

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200480038951.2

[51] Int. Cl.

*C08J 5/18 (2006.01)*  
*C08G 73/22 (2006.01)*  
*H05K 1/03 (2006.01)*  
*C08L 29/04 (2006.01)*

[43] 公开日 2007年1月17日

[11] 公开号 CN 1898308A

[22] 申请日 2004.12.27

[21] 申请号 200480038951.2

[30] 优先权

[32] 2003.12.26 [33] JP [31] 434160/2003

[32] 2003.12.26 [33] JP [31] 435671/2003

[32] 2004.5.25 [33] JP [31] 155084/2004

[32] 2004.9.1 [33] JP [31] 254049/2004

[32] 2004.9.10 [33] JP [31] 263869/2004

[86] 国际申请 PCT/JP2004/019528 2004.12.27

[87] 国际公布 WO2005/063860 日 2005.7.14

[85] 进入国家阶段日期 2006.6.26

[71] 申请人 东洋纺织株式会社

地址 日本国大阪府

[72] 发明人 堤正幸 前田乡司 河原惠造

吉田武史 冈本和丈 森野盛雄

上村彰一 永良哲庸 高桥则子

尾山宽子 仓原俊次 安井润

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司

代理人 王 旭

权利要求书 2 页 说明书 41 页 附图 4 页

[54] 发明名称

聚酰亚胺薄膜

[57] 摘要

问题：为了提供一种聚酰亚胺薄膜，其适合作为电子元件的基材薄膜，在耐热性、刚性、高频特性方面优异并且还在热变形稳定性方面优异，使得即使当加热时在其上叠加各种功能层时也不会发生由于卷曲导致的故障。 解决问题的手段：一种聚酰亚胺薄膜，其根据 X 射线衍射方法测量的沿面取向系数为 0.79 - 0.89，该薄膜的一个主表面的表面沿面取向度与薄膜另一个主表面的表面沿面取向度之差不超过 2，并且其中所述薄膜的卷曲度不超过 5%，其是通过将具有特定酰亚胺化率的聚酰亚胺前体薄膜酰亚胺化得到的。

1. 一种聚酰亚胺薄膜，其可以通过使芳族二胺与芳族四碳酸酐反应  
5 得到，所述的聚酰亚胺薄膜根据X射线衍射方法测量的沿面取向系数为  
0.79-0.89，并且根据空腔共振扰动法测量的介电常数在100 GHz下为  
2.7-3.1。
2. 权利要求1所述的聚酰亚胺薄膜，其根据空腔共振扰动法测量的  
介电损耗角正切在100 GHz下为0.0001-0.03。
- 10 3. 权利要求1或2所述的聚酰亚胺薄膜，其根据空腔共振扰动法测量  
的介电常数在1 GHz下为2.7-3.1并且在100 GHz下为2.6-3.0。
4. 权利要求1至3中任何一项所述的聚酰亚胺薄膜，其密度为1.47  
 $\text{g/cm}^3$  - 1.55  $\text{g/cm}^3$ 。
5. 一种聚酰亚胺薄膜，其可以通过使芳族二胺与芳族四碳酸酐反应  
15 得到，其中，该薄膜在于170°C的氦气清洗7分钟并且初步干燥之后立即  
于500°C加热10秒的过程中，在高温下蒸发的水量不超过5000 ppm。
6. 权利要求1至5中任何一项所述的聚酰亚胺薄膜，其中，根据空腔  
共振扰动法测量的、在20°C, 65% RH的恒定的温度和湿度条件下湿度调  
节94小时的薄膜在100 GHz下的介电常数 $\epsilon_{65}$ 与根据空腔共振扰动法测量  
20 的、在120°C的条件下真空干燥24小时的薄膜在100 GHz下的介电常数 $\epsilon_D$   
的比率( $\epsilon_{65}/\epsilon_D$ )为1.00-1.10。
7. 一种聚酰亚胺薄膜，其可以通过使芳族二胺与芳族四碳酸酐反应  
得到，其中，所述薄膜的一个表面(表面A)的表面沿面取向度与另一个表  
面(表面B)的表面沿面取向度之间的差的绝对值为0至2。
- 25 8. 权利要求1至7中任何一项所述的聚酰亚胺薄膜，其中，表面沿面  
取向度较高的表面的表面沿面取向度不超过15。
9. 权利要求1至8中任何一项所述的聚酰亚胺薄膜，其卷曲度为  
0%-5%。
10. 权利要求1至9中任何一项所述的聚酰亚胺薄膜，其中芳族二胺  
30 具有苯并噁唑结构。

11. 一种用于印刷电路装配的底部基材，其包含权利要求1至10中任何一项所述的聚酰亚胺薄膜。

12. 一种制备聚酰亚胺薄膜的方法，该方法包括：使芳族二胺与芳族四碳酸酐反应得到聚酰胺酸，将其溶液浇铸在载体上，并且干燥该溶液等，得到自支撑聚酰亚胺前体薄膜(生薄膜)，并且将所述的前体薄膜聚酰亚胺化，其中所述的聚酰亚胺前体薄膜(生薄膜)在聚酰亚胺前体薄膜(生薄膜)的一个表面侧(表面A侧)的酰亚胺化率 $A_{im}$ 与另一个表面侧(表面B侧)的酰亚胺化率 $B_{im}$ 之间满足由下式所示的所有关系，并且所述的聚酰亚胺前体薄膜进行酰亚胺化：

10           式1;  $|A_{im}-B_{im}| \leq 5$

              式2;  $0 \leq A_{im} \leq 15$

              式3;  $0 \leq B_{im} \leq 15$ 。

15

## 聚酰亚胺薄膜

5

### 技术领域

本发明涉及一种聚酰亚胺薄膜，具体地，涉及一种优选作为用于高频匹配的电气部件的基材并且具有优良耐热性的聚酰亚胺薄膜。

### 10 背景技术

作为用于信息和电信装置(广播装置、移动式无线电通信、便携式电信装置等)的电气部件、雷达、高速信息处理装置等的基材的材料，已经常规地使用陶瓷。由陶瓷制成的基材具有耐热性并且还可以用于具有高频信号带(达到GHz带)的现代信息电信装置。但是，陶瓷没有挠性，并且不能使其薄，这限制了它的可应用领域。

因此，对于由有机材料制成的薄膜作为电气部件用基材的应用，已经进行了考虑，并且提出了由聚酰亚胺制成的薄膜和由聚四氟乙烯制成的薄膜。由聚酰亚胺制成的薄膜具有优良的耐热性并且是坚固的，这可以有利的提供薄膜。另一方面，在对于高频信号的应用中，所关心的是信号强度低、信号传送延迟等问题。虽然由聚四氟乙烯制成的薄膜也可以与高频相容，但它有关的问题在于，由于低的弹性模量，不能使该薄膜薄，该薄膜对表面上的金属导体、电阻器等的粘合力差，该薄膜由于其高的线性热膨胀系数而不适宜用于制备超细布线电路，高的线性热膨胀系数由于温度的变化而引起显著的尺寸变化，等。结果，它的可应用领域受到限制。由于该情况存在，没有得到可以同时达到耐热性、对于高频的适用性和挠性的基材用薄膜。

此外，作为具有高弹性模量的聚酰亚胺薄膜，提出了由在主链中含有苯并噁唑环的聚酰亚胺制成的聚酰亚胺苯并噁唑薄膜(参见，专利参考文献1)。还提出了具有聚酰亚胺苯并噁唑薄膜作为介电层的印刷布线板(参见，专利参考文献2，专利参考文献3)。

专利参考文献1 JP-A-6-56992

专利参考文献2 JP-A-11-504369

专利参考文献3 JP-A-11-505184

与常规的聚酰亚胺薄膜相比，聚酰亚胺苯并噁唑薄膜也具有优良的耐热性。因此，在热处理过程中出现的卷曲倾向于受到抑制。但是，随着电子仪器微型化和布线变得高度致密的，已经需要进一步的改进。此外，在对于达到毫波(milliwave)区域的超高频的应用中，由常规报道的聚酰亚胺苯并噁唑薄膜制成的基材的应用劣于由陶瓷制成的基材的应用。准确的说，由于薄膜的性质响应湿度而显著地变化，所以高频信号传送的效率低，并且响应速度低(脉冲信号的升高差)，不容易加速由聚酰亚胺薄膜制成的电路的运行，并且需要进一步的改进。

## 发明内容

### 本发明要解决的技术问题

本发明旨在提供一种由有机材料制成的薄膜，其具有电子特性，特别小的湿度相关性，它保持更高水平的耐热性、对于高频的适用性和挠性。具体而言，本发明旨在提供具有优良热降解稳定性的聚酰亚胺薄膜，其即使在加热下层压(laminate)各种功能层时也没有由于卷曲导致的不便。

### 20 解决问题的手段

本发明的发明人进行了深入细致的研究并且发现，通过形成特定高阶结构，可以出人意料地降低聚酰亚胺薄膜的介电损耗角正切，并且这种聚酰亚胺薄膜同时具有耐热性、对高频的适用性和挠性，这导致了本发明的完成。

25 因此，本发明提供下面各项：

(1) 一种聚酰亚胺薄膜，其可以通过使芳族二胺与芳族四碳酸酐反应得到，所述的聚酰亚胺薄膜根据X射线衍射方法测量的沿面取向系数(planar orientation coefficient)为0.79-0.89，并且根据空腔共振扰动法测量的介电常数在100 GHz下为2.7-3.1。

30 (2) 权利要求1所述的聚酰亚胺薄膜，其根据空腔共振扰动法测量的介电损耗角正切在100 GHz下为0.0001-0.03。

(3) 权利要求1或2所述的聚酰亚胺薄膜,其根据空腔共振扰动法测量的介电常数在1 GHz下为2.7-3.1并且在100 GHz下为2.6-3.0。

(4) 权利要求1至3中任何一项所述的聚酰亚胺薄膜,其密度为1.47 g/cm<sup>3</sup> - 1.55 g/cm<sup>3</sup>。

5 (5) 一种聚酰亚胺薄膜,其可以通过使芳族二胺与芳族四碳酸酐反应得到,其中,该薄膜在于170°C氦气清洗(purge)7分钟并且初步干燥之后立即于500°C加热10秒的过程中,在高温下蒸发的水量不超过5000 ppm。

(6) 权利要求1至5中任何一项所述的聚酰亚胺薄膜,其中,根据空腔共振扰动法测量的、在20°C, 65% RH的恒定的温度和湿度条件下湿度调  
10 节94小时的薄膜在100 GHz下的介电常数 $\epsilon_{65}$ 与根据空腔共振扰动法测量的、在120°C的条件下真空干燥24小时的薄膜在100 GHz下的介电常数 $\epsilon_D$ 的比率( $\epsilon_{65}/\epsilon_D$ )为1.00-1.10。

(7) 一种聚酰亚胺薄膜,其可以通过使芳族二胺与芳族四碳酸酐反应得到,其中,薄膜的一个表面(表面A)的表面沿面取向度与另一个表面(表  
15 面B)的表面沿面取向度之间的差的绝对值为0至2。

(8) 权利要求1至7中任何一项所述的聚酰亚胺薄膜,其中,表面沿面取向度较高的表面的表面沿面取向度不超过15。

(9) 权利要求1至8中任何一项所述的聚酰亚胺薄膜,其卷曲度为0%-5%。

20 (10) 权利要求1至9中任何一项所述的聚酰亚胺薄膜,其中芳族二胺具有苯并噁唑结构。

(11) 一种用于印刷电路装配的底部基材,其包含权利要求1至10中任何一项所述的聚酰亚胺薄膜。

(12) 一种制备聚酰亚胺薄膜的方法,该方法包括:使芳族二胺与芳  
25 族四碳酸酐反应,得到聚酰胺酸,将其溶液浇铸在载体上,并且干燥该溶液等,得到自支撑聚酰亚胺前体薄膜(生薄膜),并且将所述的前体薄膜聚酰亚胺化,其中所述的聚酰亚胺前体薄膜(生薄膜)在聚酰亚胺前体薄膜(生薄膜)的一个表面侧(表面A侧)的酰亚胺化率 $A_{im}$ 与另一个表面侧(表面B侧)的酰亚胺化率 $B_{im}$ 之间满足由下式所示的所有关系,并且对所述的聚  
30 酰亚胺前体薄膜进行酰亚胺化:

$$\text{式1: } |A_{im}-B_{im}| \leq 5$$

式2:  $0 \leq A_{im} \leq 15$

式3:  $0 \leq B_{im} \leq 15$ 。

## 发明效果

5 与常规已知的聚酰亚胺薄膜相比,本发明的聚酰亚胺薄膜在高频下具有较低的损失和较快的响应速度(脉冲信号的良好升高)。因此,预料到包含本发明的聚酰亚胺薄膜的电路在更高速度下运行。此外,它同时具有比常规的聚酰亚胺薄膜更高的刚性、强度和耐热性。因此,优选将该薄膜用于高频电子仪器和其它电子仪器,并且可以用作用于制备具有高  
10 尺寸精度要求的挠性印刷电路(FPC)用的粘附铜的基材的基材薄膜,带式自动焊接(TAB)用的带式载体等。

