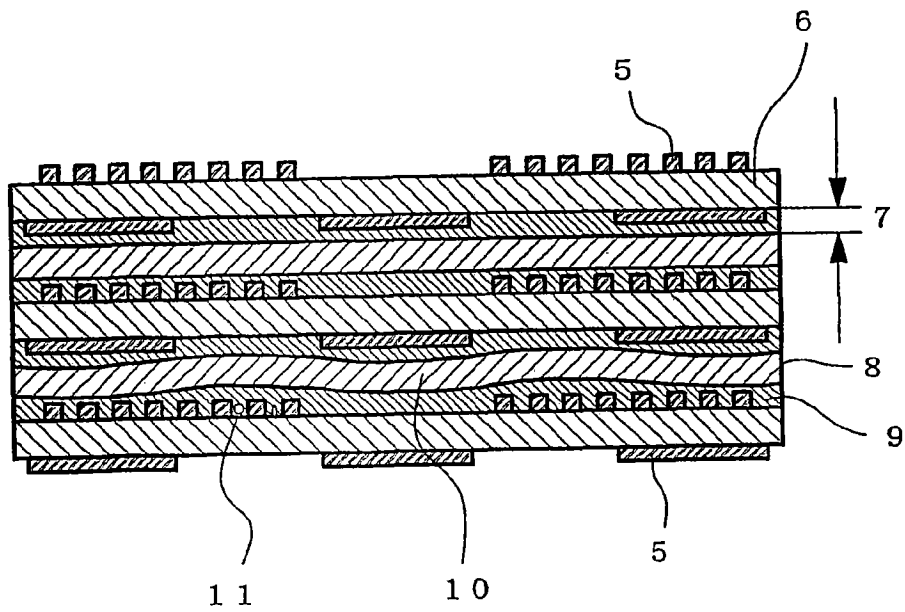


图 3