根据本发明,例如,通过控制用于从聚酰胺酸溶液得到聚酰胺酸薄膜,然后将聚酰胺酸薄膜酰亚胺化的制备条件,来降低聚酰亚胺薄膜的正面和背面之间表面沿面取向度的差异,从而可以得到具有优良热降解  
15 稳定性的新型聚酰亚胺薄膜,其卷曲度超过5%。此外,与常规已知的聚酰亚胺薄膜相比,本发明的薄膜具有确定范围内的干薄膜和湿薄膜之间的介电常数比率。因此,预期包含本发明薄膜的电路提供在低湿度相关性条件下的运行。此外,由于可以得到其中在高温下蒸发的水量特别小的聚酰亚胺薄膜,即使当在高温下用作各种电子层压材料部件用的基材  
20 薄膜下,也可以防止溶胀和脱层的出现。

## 实施本发明的最佳方式

下面将详细解释本发明聚酰亚胺薄膜的实施方案。

本发明的聚酰亚胺薄膜由可以通过芳族二胺与芳族四碳酸酐反应得  
25 到的聚酰亚胺制成,并且具有特定的高阶(higher-order)结构、特定的介电性能或特定的卷曲度,

上述的“反应”包括:首先在溶剂中将二胺和四碳酸酐进行开环加聚反应,得到聚酰胺酸溶液,然后根据需从聚酰胺酸溶液形成生薄膜  
(green film)等,并且对该薄膜进行脱氢缩合(酰亚胺化)。

30 至于芳族二胺,可以提及,例如,4,4'-双(3-氨基苯氧基)联苯、双[4-(3-氨基苯氧基)苯基]酮、双[4-(3-氨基苯氧基)苯基]硫醚、双[4-(3-氨基苯氧

- 基)苯基]砒、2,2-双[4-(3-氨基苯氧基)苯基]丙烷、2,2-双[4-(3-氨基苯氧基)苯基]-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷、间-苯二胺、邻-苯二胺、对-苯二胺、间-氨基苄胺、对-氨基苄胺、3,3'-二氨基二苯基醚、3,4'-二氨基二苯基醚、4,4'-二氨基二苯基醚、3,3'-二氨基二苯基硫醚、3,3'-二氨基二苯基亚砒、3,4'-二氨基二苯基亚砒、4,4'-二氨基二苯基亚砒、3,3'-二氨基二苯基砒、3,4'-二氨基二苯基砒、4,4'-二氨基二苯基砒、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'-二氨基二苯基甲烷、3,4'-二氨基二苯基甲烷、4,4'-二氨基二苯基甲烷、双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]甲烷、1,1-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]乙烷、1,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]乙烷、1,1-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷、1,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷、1,3-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷、1,1-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丁烷、1,3-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丁烷、1,4-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丁烷、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丁烷、2,3-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丁烷、2-[4-(4-氨基苯氧基)苯基]-2-[4-(4-氨基苯氧基)-3-甲基苯基]丙烷、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)-3-甲基苯基]丙烷、2-[4-(4-氨基苯氧基)苯基]-2-[4-(4-氨基苯氧基)-3,5-二甲基苯基]丙烷、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)-3,5-二甲基苯基]丙烷、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷、1,4-双(3-氨基苯氧基)苯、1,3-双(3-氨基苯氧基)苯、1,4-双(4-氨基苯氧基)苯、4,4'-双(4-氨基苯氧基)联苯、双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]酮、双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]硫醚、双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]亚砒、双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]砒、双[4-(3-氨基苯氧基)苯基]醚、双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]醚、1,3-双[4-(4-氨基苯氧基)苯甲酰基]苯、1,3-双[4-(3-氨基苯氧基)苯甲酰基]苯、1,4-双[4-(3-氨基苯氧基)苯甲酰基]苯、4,4'-双(3-氨基苯氧基)苯甲酰基]苯、1,1-双[4-(3-氨基苯氧基)苯基]丙烷、1,3-双[4-(3-氨基苯氧基)苯基]丙烷、3,4'-二氨基二苯基硫醚、2,2-双[3-(3-氨基苯氧基)苯基]-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷、双[4-(3-氨基苯氧基)苯基]甲烷、1,1-双[4-(3-氨基苯氧基)苯基]乙烷、1,2-双[4-(3-氨基苯氧基)苯基]乙烷、双[4-(3-氨基苯氧基)苯基]亚砒、4,4'-双[3-(4-氨基苯氧基)苯甲酰基]二苯基醚、4,4'-双[3-(3-氨基苯氧基)苯甲酰基]二苯基醚、4,4'-双[4-(4-氨基- $\alpha,\alpha$ -二甲基苄基)苯氧基]二苯甲酮、4,4'-双[4-(4-氨基- $\alpha,\alpha$ -二甲基苄基)苯氧基]二苯基砒、双[4-{4-(4-氨基苯氧基)苯氧基}苯基]



砜、1,4-双[4-(4-氨基苯氧基)苯氧基- $\alpha,\alpha$ -二甲基苄基]苯、1,3-双[4-(4-氨基苯氧基)苯氧基- $\alpha,\alpha$ -二甲基苄基]苯、1,3-双[4-(4-氨基-6-三氟甲基苯氧基)- $\alpha,\alpha$ -二甲基苄基]苯、1,3-双[4-(4-氨基-6-氟苯氧基)- $\alpha,\alpha$ -二甲基苄基]苯、1,3-双[4-(4-氨基-6-甲基苯氧基)- $\alpha,\alpha$ -二甲基苄基]苯、1,3-双[4-(4-氨基-6-氰基苯氧基)- $\alpha,\alpha$ -二甲基苄基]苯、3,3'-二氨基-4,4'-二苯氧基二苯甲酮、4,4'-二氨基-5,5'-二苯氧基二苯甲酮、3,4'-二氨基-4,5'-二苯氧基二苯甲酮、3,3'-二氨基-4-苯氧基二苯甲酮、4,4'-二氨基-5-苯氧基二苯甲酮、3,4'-二氨基-4-苯氧基二苯甲酮、3,4'-二氨基-5'-苯氧基二苯甲酮、

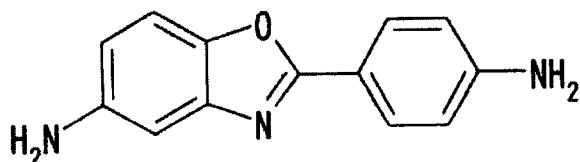
3,3'-二氨基-4,4'-二联苯氧基二苯甲酮、4,4'-二氨基-5,5'-二联苯氧基二苯甲酮、3,4'-二氨基-4,5'-二联苯氧基二苯甲酮、3,3'-二氨基-4-联苯氧基二苯甲酮、4,4'-二氨基-5-联苯氧基二苯甲酮、3,4'-二氨基-4-联苯氧基二苯甲酮、3,4'-二氨基-5'-联苯氧基二苯甲酮、1,3-双(3-氨基-4-苯氧基苯甲酰基)苯、1,4-双(3-氨基-4-苯氧基苯甲酰基)苯、1,3-双(4-氨基-5-苯氧基苯甲酰基)苯、1,4-双(4-氨基-5-苯氧基苯甲酰基)苯、1,3-双(3-氨基-4-联苯氧基苯甲酰基)苯、1,4-双(3-氨基-4-联苯氧基苯甲酰基)苯、1,3-双(4-氨基-5-联苯氧基苯甲酰基)苯、1,4-双(4-氨基-5-联苯氧基苯甲酰基)苯、2,6-双[4-(4-氨基- $\alpha,\alpha$ -二甲基苄基)苯氧基]苄腈、含有苯并噁唑结构的芳族二胺，以及上述的芳族二胺，其中芳族环上的氢原子部分或全部被卤素原子、含有1至3个碳原子的烷基或烷氧基、氰基或含有1至3个碳原子的卤代烷基或卤代烷氧基所取代，其中烷基或烷氧基的氢原子部分或全部被卤素原子所取代，等。

可以单独使用芳族二胺，或可以使用其两种或更多种。

特别是，由于可以得到具有优良耐热性、强度和刚性的聚酰亚胺薄膜，优选含有苯并噁唑结构的芳族二胺。至于含有苯并噁唑结构的芳族二胺，可以具体地提及下列各项：

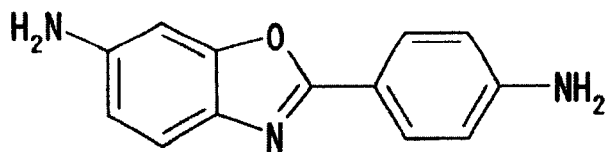
[式 1]

5-氨基-2-(对-氨基苯基)苯并噁唑



[式 2]

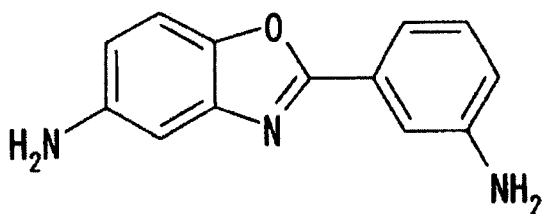
6-氨基-2-(对-氨基苯基)苯并噁唑



5

[式 3]

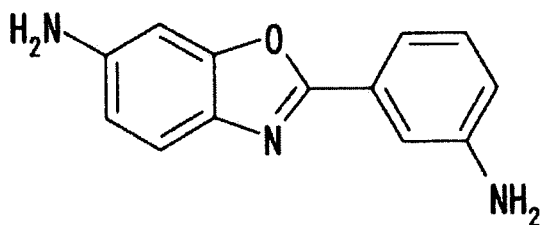
5-氨基-2-(间-氨基苯基)苯并噁唑



10

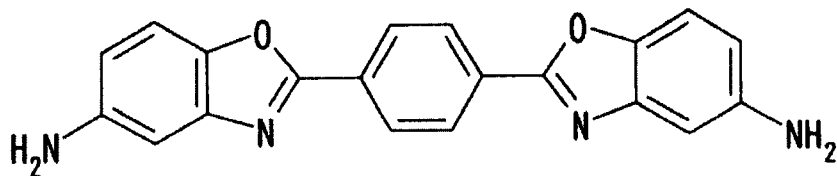
[式 4]

6-氨基-2-(间-氨基苯基)苯并噁唑



[式 5]

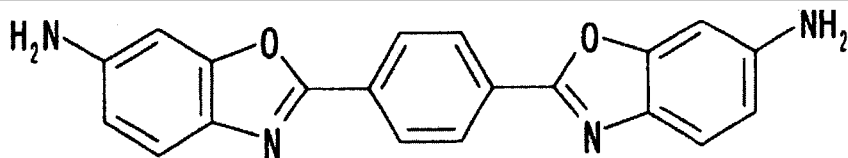
2,2'-对-亚苯基双(5-氨基苯并噁唑)



15

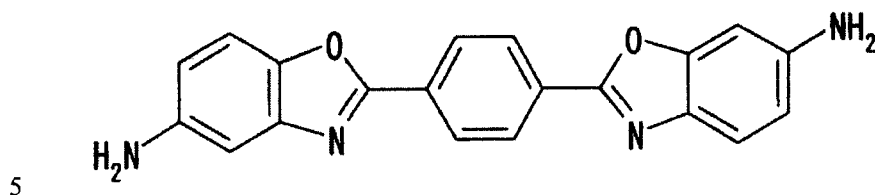
[式 6]

2,2'-对-亚苯基双(6-氨基苯并噁唑)



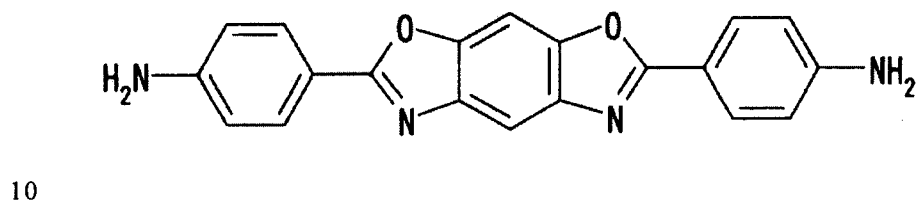
[式 7]

1-(5-氨基苯并噁唑基)-4-(6-氨基苯并噁唑基)苯



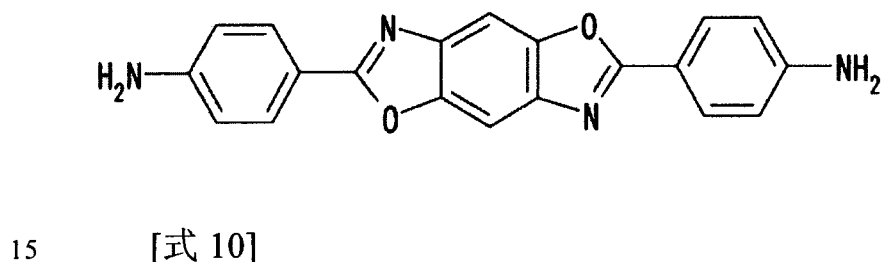
[式 8]

2,6-(4,4'-二氨基二苯基)苯并[1,2-d:5,4-d']双噁唑



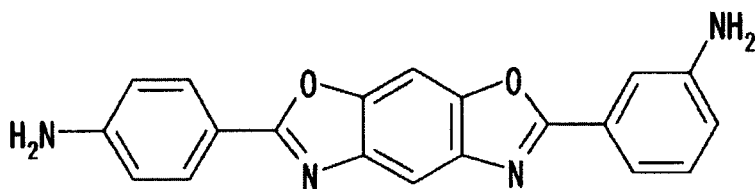
[式 9]

2,6-(4,4'-二氨基二苯基)苯并[1,2-d:4,5-d']双噁唑



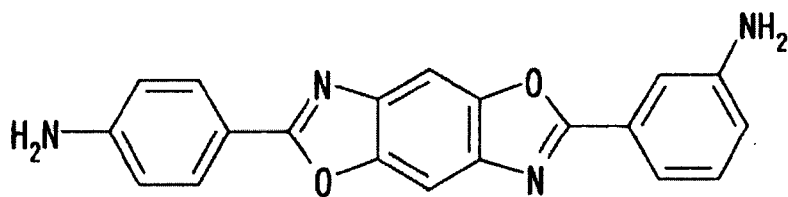
[式 10]

2,6-(3,4'-二氨基二苯基)苯并[1,2-d:5,4-d']双噁唑



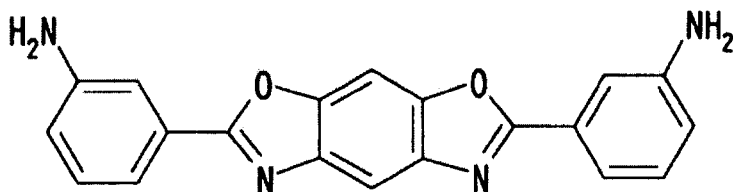
[式 11]

2,6-(3,4'-二氨基二苯基)苯并[1,2-d:4,5-d']双噁唑



[式 12]

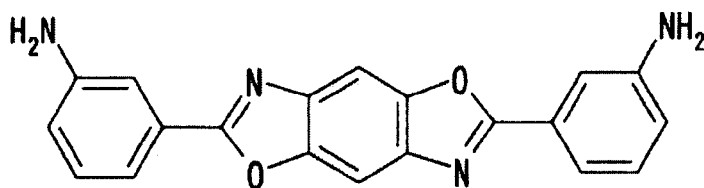
2,6-(3,3'-二氨基二苯基)苯并[1,2-d:5,4-d']双噁唑



5

[式 13]

2,6-(3,3'-二氨基二苯基)苯并[1,2-d:4,5-d']双噁唑



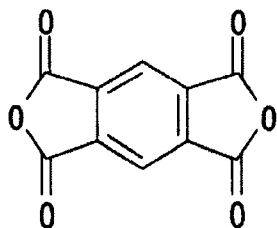
10

这些中，考虑到合成的容易性，优选氨基(氨基苯基)苯并噁唑的相应异构体。如此处所用的，“相应异构体”是由氨基(氨基苯基)苯并噁唑的两个氨基的位置所确定的那些(如，上述“式 1”-“式 4”的相应化合物)。

15 本发明中所使用的四碳酸酐是芳族四碳酸酐。至于芳族四碳酸酐，  
可以具体地提及下列各项：

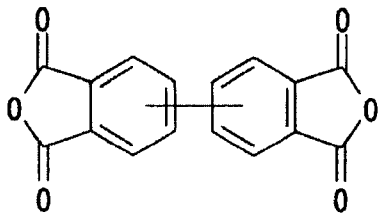
[式 14]

1,2,4,5-苯四酸酐



[式 15]

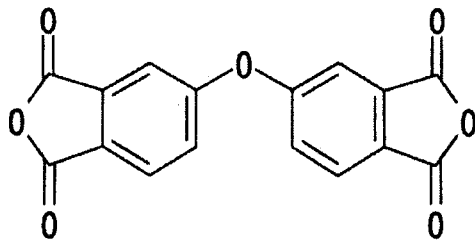
3,3',4,4'-联苯四碳酸酐



5

[式 16]

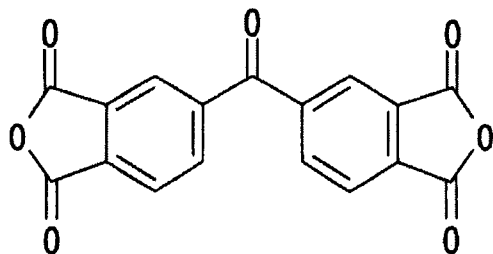
4,4'-氧二邻苯二甲酸酐



[式 17]

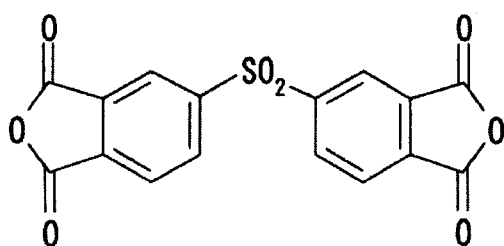
10

3,3',4,4'-二苯甲酮四碳酸酐



[式 18]

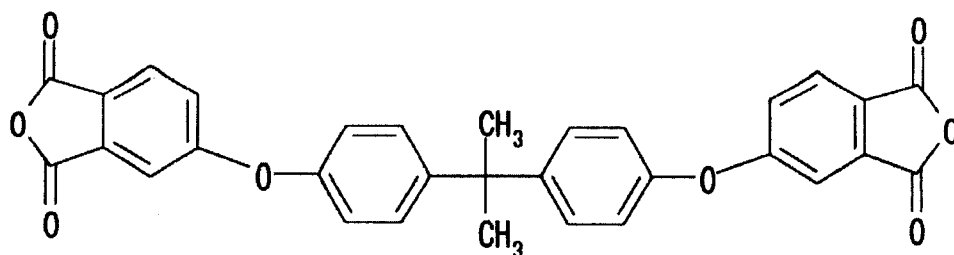
3,3',4,4'-二苯基砒四碳酸酐



15

[式 19]

2,2-双[4-(3,4-二羧基苯氧基)苯基]丙酸酐



5 可以单独使用芳族四碳酸酐，或可以使用其两种或更多种。

本发明中，可以同时使用一种或多种下面示例的非芳族四羧酸二酐，只要它们的含量不超过全部四羧酸二酐的 30 mol%。至于将使用的非芳族四羧酸二酐，可以提及例如，丁烷-1,2,3,4-四羧酸二酐、戊烷-1,2,4,5-四羧酸二酐、环丁烷四羧酸二酐、环戊烷-1,2,3,4-四羧酸二酐、环己烷-1,2,4,5-四羧酸二酐、环己-1-烯-2,3,5,6-四羧酸二酐、3-乙基环己-1-烯-3-(1,2),5,6-四羧酸二酐、1-甲基-3-乙基环己烷-3-(1,2),5,6-四羧酸二酐、1-甲基-3-乙基环己-1-烯-3-(1,2),5,6-四羧酸二酐、1-乙基环己烷-1-(1,2),3,4-四羧酸二酐、1-丙基环己烷-1-(2,3),3,4-四羧酸二酐、1,3-二丙基环己烷-1-(2,3),3-(2,3)-四羧酸二酐、二环己基-3,4,3',4'-四羧酸二酐、双环[2.2.1]庚烷-2,3,5,6-四羧酸二酐、1-丙基环己烷-1-(2,3),3,4-四羧酸二酐、1,3-二丙基环己烷-1-(2,3),3-(2,3)-四羧酸二酐、二环己基-3,4,3',4'-四羧酸二酐、双环[2.2.1]庚烷-2,3,5,6-四羧酸二酐、双环[2.2.2]辛烷-2,3,5,6-四羧酸二酐、双环[2.2.2]辛-7-烯-2,3,5,6-四羧酸二酐等。可以单独使用非芳族四羧酸二酐，或可以使用其两种或更多种。

20 本发明的聚酰亚胺薄膜可以含有所谓的润滑剂，用于在薄膜表面上形成超细的凹面和凸面。至于润滑剂，可以使用平均粒子大小为约0.01-5 μm的有机化合物和/或无机化合物的细粒子。润滑剂的加入量为薄膜质量的约0.01-3质量%。本发明中，优选使用高耐热性的无机粒子，并且更优选使用金属氧化物粒子如氧化铝、二氧化硅、氧化钛等。

25 通过下面的方法制备本发明的聚酰亚胺薄膜：(a)首先芳族二胺和芳族四碳酸酐在溶剂中缩合，得到聚酰胺酸溶液（以下称作步骤(a)），然后，

(b)将聚酰胺酸溶液涂覆至载体上，并且干燥该溶液以提供自支持力，其在条件下特别地干燥，以达到残余溶剂量相对于干燥后的总质量为25-50质量%，得到聚酰亚胺前体薄膜(也称作生薄膜)(以下也称作步骤(b))，然后(c)在100-500°C的最高温度下热处理生薄膜，以允许进行酰亚胺化反应(以下称作步骤(c))。

在上述步骤(a)-(c)中，需要时，可以对薄膜(包括生薄膜)进行拉伸处理，面积放大比率优选不超过9，更优选不超过5，再更优选不超过2，并且进一步优选没有拉伸处理的非拉伸薄膜。这里，非拉伸薄膜是指没有故意施加机械外力如拉幅机拉伸、辊式拉伸、膨胀拉伸等的拉伸而得到的薄膜。不优选太高的面积放大比率，因为聚酰亚胺薄膜的表面沿面取向度变得太高，这使得难以控制薄膜的正面和背面之间的表面沿面取向度的差落在给定的范围内，并且薄膜容易由于热处理(如，不低于300°C)而进行定向的改变。

下面详细解释本发明聚酰亚胺薄膜的制备方法(以下简称为本发明的制备方法)。

#### 步骤(a)

对用于聚合芳族二胺和芳族四碳酸酐得到聚酰胺酸的溶剂没有特别限制，只要它可以溶解将成为原料的任何单体和得到的聚酰胺酸即可。优选的是极性有机溶剂，例如，可以提及N-甲基-2-吡咯烷酮、N-乙酰基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二乙基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、二甲亚砜、六甲基磷酸酰胺、乙基溶纤剂乙酸酯、乙二醇二甲基醚、环丁砜(sulforane)、卤代酚等。这些溶剂可以单独使用或以混合物形式使用。所使用的溶剂的量是任何的，只要它足以溶解成为原料的单体即可。至于所使用的具体量，可以提及这样的量，其在溶解单体的溶液中，通常提供5-40质量%，优选10-30质量%的单体。

用于聚合反应得到聚酰胺酸的条件(以下也可以简称为“聚合反应”)可以是常规已知的条件，并且其具体实例包括：在0-80°C的温度范围内的有机溶剂中，连续搅拌和/或混合10分钟-80小时。需要时，可以分割聚合反应，可以施加压力，或可以提高或降低温度。在此情况下，虽然对加入两种单体的顺序没有特别限制，但是优选将芳族四碳酸酐加入至芳

族二胺的溶液中。在通过聚合反应得到的聚酰胺酸溶液中的聚酰胺酸优选为5-40质量%，更优选为10-30质量%，并且考虑到进料稳定性，上述溶液根据布氏粘度计测量(25°C)的粘度优选为10-2000 Pa·s，更优选为100-1000 Pa·s。

- 5 在聚合反应期间真空消泡对于制备良好质量的聚酰胺酸的有机溶剂溶液是有效的。此外，在聚合反应之前，通过将少量末端掩蔽剂(sequestering agent)加入至芳族二胺，可以控制聚合。至于末端掩蔽剂，可以提及含有碳-碳双键的化合物，例如马来酸酐等。马来酸酐的使用量优选为0.001-1.0 mol/1 mol的芳族二胺。

10

#### <步骤(b)>

- 15 将用聚酰胺酸溶液涂布的载体仅需要具有足以将聚酰胺酸溶液形成薄膜状产品的水平的光滑度和刚性即可，并且例如，可以提及具有由金属、塑料、玻璃、瓷器等制成的表面的筒状或带状旋转构件，等。利用具有足够刚性和高光滑度的聚合物薄膜的方法也是优选的实施方案。特别是，优选载体的表面是金属，更优选是不锈钢的，其是防锈的并且具有优异的耐腐蚀性。可以对载体的表面用Cr、Ni、Sn等进行金属电镀。需要时，载体的表面可以是镜状的，或pearskin抛光的。可以通过从具有狭缝的喷丝头的流延、从挤出机的挤出、挤压涂布、反向涂布、口模式涂布、涂覆器涂布、线棒涂布等，将聚酰胺酸溶液涂覆至载体上。除了
- 20 这些之外，可以适宜地使用常规已知的溶液涂覆方式。

- 至于代替上述的载体，可以提及金属板(箔片、薄膜、板)。具体的说，作为将用于制备印刷布线组件的底部基材的下面聚酰亚胺薄膜的一种制备方法，使用成为上述底部基材的金属层的金属板作为载体并且用聚酰胺酸溶液涂布。在此情况下，对聚酰胺酸溶液的涂覆装置没有特别限制，并且可以提及已知的涂覆装置，如，comma涂布机、刮刀涂布机、辊式涂布机、反向涂布机、口模式涂布机、凹板式涂布机、线棒等。

- 25 步骤(b)中，残余溶剂相对于得到的生薄膜的总质量的量(质量%) 优选不超过50质量%，更优选不超过40质量%，再更优优选不超过35质量%。当残余溶剂量大于50质量%时，处理性能变得不优选地退化。对残余溶剂量的下限没有特别限制，但是优选它不低于25质量%，更优选不低于30



质量%，以防止在酰亚胺化反应步骤的过程中薄膜破裂。可以由TGA (热解重量分析法)、凝胶渗透色谱仪(GPC)等测量(计算)残余溶剂量。

为了得到其中残余溶剂相对于薄膜总质量的量在给定范围内的生薄膜(由聚酰胺酸溶液制成的自支撑薄膜)，作为在例如N,N-二甲基乙酰胺或N-甲基吡咯烷酮用作溶剂时的干燥条件，干燥温度优选为70-130°C，更优选75-125°C，进一步优选80-120°C。当干燥温度高于130°C时，分子量降低，并且生薄膜倾向于脆性的。此外，在生薄膜制备过程中，酰亚胺化部分地进行，并且在酰亚胺步骤的过程中，不能容易地得到所需要的物理性能。当温度低于70°C时，干燥时间会长，分子量容易降低，并且处理性能由于不充分的干燥也可能退化。虽然干燥时间根据干燥温度而改变，但优选它为10-90分钟，更优选15-80分钟。当干燥时间长于90分钟时，分子量降低且薄膜倾向于脆性的。当其短于10分钟时，处理性能由于不充分的干燥而可能退化。此外在干燥过程中，为了改善干燥效率或为了抑制气泡出现，可以在70-130°C的范围内逐步地升高温度，以干燥薄膜。至于实现这种条件的干燥器，可以采用常规已知的干燥器，并且可以提及热空气、热氮气、远红外线、高频感应加热等。

在热空气干燥的情况下，为了实现生薄膜在其干燥的过程中的正面和背面之间的表面沿面取向度之差不超过给定水平以使其具有自支撑性能，优选控制载体的上面/下面之间的温度差为不超过10°C，优选不超过5°C。通过单独地控制上面/下面的热空气温度，可以容易地控制温度差。

### <步骤(c)>

将在步骤(b)中得到的生薄膜在给定条件下酰亚胺化，得到聚酰亚胺薄膜。

至于酰亚胺化的具体方法，可以适宜地采用常规已知的酰亚胺化反应。例如，可以提及：包括需要时，使用没有闭环催化剂和脱水剂的聚酰胺酸溶液进行拉伸处理，然后进行热处理，以允许进行酰亚胺化反应的方法(即，热闭环方法)，和化学闭环方法，该方法包括将闭环催化剂和脱水剂加入至聚酰胺酸溶液中，并且通过上述闭环催化剂和脱水剂的作用，允许酰亚胺反应进行。

本发明的发明人得到了特定的酰亚胺化反应条件可以将得到的薄膜

的沿面取向系数调节为特定的值的新发现, 以及可以通过对从载体上剥离的生薄膜在酰亚胺化处理之前进行退火来控制薄膜密度的新发现(下述)。

在热闭环方法中, 示例性的加热最高温度为100-500°C, 优选  
5 200-480°C。当加热最高温度低于该范围时, 难以实现充分的闭环, 并且当其高于该范围时, 产生恶化并且薄膜容易变脆。至于更优选的实施方案, 可以提及两步热处理, 包括在150-250°C处理3-20分钟, 接着在350-500°C处理3-20分钟。

根据化学闭环方法, 将聚酰胺酸溶液涂覆至载体上, 并且部分地进  
10 行酰亚胺化反应, 以形成自支撑薄膜, 接着加热, 以完成酰亚胺化。在此情况下, 部分地进行酰亚胺化反应的条件是优选在100-200°C热处理3-20分钟, 并且完成酰亚胺化反应的条件是优选在200-400°C热处理3-20分钟。

对将闭环催化剂加入聚酰胺酸溶液中的时间选择没有特别限制, 并  
15 且可以将它在聚合反应得到聚酰胺酸之前预先加入。闭环催化剂的具体实例包括: 脂族叔胺如三甲胺、三乙胺等, 杂环叔胺如异喹啉、吡啶、 $\beta$ -甲基吡啶等。这些中, 优选选自杂环叔胺中的至少一种胺。虽然对闭环催化剂的使用量没有特别限制, 但它优选为0.5-8 mol/1 mol的聚酰胺酸。

对将脱水剂加入聚酰胺酸溶液中的时间选择没有特别限制, 并且可  
20 以将它在聚合反应得到聚酰胺酸之前预先加入。脱水剂的具体实例包括: 脂族碳酸酐(carbonic acid anhydride)如乙酸酐、丙酸酐、丁酸酐等, 芳族碳酸酐如苯甲酸酐等, 等。这些中, 优选乙酸酐、苯甲酸酐及它们的混合物。虽然对脱水剂的使用量没有特别限制, 但它优选为0.1-4 mol/1 mol的聚酰胺酸。当使用脱水剂时, 可以组合使用胶凝延迟剂如乙酰丙酮等。

25 不管是热闭环反应或是化学闭环方法, 可以在完成酰亚胺化之前或在酰亚胺化之后, 将在载体上形成的聚酰亚胺薄膜的前体(生薄片、薄膜)从载体上剥离。

本发明的聚酰亚胺薄膜根据X射线衍射方法测量的沿面取向系数为  
0.79-0.89, 并且根据空腔共振扰动法测量的介电常数在100 GHz下为  
30 2.7-3.1。此外, 它是这样一种聚酰亚胺薄膜, 其在高温下蒸发的水量不超过5000 ppm。此外, 薄膜的一个表面(表面A)的表面沿面取向度与另一个

表面(表面B)的表面沿面取向度之间的差的绝对值为0-2。

#### <薄膜的沿面取向系数>

本发明薄膜根据X射线衍射方法测量的沿面取向系数为0.79-0.89。当  
5 薄膜的沿面取向系数低于0.79，薄膜的介电损耗角正切变高，这使其不适宜在高频下使用。

沿面取向系数是用于表示构成薄膜的分子的高阶结构的参数。它用  
数字表示晶格的特定晶格表面对薄膜表面取向的水平，所述的晶格是构成  
薄膜的分子具有高秩序性的晶体部分的构成单元。其值越高表示上述  
10 特定晶格表面的取向与薄膜表面的取向之间的差越小。在本发明的聚酰  
亚胺薄膜中，“特定晶格表面”是指在接近 $2\theta=21.8^\circ$ 显示衍射峰的晶格表面。  
实施例中描述薄膜沿面取向系数的具体测量操作。

通常，作为控制薄膜沿面取向系数的方法，可以提及在生薄膜形成的  
过程中温度升高曲线的调节，在酰亚胺化过程中的拉伸等，并且上述  
15 的方法可以应用于本发明的薄膜。例如，为了使聚酰亚胺薄膜的沿面取  
向系数更高，可以提及减少施加给生薄膜的热量的方法，和在酰亚胺化  
反应的过程中在纵向、横向或纵向和横向两个方向上拉伸薄膜的方法。  
相反，为了降低聚酰亚胺薄膜的沿面取向系数，可以提及增加施加给生  
薄膜的热量的方法。根据聚酰亚胺前体(聚酰胺酸)的酰亚胺化过程中的加  
20 热条件，本发明的发明人可以控制得到的薄膜的沿面取向系数。至于控  
制薄膜的沿面取向系数的方法，可以提及在酰亚胺化的过程中的加热条  
件。例如，优选下列用于酰亚胺化反应的加热条件：

酰亚胺化的方法：由热闭环方法的两步热处理：

第一步热处理：于150-250°C处理1-10分钟

25 第二步热处理：于400-600°C处理0.1-15分钟，

用于从第一步热处理的完成至第二步热处理的开始的温度升高条  
件：2-7°C/sec。

#### <薄膜密度>

30 本发明的薄膜根据密度梯度柱法测量的密度优选为1.47-1.55 g/cm<sup>3</sup>。  
当薄膜密度低于1.47时，薄膜的介电常数变高，这不适宜在高频下使用。

在实施例中描述薄膜密度的具体测量操作。

作为控制薄膜密度的方法，可以提高溶剂在生薄膜中的残余量，在酰亚胺化的过程中采用拉伸等，并且上述的方法可以应用于本发明的薄膜。例如，为了提高聚酰亚胺薄膜的密度，可以提及减少施加给生薄膜的热量的方法，和在酰亚胺化反应的过程中在纵向、横向或纵向和横向两个方向上拉伸薄膜的方法。相反，为了降低聚酰亚胺薄膜的密度，可以提及增加施加给生薄膜的热量的方法。此外，本发明的发明人得到了在聚酰亚胺前体(聚酰胺酸)在酰亚胺化处理之前的退火可以控制得到的薄膜的密度的新发现。至于控制薄膜密度的优选方法，可以提及在酰亚胺化处理之前的退火。例如，在酰亚胺化处理之前的退火的下列条件是优选的：

酰亚胺化之前的退火方法：一步退火处理，

退火处理：于120-150°C处理1-10分钟，

温度升高条件：0.5-3°C/sec。

15

#### <薄膜的介电性质>

本发明如上所述的薄膜在高频下显示小的介电常数，并且适宜于在高频下使用。相对于进入薄膜表面方向的信号限定薄膜的介电常数。考虑到在高频下的适用性，优选较小的薄膜介电常数。考虑到高频特性，优选较小的介电常数下限。但是，当聚酰亚胺薄膜的介电常数不超过给定范围时，其它物理性能、特别是机械性能显著地退化，这实际上是不优选的。本发明的薄膜根据空腔共振扰动法测量的介电常数在 100 GHz 下为 2.60-3.00。优选它为 2.65-2.90，更优选 2.70-2.80。本发明的薄膜根据空腔共振扰动法测量的介电常数在 1 GHz 下为 2.70-3.10。优选它为 2.75-3.00，更优选 2.80-2.90。

本发明薄膜的介电损耗角正切在100 GHz下优选小，优选不超过0.01，更优选不超过0.003，进一步优选不超过0.001。考虑到薄膜的制备，对介电损耗角正切的下限不特别地确定，例如，可以提及0.0001。本发明中，根据空腔共振扰动法测量薄膜的介电常数和介电损耗角正切。在实施例中描述具体的测量操作。

30

本发明的发明人新发现：可以通过控制聚酰亚胺薄膜的密度和沿面

取向系数来控制薄膜的介电性能。至于能够控制薄膜介电性的其它方法，可以提及：在薄膜中控制作为聚酰胺酸保留而没有酰亚胺化的化合物的比率(以下，也称作“未反应聚酰胺酸的比率”)的方法。例如，为了提高聚酰亚胺薄膜的介电常数，可以提及提高未反应聚酰胺酸的比率的方法。

- 5 相反，为了降低聚酰亚胺薄膜的介电常数，可以提及降低未反应聚酰胺酸的比率的方法。至于控制薄膜的介电损耗角正切的方法，可以提及在薄膜中控制作为聚酰胺酸保留而没有酰亚胺化的化合物的比率(以下，也称作“未反应聚酰胺酸的比率”)或控制薄膜密度的方法。例如，为了降低聚酰亚胺薄膜的介电损耗角正切，可以提及降低未反应聚酰胺酸的比率
- 10 或提高薄膜密度的方法。

#### <介电常数的湿度相关性>

- 本发明的聚酰亚胺薄膜具有的的比率 $\epsilon_{65}/\epsilon_D$ 优选为1.00-1.10，所述的比率 $\epsilon_{65}/\epsilon_D$ 为根据空腔共振扰动法测量的、在20°C, 65% RH的恒定的温度
- 15 和湿度条件下湿度调节94小时的薄膜在100 GHz下的介电常数 $\epsilon_{65}$ 与根据空腔共振扰动法测量的、在120°C、24小时的条件下真空干燥的薄膜在100 GHz下的介电常数 $\epsilon_D$ 的比率。在此范围内，可以得到具有低湿度相关性和高可靠性的电子电路基材用的基材。至于达到此范围内的方法，例如可以提及减少在高温下从薄膜中蒸发的水量的方法(下述)。

20

#### <高温下蒸发的水量>

- 通过在170°C的惰性气氛气氛中保持7分钟用于初步干燥，然后于500°C加热10秒钟，优选本发明的聚酰亚胺薄膜相对于在初步干燥之前，在上述500°C加热10秒的过程中蒸发的水量(ppm) (本发明中，以下有时简
- 25 称为“高温下蒸发的水量”)不超过10000 ppm。它更优选不超过7000 ppm，再优选不超过4000 ppm，并且特别优选不超过2500 ppm。

当高温下蒸发的水量高于10000 ppm时，聚酰亚胺薄膜的溶胀由于空隙的出现等而变高，这容易出现由分层引起的接触故障。

- 虽然“高温下蒸发的水量”越小越优选，但考虑到制备的容易性、成本等，它只要处于基本上没有不便的水平，并且其具体的下限为不低于
- 30 10 ppm。在实施例中描述“高温下蒸发的水量”的具体测量操作。

为了得到高温下蒸发的水量小的聚酰亚胺薄膜，在热闭环方法和化学闭环方法两种方法中，必须的是具有在不低于400°C的温度范围停留不低于5分钟的温度曲线的热处理，并且优选温度曲线是在400°C-430°C的温度范围停留不低于20分钟，更优选在430-460°C的温度范围停留不低于10分钟，进一步优选在460-500°C的温度范围停留不低于5分钟。通过生薄膜具有这种温度曲线的热处理，可以进行酰亚胺化反应，以达到高温下蒸发的水量不超过给定的范围。虽然对温度曲线的温度和时间的上限没有特别限制，但是为了避免薄膜的分解，温度不超过600°C，优选不超过550°C，并且考虑到生产率，时间不超过60分钟，优选不超过40分钟，进一步优选不超过30分钟。

#### <卷曲度>

本发明的聚酰亚胺薄膜是由通过芳族二胺和芳族四碳酸酐的缩聚得到的聚酰亚胺制成的大约平面的薄膜，并且优选卷曲度不超过5%。可以具有出人意料的优异的热降解稳定性。在实施例中描述薄膜卷曲度的具体测量操作。

#### <一个表面和另一个表面之间的表面沿面取向度之差>

本发明的聚酰亚胺薄膜中，一个表面和另一个表面之间的表面沿面取向度之差优选为0-2，更优选为0-1.5，进一步优选为0-1。

当聚酰亚胺薄膜正面和背面之间的表面沿面取向度之差太大时，薄膜在正面和背面之间中存在的应力之差变大，这被认为通过热处理等出现卷曲。本发明中，通过控制表面沿面取向度之差不超过2，可以实现如由聚酰亚胺薄膜的卷曲度不超过5%所表明的，适宜于FPC、TAB等带式载体的热降解稳定性。在实施例中描述一个表面和另一个表面之间的表面沿面取向度之差的具体测量操作。一个表面和另一个表面之间的表面沿面取向度之差由该差的绝对值表示，这是通过对本发明的聚酰亚胺薄膜的正面和背面的表面沿面取向度进行测量得到的。

本发明的聚酰亚胺薄膜中，表面沿面取向度较高的表面的表面沿面取向度优选不超过15，更优选不超过10。本发明的聚酰亚胺薄膜中，当表面沿面取向度较高的表面的表面沿面取向度优选高于15时，不能容易

地将薄膜正面和背面之间的表面沿面取向度之差调节至给定的范围，并且薄膜容易由于热处理（如，不低于300°C）而热降低。

本发明的聚酰亚胺薄膜中，虽然对表面沿面取向度较高的表面的表面沿面取向度的下限没有特别限制，但是考虑到薄膜的平面度，优选它  
5 不低于1，更优选不低于3，并且进一步优选不低于7.5。

步骤(b)中，由于在干燥生薄膜以实现自支撑性的过程中溶剂蒸发的方向受到与空气接触的表面的限制，生薄膜与空气接触的表面的表面沿面取向度(以下，也称为表面A)倾向于高于与载体接触的表面的表面沿面取向度(以下，也称为表面B)。为了得到薄膜的正面和背面之间的表面沿  
10 面取向度之差不超过2的聚酰亚胺薄膜，重要的是得到正面和背面之间表面沿面取向度之差小的生薄膜。为此，例如，用聚酰胺酸溶液涂布载体，并且控制用于干燥得到自支撑生薄膜的条件，由此可以得到正面和背面之间表面沿面取向度之差小的生薄膜。

生薄膜正面和背面之间的表面沿面取向度的这种差优选不超过1.7，  
15 更优选不超过1.5，进一步优选不超过1。当生薄膜正面和背面之间的表面沿面取向度之差超过1.7时，不能控制聚酰亚胺薄膜正面和背面之间的表面沿面取向度之差不超过2。

在干燥生薄膜实现自支撑性的过程中，通过控制残余溶剂相对于干燥后的总质量的量，可以得到显示在给定范围内的正表面和背表面之间  
20 表面沿面取向度之差的生薄膜。具体地说，残余溶剂相对于干燥后的总质量的量优选为25-50质量%，更优选为35-50质量%。当残余溶剂量低于25质量%，生薄膜表面A的表面沿面取向度变得相对高，这使得难以得到显示小的正表面和背表面之间表面沿面取向度之差的生薄膜。此外，由于降低的分子量，生薄膜倾向于脆性。当它超过50质量%，自支撑性变得  
25 不足，并且薄膜的输送可能变得困难。可以由TGA（热解重量分析法）等测量(计算)残余溶剂的量。

虽然对聚酰亚胺薄膜的厚度没有特别限制，但是考虑到用作下述的印刷布线组件的底部基材，它通常为1-150 μm，优选3-50 μm。可以容易地通过将涂覆至载体上的聚酰胺酸溶液的量以及聚酰胺酸溶液的浓度来  
30 控制厚度。

将通过上述制备方法得到的聚酰亚胺薄膜在表面沿面取向度较高的

表面向内的条件下缠绕，得到管状产品，由此可以得到卷曲度较小的聚酰亚胺薄膜。

当薄膜在表面沿面取向度较高的表面向内的条件下缠绕得到管状产品时，其曲率半径优选在30 mm至300 mm的范围内。当曲率半径超过此范围时，聚酰亚胺薄膜的卷曲度可能变得更大。

现在，解释包含上述聚酰亚胺薄膜的印刷布线组件用底部基材。

如此处所用的，“印刷布线组件用底部基材”是包含绝缘板和层压在该板至少一个表面上的金属层的大约平面的基材。将层压的金属层可以是想要来通过加工如蚀刻等形成电路的电路用金属层。备选地，它可以是与绝缘板一起的，用于释放热量等而没有特定的后处理的金属层。

至于“印刷布线组件用底部基材”的应用，FPC、TAB用带式载体、COF用基材、CSP用基材等是优选的，因为可以利用本发明聚酰亚胺薄膜卷曲度小的特性。

对将层压的聚酰亚胺薄膜至少一个表面上的金属没有特别限制，并且优选为铜、铝、不锈钢等。对层压的方法没有特别限制，并且可以示例下列方法：

- 用粘合剂将金属板粘附至聚酰亚胺薄膜上的方法，
- 通过真空涂布技术如气相沉积、溅射、离子电镀等在聚酰亚胺薄膜上形成金属层的方法，
- 通过湿式电镀方法如无电电镀、电镀等在聚酰亚胺薄膜上形成金属层的方法。

可以单独或组合使用这些方法，以将金属层层压在聚酰亚胺薄膜至少一个表面上。

这些中，至于层压金属层的方法，包含通过溅射形成下面的金属层并且通过电镀增厚的方法是一个特别优选的实施方案。

在此情况下，至于下面的金属，可以使用Cu、Ni、Cr、Mo、Zn、Ti、Ag、Au、Fe 等的单种金属或合金。此外，可以通过溅射，将良导体如Cu 等作为导体层附着于下面的金属上。

下层和导体层的厚度优选为100-5000 Å。

至于将电镀的金属，优选Cu。

虽然金属层的厚度没有特别限制，但是当将金属层用于电路(导电性



- 的)时,金属层的厚度优选为1-175  $\mu\text{m}$ ,更优选为3-105  $\mu\text{m}$ 。当将粘附有金属层的聚酰亚胺薄膜用作热释放基材时,金属层的厚度优选为50-3000  $\mu\text{m}$ 。虽然对金属层将粘附聚酰亚胺的表面的粗糙度没有特别限制,但是,根据基于中心线粗糙度(以下由Ra表示)和10点平均粗糙度(以下由Rz表示)的JIS B 0601 (Definition and Designation of Surface Roughness),优选Ra不超过0.1  $\mu\text{m}$ 和Rz不超过1.00  $\mu\text{m}$ 的金属层,因为金属层提供对金属层的粘合力更大的改善效果。在这种金属层中,特别优选同时满足条件的金属层。虽然Ra和Rz越小越优选,但是由于得到和加工容易性,Ra的下限为0.0001  $\mu\text{m}$ ,并且例如Rz的下限为0.001  $\mu\text{m}$ 。
- 10 将用于本发明的金属层可以在其表面上具有单种金属、金属氧化物等的无机材料的涂层薄膜。此外,金属层的表面可以进行用偶合剂(氨基硅烷、环氧硅烷等)的处理、喷砂处理、珩磨处理、电晕处理、等离子体处理、蚀刻处理等。类似地,聚酰亚胺薄膜的表面可以进行珩磨处理、电晕处理、等离子体处理、蚀刻处理等。

15

## 实施例

下面参考实施例解释本发明的有效性,不认为实施例是限制性。在下面的实施例中,性能的评估方法如下:

### 20 1. 聚酰胺酸的比浓粘度( $\eta_{sp}/C$ )

用乌伯娄德(Uberode)型粘度管于30°C测量对于聚合物浓度为0.2 g/dl的聚合物的N-甲基-2-吡咯烷酮溶液。

### 2. 聚酰亚胺薄膜的薄膜厚度

25 用测微计(Millitron (R)1245D,由Finepruf制造)测量薄膜厚度。

### 3. 聚酰亚胺薄膜的拉伸弹性模量、断裂抗拉强度和断裂伸长率

将干燥后的薄膜在纵向(MD方向)和横向(TD方向)切割,得到作为试样的簧片状带(长100 mm,宽10 mm),使用拉伸试验机(AUTOGRAPH (R), 30 AG-5000A型,由Shimadzu Corporation制造),在50 mm/min的拉伸速率和40 mm的夹具距离下对其进行拉伸弹性模量、断裂抗拉强度和断裂伸长率

的测量。

#### 4. 聚酰亚胺薄膜的线性热膨胀系数(CTE)

在下面的条件下，测量膨胀和收缩率，其中将30-300°C以15°C分开，

- 5 并且由每个分开的范围/温度的膨胀和收缩率的平均值确定CTE。

装置名称：由MAC SCIENCE制造的TMA4000S

样品长度：20 mm

样品宽度：2 mm

温度升高开始于：25°C

- 10 温度升高终止于：400°C

温度升高速率：5°C/min

气氛：氩气

#### 5. 聚酰亚胺薄膜的熔点和玻璃转化温度

- 15 在下面的条件下对样品进行DSC测量，并且根据JIS K 7121，在下面的测量条件下测定熔点 (熔化峰温度  $T_{pm}$ )和玻璃转化温度 ( $T_{mg}$ )。

装置名称：由MAC SCIENCE制造的DSC3100S

盘：铝盘(非气密型)

样品质量：4 mg

- 20 温度升高开始于：30°C

温度升高速度：20°C/min

气氛：氩气

#### 6. 聚酰亚胺薄膜的热分解温度

- 25 通过下面的条件下对完全干燥的样品进行TGA测量(热天平测量)并且测量5%质量减少，来确定热分解温度。

装置名称：由MAC SCIENCE制造的TG-DTA2000S

盘：铝盘(非气密型)

样品质量：10 mg

- 30 温度升高开始于：30°C

温度升高速率：20°C/min

气氛：氩气

### 7. 聚酰亚胺薄膜的沿面取向系数

将测量目标聚酰亚胺薄膜安置在测量夹具中，在下面的条件下进行X  
5 射线衍射测量，并且绘制在 $2\theta=21.8^\circ$ 附近出现的衍射峰的极图。

装置名称：由Rigaku Corporation制造的RINT 2100PC，多用途样品  
台

电压，电流：40 kV, 40 mA

测量方法：反射法和通过法

10 扫描范围： 反射法  
 $\alpha$ ; 15-90°/2.5°间隔  
 $\beta$ ; 0-360°/5°间隔  
反射法  
 $\alpha$ ; 0-15°/2.5°间隔  
15  $\beta$ ; 0-360°/5°间隔

狭缝： DS 0.1 mm, SS 7 mm, RS 7 mm,  
纵向发散限制狭缝1.2 mm

扫描速度：连续(360°/min)

检测器：闪烁计数器

20 图1示意性地显示极图。在该图中，由在两条虚线的衍射强度曲线确定半峰宽(HMD和HTD)，并且将HMD和HTD的平均值定义为 $H_a$  (单位：°)。使用由Rigaku制造的分析程序确定半峰宽。由此得到的 $H_a$ ，通过下式计算聚酰亚胺薄膜的沿面取向系数：

$$\text{沿面取向系数} = (180^\circ - H_a) \div 180^\circ$$

25

### 8. 聚酰亚胺薄膜的表面沿面取向度之差

使用偏振化ATR，并且在入射角 $45^\circ$ 、分解性 $4 \text{ cm}^{-1}$ 和积分次数128次下，测量表面沿面取向度。对于聚酰亚胺薄膜的正面和背面的每一面，确定在 $1480 \text{ cm}^{-1}$ 附近的峰(芳族环振荡)处的MD方向上的吸收系数( $K_x$ )、  
30 TD方向上的吸收系数( $K_y$ )和厚度方向上的吸收系数( $K_z$ )，并且由下式计算表面沿面取向度：

表面沿面取向度 $= (K_x + K_y) / 2 \times K_z$

此外，如下式中所示，由空气侧表面(表面A)和载体侧表面(表面B)之间的表面沿面取向度之差的绝对值计算本发明聚酰亚胺薄膜的正面和背面之间的表面沿面取向度之差：

5 表面沿面取向度之差 = |表面A的表面沿面取向度 - 表面B的表面沿面取向度

装置名称：FT-IR (由Digilab制造的FTS-60A/896)

一次反射ATR附件：golden gate MKII (由SPECAC制造)

IRE：金刚石

10 入射角：45°

### 9. 聚酰亚胺薄膜的卷曲度

将50 mm×50 mm 试样安置在氧化铝-陶瓷平板上，于400°C热空气处理10分钟，然后由下式计算卷曲度，其中将离在四个角上的陶瓷板的距  
15 离( $h_1$ 、 $h_2$ 、 $h_3$ 、 $h_4$ ：单位mm)的平均值取作卷曲量(mm)。所使用的陶瓷板本身的卷曲量不超过0.1 mm。

卷曲量 (mm) =  $(h_1 + h_2 + h_3 + h_4) / 4$

卷曲度 (%) =  $100 \times (\text{卷曲量, mm}) / 35.36 \text{ mm}$

### 20 10. 聚酰亚胺薄膜的体积电阻率

使用根据JIS C2318的方法，测量体积电阻率。

### 11. 聚酰亚胺薄膜的介电击穿电压

使用根据JIS C2318的方法，测量介电击穿电压。

25

### 12. 聚酰亚胺薄膜的介电常数

(试样的制备)

将提供需要厚度所必须的数量的聚酰亚胺薄膜在彼此的上  
面放置，并且用300 kgf/cm<sup>2</sup>的负载压制，得到1.6 mm×1.5 mm×75 mm  
30 矩形柱状试样。

### (试样的测量)

使用由Agilent Technologies 制造的N5250A milliwave PNA Series Network Analyzer, 根据空腔共振扰动法, 对于上述样品测量和记录在1 GHz - 100 GHz范围内的介电常数和介电损耗角正切。

- 5 使用该矩形柱状试样, 如下制备干燥样品和湿度调节样品。通过在120°C真空干燥矩形柱状试样24小时, 得到干燥样品。此外, 通过在20°C, 65%RH的恒定的温度和湿度条件对矩形柱状试样湿度调节94小时, 得到湿度调节样品。在完成干燥或湿度调节后立即进行介电性能测量, 或者通过在氮气气氛下的铝袋中保存来保持干燥或湿度调节状态, 直到介电
- 10 性能测量。

### (试样的测量)

- 使用由Agilent Technologies 制造的N5250A milliwave PNA Series Network Analyzer, 根据空腔共振扰动法, 对于上述湿度调节样品, 测量
- 15 和记录在1 GHz - 100 GHz范围内的介电常数和介电损耗角正切。实施例5、6和比较例4、5中, 对于干燥样品, 还测量和记录在100 Hz下的介电常数和介电损耗角正切。

### 13. 聚酰亚胺薄膜的密度

- 20 将聚酰亚胺薄膜切割成为5 mm×5 mm大小, 并且进行密度测量。将由此切割的样品浇铸在由硝酸钙水溶液制备的密度梯度管中, 并且在5小时后, 由预先安置在其中的标准浮标的位置、分析密度曲线和样品位置测量密度, 所述的标准浮标的密度是已知的。密度梯度管的液体温度为30°C。

25

### 14. 聚酰亚胺前体薄膜中残余溶剂量的测量方法

- 使用TGA装置(由MAC SCIENCE制造的TG-DTA2000S), 测量在氮气气流中以10°C/min进行从室温至400°C升温的聚酰亚胺前体薄膜的热质量减少。将该质量减少率取作残余溶剂量(质量%), 假定所有质量减少是
- 30 由残余溶剂的蒸发引起的。

## 15. 聚酰亚胺薄膜在高温下蒸发的水含量

使用Curie-点型热分解装置并且根据GCMS方法，确定蒸发的水量。

在通过热处理预先于500°C干燥的pyrofoil (由Japan Analytical Industry Co., Ltd.制造)中，准确地测量样品(约 8 mg) (基础重量A (mg))。

- 5 将热分解装置中的保温温度设置在170°C，将样品箔片引入其中，用氦气清洗7分钟，并且通过初步干燥除去吸附至薄膜中的水。然后，通过振动操作立即将该薄膜于500°C加热10秒。至于在500°C加热10秒期间从薄膜中蒸发的水，由GCMS检测在m/z=18处的水离子峰。测量峰面积，并且由绝对分析曲线法确定出现的水含量B (μg)。分析曲线是由GCMS，在
- 10 m/z=18下，由含有不低于两种水平的给定水量的标准溶液的峰面积形成的，该溶液是使用用无水硫酸钠干燥的无水甲醇作为制备试剂制备的。分析曲线为 $y=ax+b$  (a: 斜率, b: 截距, y: 出现的水含量B (μg), x: 峰面积)。由下式计算聚酰亚胺薄膜在高温下蒸发的水量：

$$\text{高温下蒸发的水量 (ppm)} = B (\mu\text{g}) / (A (\text{mg}) \times 1000)$$

### 15 热分解GCMS条件

装置：HP5971A (由HP制造的GCMS)，JHS-3 (由Japan Analytical Industry Co., Ltd.制造的热分解装置)

柱：PORAPLOT-Q (由GL Sciences Inc.制造)， $\phi 0.32 \text{ mm} \times 10 \text{ m}$

柱温：60°C恒定

- 20 流量：He 0.7 ml/min, 分开注射

## 16. 聚酰亚胺薄膜的焊料耐热性和接触故障率

### <粘合剂的制备>

- 作为粘合剂，将(A)聚酰胺树脂(酸组分：二聚酸，胺组分：六亚甲基
- 25 二胺，酸值1.0，胺值0)、(B)环氧树脂I: 4,4'-双(2,3-环氧丙氧基)-3,3',5,5'-四甲基联苯(环氧当量：190)、(C) 环氧树脂II. 双酚A型环氧树脂(环氧当量：186)、(D) 酚树脂 resolphenol “CKM-1282” (由 SHOWA HIGHPOLYMER CO., LTD. 制造)和(E)添加剂2-十七烷基咪唑以50.0:8.0:12.0:29.5:0.5 (质量比率)的比率进行混合，并且使用。

30

### <组合(buildup)多层布线板的制备>

将FR4的4层印刷接线板用作芯层，并且预先制备如图3、4中所示的组合多层印刷接线板。在芯层表面上的铜箔的厚度为25  $\mu\text{m}$ 。首先将粘合剂溶液涂覆至聚酰亚胺薄膜的一个表面上，并且在80°C×40 min下干燥。粘合剂干燥薄膜的厚度为25  $\mu\text{m}$ 。然后，用真空层压机将涂覆至芯基材的  
5 两个表面上的具有粘合剂的聚酰亚胺薄膜加在上面，临时压制，然后用加热至150°C的热板压机在20 kgf/cm<sup>2</sup>的实际重量下压制30分钟。将YAG激光用于穿孔。通孔直径为150  $\mu\text{m}$ 。穿孔后，进行表面玷污去除处理。在用水洗涤后，对基材的表面进行等离子体处理，并且在调节、催化剂加入和活化后，在甲醛溶液还原浴中，采用0.8  $\mu\text{m}$ 厚无电电镀铜镀，  
10 在硫酸铜电镀浴中进行用于增厚的电镀和通孔填充电镀，并且将表面抛光以确保平面度，抛光至铜箔厚度为15  $\mu\text{m}$ 的点。为了形成图案，层压25  $\mu\text{m}$ 厚的干膜光刻胶，曝露于光，显影并且用氯化铜溶液蚀刻，然后剥离光刻胶，并且用稀硫酸洗涤基材，得到薄线宽度为70  $\mu\text{m}$ 的导体图案。

#### 15 <焊料耐热性>

第二组合层以与第一组合层中相同的方式形成，不同之处在于，涂覆至聚酰亚胺薄膜的粘合剂为15  $\mu\text{m}$ 厚。通过上述步骤，得到多层印刷接线板，具有总共为8层，在每一侧上具有两个组合层。

将得到的多层印刷接线板浸渍于加热至280°C的锡-铜-银、无铅焊料  
20 槽中10秒，并且视觉观察剥离、溶胀等的存在与否。

然后，将该板安置在ETAC (R)温度循环试验装置(由Kusumoto Chemicals, Ltd.制造)上，并且进行加热-冷却循环试验100小时，在试验中，在-50°C的低温和150°C的高温之间每30分钟对该板进行加热和冷却。试验后，将该板浸渍于加热至280°C的锡-铜-银、无铅焊料槽中10秒，并且  
25 视觉观察剥离、溶胀等的存在与否。

#### <接触故障率>

将7 mm × 7 mm半导体芯片由倒装焊接安装在得到的多层印刷接线板(25.4 mm × 25.4 mm)上。焊接数为256。

30 将该组件安置在ETAC (R)温度循环试验装置(由Kusumoto Chemicals, Ltd.制造)上，并且进行加热-冷却循环试验500小时，在试验中，

在-50°C的低温和150°C的高温之间每30分钟对该板进行加热和冷却。试验后，将该板进行导电试验，并且确定连接点的故障率。

(实施例1-4、比较例1-3)

5 <聚酰胺酸溶液的制备实施例 - 1>

用氮气清洗配备有氮气进口管、温度计和搅拌棒的反应容器，并且将500质量份的5-氨基-2-(对-氨基苯基)苯并噁唑加入其中。然后，加入9000质量份的N-甲基-2-吡咯烷酮，在完全溶解之后，加入485质量份的1,2,4,5-苯四酸二酐。将混合物于25°C搅拌50小时，得到褐色粘性聚酰胺

10 酸溶液。比浓粘度为( $\eta_{sp}/C$ )为4.6 dl/g。

<薄膜的制备实施例 - 1>

将聚酰胺酸溶液涂覆至不锈钢带上(刮板/带隙为650  $\mu\text{m}$ )，并且于90°C干燥60分钟。干燥后，从不锈钢带上剥离自支撑聚酰胺酸薄膜，得

15 到厚度为40  $\mu\text{m}$ 的生薄膜。

将得到的生薄膜通过氮气清洗过的连续型热处理炉，并且在表1中所述的条件下以两步进行加热，以进行酰亚胺化反应。然后，将薄膜冷却至室温，历时5分钟，得到实施例1-4和比较例1-3的褐色聚酰亚胺薄膜。得到的每种聚酰亚胺薄膜的评估结果示于表1中。



表1

酰亚胺化反应处理前的退火条件		实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	比较例 1	比较例 2	比较例 3
退火	温度	130	130	150	150	170	-	130
	时间	5	4	3	1	2	-	0.5
升温	温度升高	1.0	0.6	1.5	1.3	1.8	-	0.7
	时间	200	170	200	170	200	170	130
退火	温度	4	6	4	5	3	5	4
	时间	5	3	5	4	5	3	2
升温	温度升高	500	450	450	450	450	380	450
	时间	2	7	6	5	5	10	5
厚度		25	25	25	25	25	25	25
拉伸弹性模量	MD	9	8.2	8	7.9	7.5	6.6	6.2
	TD	9	8	7.9	7.9	7.2	6.5	6.1
断裂抗拉强度	MD	400	360	370	350	350	310	280
	TD	390	350	360	340	310	290	250
断裂伸长率	MD	25	28	29	32	30	47	58
	TD	24	26	28	30	27	44	55
线性热膨胀系数	MD	5	8	8	10	12	17	24
	TD	4	6	7	8	10	15	20
熔点		无	无	无	无	无	无	无
玻璃转化温度		无	无	无	无	无	无	无
热分解温度		620	610	600	590	610	590	590
沿面取向系数		0.87	0.83	0.82	0.79	0.81	0.78	0.75
密度		1.53	1.51	1.49	1.48	1.46	1.46	1.45
体积电阻率 $\times 10^{16}$		2.0	1.8	1.6	1.3	1.0	0.9	0.9
介电击穿电压		6.5	6.8	6.3	6.1	5.2	4.3	3.8
介电常数( $\epsilon_{65}$ )	1 GHz	2.8	2.9	3.1	3.1	3.2	3.2	3.3
	10 GHz	2.7	2.8	3.0	3.0	3.0	3.1	3.2
	100 GHz	2.7	2.8	2.9	3.0	3.0	3.1	3.2
介电损耗角正切	1 GHz	0.006	0.007	0.012	0.015	0.043	0.060	0.060
	10 GHz	0.004	0.005	0.010	0.011	0.036	0.051	0.053
	100 GHz	0.001	0.003	0.006	0.008	0.032	0.040	0.045

MD: 纵向(加工方向) TD: 横向

## (实施例5)

## &lt;聚酰胺酸溶液的制备实施例 - 2&gt;

用氮气清洗配备有氮气进口管、温度计和搅拌棒的反应容器，并且将5-氨基-2-(对-氨基苯基)苯并噁唑 (式1, 450质量份)和5-氨基-2-(间-氨基苯基)苯并噁唑 (式3, 50质量份)放入其中。然后，加入9100质量份的N,N-二甲基乙酰胺，在完全溶解之后，加入485质量份的1,2,4,5-苯四酸二酐。将混合物于25°C搅拌40小时，得到褐色粘性聚酰胺酸溶液A。其 $\eta_{sp}/C$ 为4.0 dl/g。

## 10 &lt;薄膜的制备实施例 - 2&gt;

将聚酰胺酸溶液涂覆至不锈钢带上(刮板/带隙为650  $\mu\text{m}$ )，并且于90°C干燥60分钟。干燥后，从不锈钢带上剥离自支撑聚酰胺酸薄膜，得到厚度为40  $\mu\text{m}$ 的生薄膜。于是在生薄膜中的残余溶剂量为35质量%。

将得到的生薄膜通过连续型干燥炉，并且在170°C热处理3分钟，然后，将温度以约70°C/min升高至450°C，在450°C热处理10分钟，冷却至室温，历时5分钟，得到厚度为25  $\mu\text{m}$ 的褐色聚酰亚胺薄膜。对得到的聚酰亚胺薄膜进行性能评估。使用得到的聚酰亚胺薄膜，制备组合多层布线板，并且评估焊料耐热性和接触故障率。相应的评估结果示于表2。

20

## (实施例6)

除了示于表2中的热处理的温度曲线外，以与实施例5中相同的方式，得到聚酰亚胺薄膜和组合多层布线板，并且进行类似的评估。结果示于表2。

25

## (比较例4、5)

## &lt;聚酰胺酸溶液的制备实施例 - 3&gt;

用氮气清洗配备有氮气进口管、温度计和搅拌棒的反应容器，并且将5-氨基-2-(对-氨基苯基)苯并噁唑 (式1, 450质量份)和5-氨基-2-(间-氨基苯基)苯并噁唑 (式3, 50质量份)放入其中。然后，加入9100质量份的N-甲基吡咯烷酮，在完全溶解之后，加入485质量份的1,2,4,5-苯四酸二酐。

30

将混合物于25°C搅拌40小时，得到褐色粘性聚酰胺酸溶液B。其 $\eta_{sp}/C$ 为4.1 dl/g。

<薄膜的制备实施例 - 3>

- 5 除了热处理的温度曲线如表2中所示外，以与实施例5中相同的方式，使用得到的聚酰胺溶液，得到聚酰亚胺薄膜和组合多层布线板，并且进行类似的评估。结果示于表2。

其中高温下蒸发的水量不超过10000 ppm的实施例5和6的聚酰亚胺薄膜的焊料耐热性和接触故障优良。但是，在比较例1和2中，在加热-冷  
10 却循环试验后的焊料耐热性试验中出现溶胀，并且接触故障率也高。

表2

聚酰胺涂料的溶剂 残余溶剂量 GF	实施例 5		实施例 6		比较例 4		比较例 5	
	质量%	DMAC	DMAC	NMP	DMAC	DMAC		
热处理的	开始时的温度	170	200	170	200	41	200	
	温度升高速率	70	60	70	60	60	380	
	达到的温度	450	480	450	480	30	25	
	停留时间	10	15	3	10	25	330	
厚度		25	25	25	25	25	310	
断裂抗拉强度	MD	350	380	290	380	7.3	7	
	TD	340	370	280	370	49	46	
拉伸弹性模量	MD	7.8	9.4	4	9.4	19	17	
	TD	7.8	9.3	3.8	9.3	无	无	
断裂伸长率	MD	32	26	61	26	610	23000	
	TD	33	27	57	27	3.2	3.7	
线性热膨胀系数	MD	6	3	23	3	1.16	出现溶胀	
	TD	4	4	21	4	97	0.5	
熔点		无	无	无	无	无	无	
玻璃转化温度		无	无	无	无	无	无	
热分解温度		610	623	585	623	610	610	
高温下蒸发水量		4500	2300	12000	2300	23000	23000	
$\epsilon_D$ (干燥, 100 Hz)		2.9	2.7	3.1	2.7	3.2	3.2	
$\epsilon_{65}$ (调节的湿度, 100 Hz)		3.0	2.8	3.5	2.8	3.7	3.7	
$\epsilon_{65}/\epsilon_D$		1.03	1.04	1.13	1.04	1.16	1.16	
焊料耐热性	温度循环后	良好	良好	出现溶胀	良好	出现溶胀	出现溶胀	
接触故障率	温度循环后	5.2	4.3	97	4.3	0.5	0.5	

DMAC: N,N-二甲基乙酰胺

TD: 纵向

NMP: N-甲基-2-吡咯烷酮

MD: 纵向 (加工方向)

### (实施例7)

#### <聚酰胺酸溶液的制备实施例 - 4>

用氮气清洗配备有氮气进口管、温度计和搅拌棒的反应容器，并且将500质量份的5-氨基-2-(对-氨基苯基)苯并噁唑放入其中。然后，加入  
5 9000质量份的N-甲基-2-吡咯烷酮，在完全溶解之后，加入485质量份的1,2,4,5-苯四酸二酐。将混合物于25°C搅拌15小时，得到褐色粘性聚酰胺酸溶液。其 $\eta_{sp}/C$ 为4.0 dl/g。

#### <薄膜的制备实施例 - 4>

10 将聚酰胺酸溶液涂覆至不锈钢带上(刮板/带隙为650  $\mu\text{m}$ )，并且于90°C干燥60分钟。干燥后，从不锈钢带上剥离自支撑聚酰胺酸薄膜，得到厚度为40  $\mu\text{m}$ 的生薄膜。在生薄膜中的残余溶剂量为39质量%。

将得到的生薄膜通过连续型干燥炉，并且在170°C热处理3分钟，然后，将温度以约70°C/min升高至450°C，在450°C热处理10分钟，冷  
15 却至室温，历时5分钟，得到厚度为25  $\mu\text{m}$ 的褐色聚酰亚胺薄膜。评估得到的聚酰亚胺薄膜的性能。使用得到的聚酰亚胺薄膜，制备组合多层布线板，并且评估焊料耐热性和接触故障率。相应的评估结果示于表3。

### (实施例8、比较例6、7)

20 除了热处理的温度曲线如表3中所示外，以与实施例7中相同的方式，得到聚酰亚胺薄膜和组合多层布线板，并且进行类似的评估。结果示于表3。

表3

		实施例 7	实施例 8	比较例 6	比较例 7
GF 残余溶剂量	质量%	39	33	35	42
升温速率	开始时的温度	170	200	170	200
	温度升高速率	70	60	70	60
	达到的温度	450	420	450	380
速率	停留时间	10	15	3	30
	厚度	25	25	25	25
拉伸弹性模量	MD	7.9	9.5	4.1	7.5
	TD	7.9	9.4	3.9	7.2
断裂抗拉强度	MD	360	370	300	350
	TD	340	360	280	310
断裂伸长率	MD	30	25	58	47
	TD	31	24	55	44
线性热膨胀系数	MD	5	4	24	17
	TD	3	3	20	15
熔点	°C	无	无	无	无
玻璃转化温度	°C	无	无	无	无
热分解温度	°C	610	625	590	620
高温下蒸发的水量	ppm	4800	2200	12000	23000
焊料耐热性 (温度循环后)		良好	良好	出现溶胀	出现溶胀
接触故障率 (温度循环后)		5.2	4.3	97	0.5

MD: 纵向(加工方向) TD: 横向

(实施例9-11、比较例8-10)

除了将得到的生薄膜通过氮气清洗的连续型热处理炉并且在表4中所述的条件下以两步加热以进行酰亚胺化反应外，以与实施例7中相同的方式，得到聚酰亚胺薄膜，并且以相同的方式进行评估。评估结果示于表4。

表4

工艺步骤	实施例 9		实施例 10		比较例 8		比较例 9		比较例 10	
	温度 °C	时间 min	温度 °C	时间 min	温度 °C	时间 min	温度 °C	时间 min	温度 °C	时间 min
第一步骤	170	200	170	200	170	200	170	200	170	200
温度升高	3	2	3	2	3	2	3	1	3	3
第二步骤	3	6	3	6	0.5	3	3	3	2	2
厚度	450	500	380	380	380	380	380	380	450	450
拉伸弹性模量	7	1	5	10	5	10	10	10	5	5
断裂抗拉强度	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
断裂伸长率	7.9	9.0	4.1	7.5	4.1	7.5	7.5	7.5	6.2	6.2
线性热膨胀系数	7.9	9.0	3.9	7.2	3.9	7.2	7.2	7.2	6.1	6.1
熔点	350	380	300	350	300	350	350	350	280	280
玻璃转化温度	340	370	280	310	280	310	310	310	250	250
热分解温度	25	25	58	47	58	47	47	47	20	20
沿面取向系数	24	24	55	44	55	44	44	44	15	15
体积电阻率	6	5	24	17	24	17	17	17	12	12
介电击穿电压	5	4	20	15	20	15	15	15	10	10
介电常数(ε <sub>65</sub> )	无	无	无	无	无	无	无	无	无	无
介电损耗角正切	无	无	无	无	无	无	无	无	无	无
厚度	610	620	590	620	590	620	620	620	590	590
拉伸弹性模量	0.82	0.87	0.75	0.78	0.75	0.78	0.78	0.78	0.77	0.77
断裂抗拉强度	1.5	2.0	0.9	1.0	0.9	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
断裂伸长率	6.8	6.5	4.2	3.8	4.2	3.8	3.8	3.8	5.1	5.1
线性热膨胀系数	3.0	2.8	3.2	3.1	3.2	3.1	3.1	3.1	3.2	3.2
玻璃转化温度	2.9	2.7	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.1	3.1
热分解温度	2.8	2.7	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	3.1	3.1
沿面取向系数	0.008	0.006	0.060	0.060	0.060	0.060	0.060	0.060	0.060	0.060
体积电阻率	0.006	0.004	0.058	0.035	0.058	0.035	0.035	0.035	0.051	0.051
介电击穿电压	0.002	0.001	0.050	0.032	0.050	0.032	0.032	0.032	0.045	0.045
介电常数(ε <sub>65</sub> )	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
介电损耗角正切	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

MD: 纵向(加工方向) TD: 横向



(实施例12)

<聚酰胺酸溶液的制备实施例 - 5>

通过类似于实施例7中的方法得到聚酰胺酸溶液。

5 <薄膜的制备实施例 - 5>

将聚酰胺酸溶液涂覆至不锈钢带上(刮板/带隙为650  $\mu\text{m}$ ), 并且在三个热空气型干燥区中在90°C $\times$ 20 min、90°C $\times$ 20 min和90°C $\times$ 20 min下干燥。

干燥后, 从不锈钢带上剥离自支撑聚酰胺酸薄膜, 得到厚度为40  $\mu\text{m}$ 的生薄膜。将得到的生薄膜通过连续型干燥炉, 并且在170°C热处理3分钟, 10 然后, 将温度升高至450°C, 历时约20秒, 将薄膜在450°C热处理7分钟, 冷却至室温, 历时5分钟, 得到厚度为25  $\mu\text{m}$ 的褐色聚酰亚胺薄膜。得到的聚酰亚胺薄膜的性能示于表5。

(实施例13、14、比较例11-14)

15 除了将聚酰胺酸溶液涂覆于不锈钢带上并且三个热空气型干燥区的温度 $\times$ 时间如表5中所示外, 以实施例12中的相同方式, 得到生薄膜, 将其以实施例12中的相同方式进行热处理, 得到聚酰亚胺薄膜。

实施例13和14的聚酰亚胺薄膜的性能示于表5, 并且比较例11-14的聚酰亚胺薄膜的性能示于表6。

20

表5

			实施例 11	实施例 12	实施例 13
生薄膜制备条件	温度-1	°C	90	90	110
	温度-2	°C	90	100	110
	温度-3	°C	90	120	110
	时间 (1-3)	min	各 20	各 10	各 10
GF 的残余溶剂量	质量%		41.7	35.1	35.3
厚度	μm		24	25	25
拉伸弹性模量	GPa		6.8	6.4	7.2
断裂抗拉强度	MPa		450	480	500
断裂伸长率	%		35	31	30
线性热膨胀系数	ppm		3	2	4
熔点	°C		无	无	无
玻璃转化温度	°C		无	无	无
表面沿面取向度	表面 B	-	8.772	8.000	7.813
	表面 A	-	9.615	8.929	9.259
表面沿面取向度之差 A-B		-	0.843	0.929	1.446
卷曲度	mm		1.0	1.2	1.5
	%		2.8	3.4	4.2

MD: 纵向(加工方向)

TD: 横向

表6

			比 较 例 11	比 较 例 12	比 较 例 13	比 较 例 14
生薄膜制备条件	温度-1	°C	100	130	120	150
	温度-2	°C	120	130	140	150
	温度-3	°C	130	130	150	150
	时间 (1-3)	min	10	10	5	5
残余溶剂量 of GF	质量%	32.0	30.4	24.7	23.5	
厚度	μm	24	25	25	24	
拉伸弹性模量	GPa	6.5	5.8	5.5	5	
断裂抗拉强度	MPa	420	350	360	320	
断裂伸长率	%	27	15	12	5	
线性热膨胀系数	ppm	3	15	12	38	
熔点	°C	无	无	无	无	
玻璃转化温度	°C	无	无	无	无	
表面沿面取向度	表面 B	-	5.882	4.762	3.704	4.000
	表面 A	-	9.091	7.143	6.250	7.692
表面沿面取向度之差  A-B		-	3.209	2.381	2.546	3.692
卷曲度	mm		6.0	10.0	>10	>10
	%		17.0	28.0	>28	>28

MD: 纵向(加工方向)

TD: 横向

5

### 工业适用性

与常规已知的聚酰亚胺薄膜相比, 本发明的薄膜在高频下具有较低的损失和较快的响应速度(脉冲信号的良好升高)。因此, 该薄膜可以用作基材薄膜, 用于制备用于高频电子仪器的挠性印刷电路(FPC)用的粘附铜的  
10 基材、带式自动焊接(TAB)用的带式载体等。此外, 该薄膜显示在干燥状态和湿润状态之间小的介电常数之差, 高温下蒸发的水量极小, 并且当用

于高温下使用时，可以防止溶胀和分层出现。因此，该薄膜可以用作用于需要显示高可靠性的电子仪器的基材的基材薄膜。

5 本发明聚酰亚胺薄膜是具有优良热降解稳定性的新聚酰亚胺薄膜，其卷曲度超过5%。并且显示出如同常规聚酰亚胺薄膜的高刚性、高强度和高耐热性。优选将该薄膜用于高频电子仪器和其它电子仪器，并且可以用作用于制备具有高尺寸精度要求的挠性印刷电路(FPC)用的粘附铜的基材的基材薄膜，带式自动焊接(TAB)用的带式载体等。

### 附图简述

10 图1示意性显示聚酰亚胺薄膜的X射线衍射极图。

图2所示为聚酰亚胺薄膜卷曲度的测量方法的示意图，其中(a)为顶视图，(b)为热空气处理前沿着(a)中a-a的剖面图，并且(c)为热空气处理后沿着(a)中a-a的剖面图。

15 图3所示为在制备组合多层布线板上形成第一组合层的步骤的示意图。

图4所示为在制备组合多层布线板上形成第二组合层的步骤的示意图。

### 符号解释

- 20
- 1 聚酰亚胺薄膜的试样
  - 2 氧化铝-陶瓷板
  - 3 1 芯基材
  - 4 2 芯基材导体图案
  - 5 3 粘合剂层
  - 25 6 4耐热性薄膜(聚酰亚胺薄膜)
  - 7 5 组合导电层

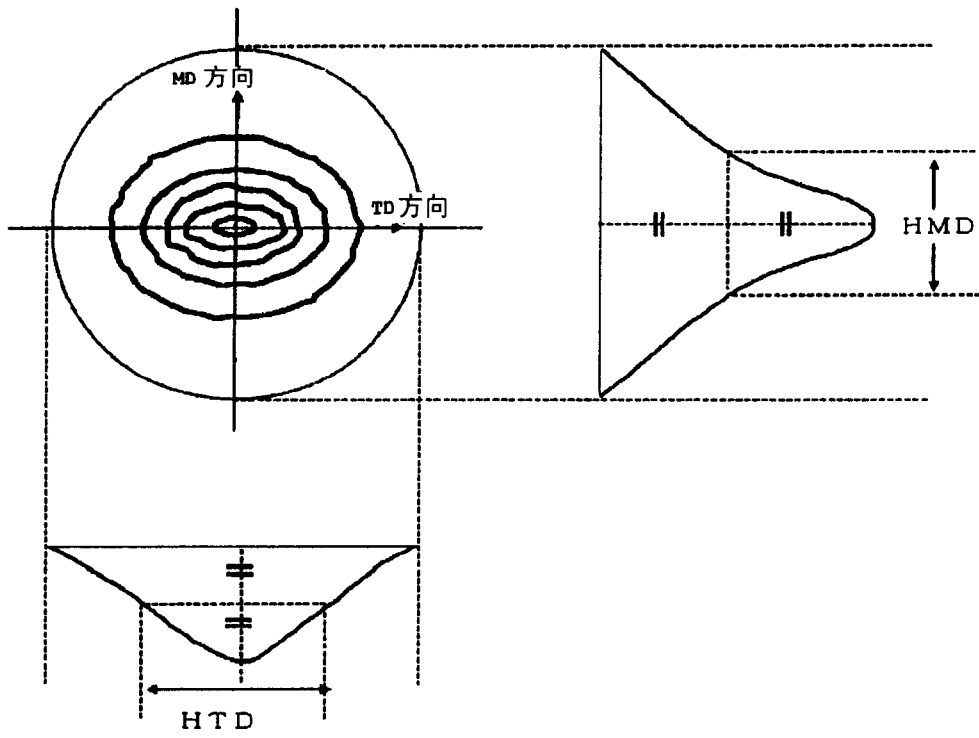


图 1

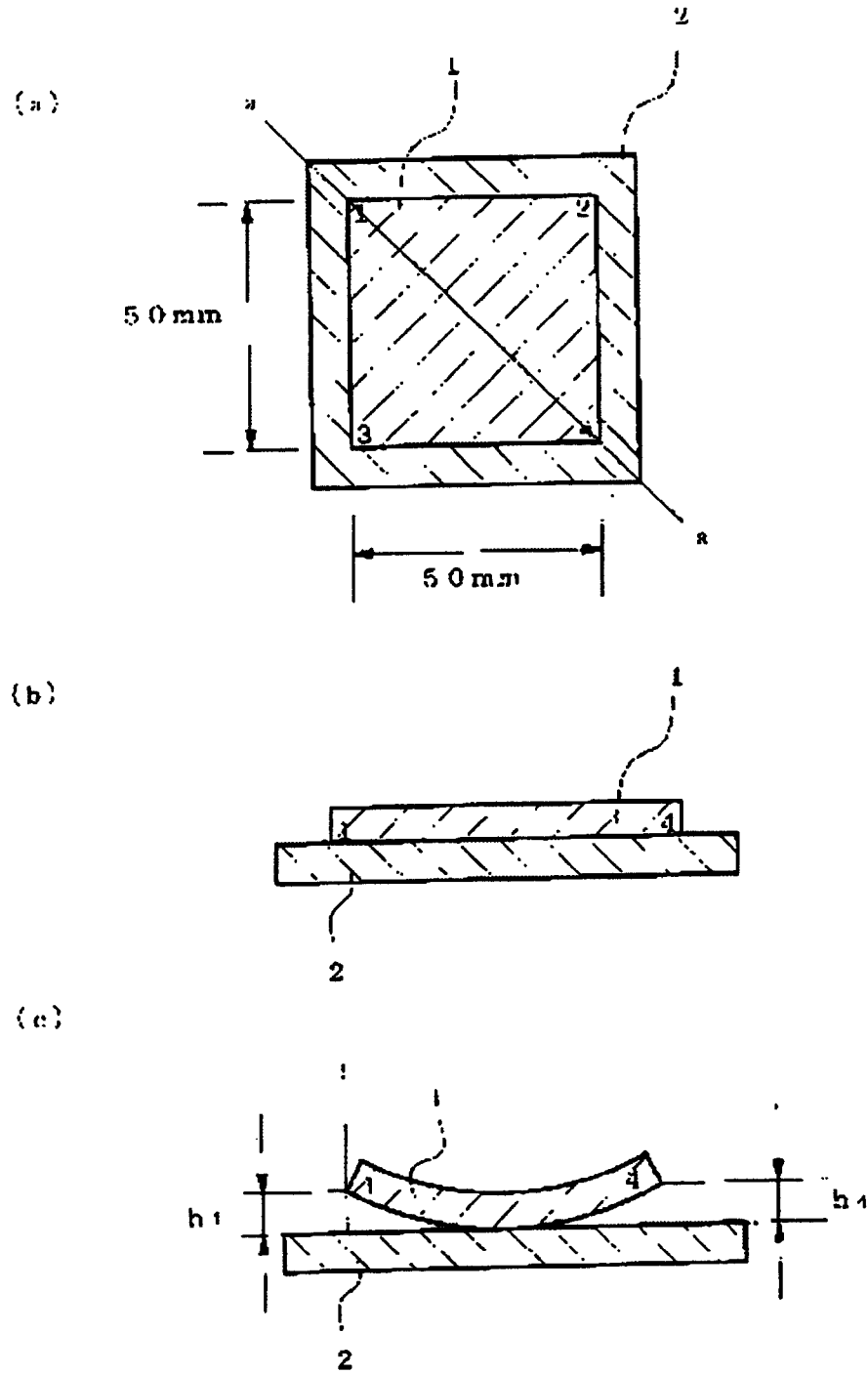


图 2

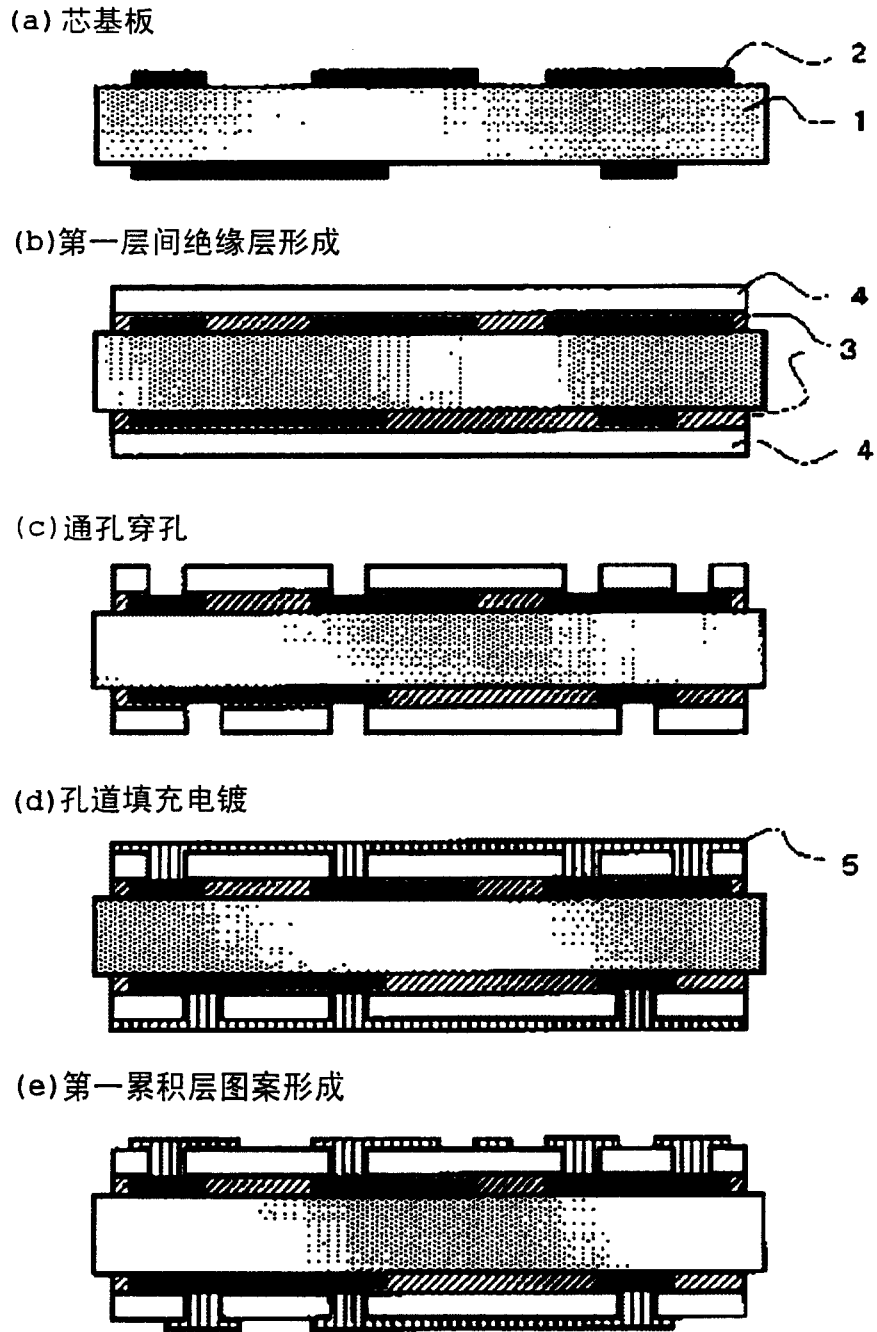
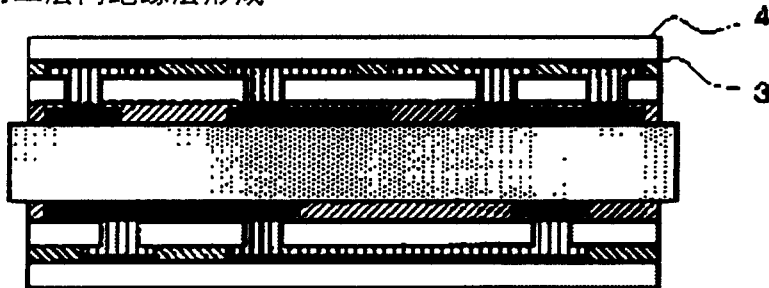
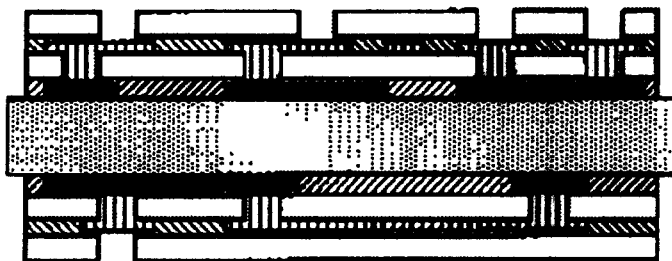


图 3

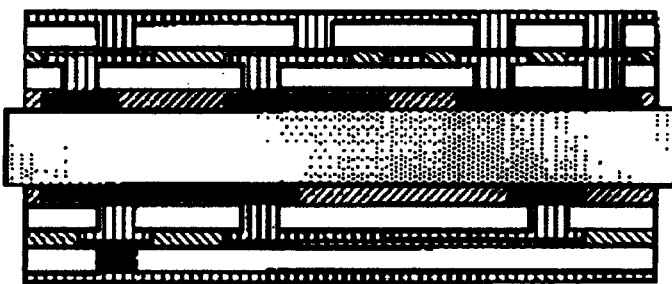
(e) 第二层绝缘层形成



(b) 通孔穿孔



(c) 孔道填充电镀



(d) 第二累积层图案形成

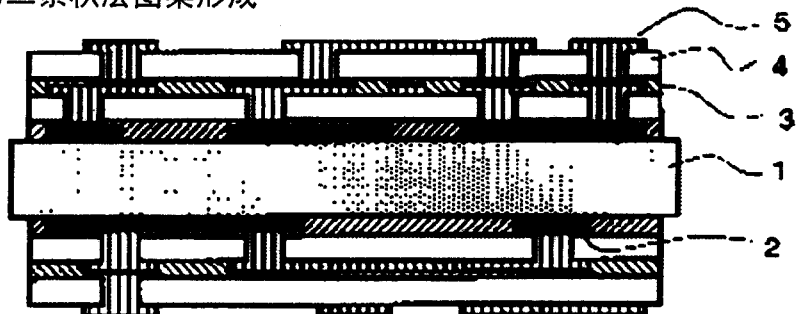


图 4