

**發明專利說明書**

200738447

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號： 95112434

※申請日期： 95.4.7

※IPC 分類： B32B 15/08, C08G 173/10,

**一、發明名稱：**(中文/英文)

表面金屬化聚亞醯胺材料及其製備方法  
 SURFACE-METALED POLYIMIDE AND MANUFACTURE  
 METHOD OF THE SAME

(23C 18/16)

B32B 15/08

C08G 173/10

(23C 18/16)  
(2006.01)**二、申請人：**(共 2 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

1. 達邁科技股份有限公司/TAIMIDE TECH. INC.

2. 國立交通大學/NATIONAL CHIAO TUNG UNIVERSITY

代表人：(中文/英文) 1. 鄧維楨 / DENG, WEI-CHEN

2. 張俊彥 / CHANG, CHUN-YEN

住居所或營業所地址：(中文/英文)

1. 新竹縣新埔鎮文德路三段 127 號 / No. 127, Sec. 3, Wender Road, Shinpu Jen, Hsinchu County, Taiwan, R.O.C.

2. 新竹市大學路 1001 號 / No. 1001, Ta Hsueh Road, Hsinchu City, Taiwan, R.O.C.

國 籍：(中文/英文) 1. 中華民國/TW 2. 中華民國/TW

**三、發明人：**(共 2 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 黃華宗/WHANG, WHA-TZONG

2. 蕭育生/HSIAO, YU-SHENG

國 籍：(中文/英文)

1.~2. 中華民國/TW

#### 四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項  第一款或  第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

### 五、中文發明摘要：

一種表面金屬化聚亞醯胺材料之製備方法，其步驟包含對一聚亞醯胺材料之表面進行一鹼處理，使該聚亞醯胺材料表面開環；對該聚亞醯胺材料之表面進行一離子交換處理，使一第一金屬離子置換於該聚亞醯胺材料之表面，其中該第一金屬離子不包含鈀、金、銀以及銅離子；以及進行一濕式還原處理用以將該聚亞醯胺材料表面之該第一金屬離子還原成第一金屬並附著於該聚亞醯胺材料之表面。同時揭露一種依據上述製備方法製得之表面金屬化聚亞醯胺材料。

### 六、英文發明摘要：

A manufacture method of surface-metaleed polyimide comprises proceeding an alkaline process to a surface of a polyimide to open rings on the surface; proceeding an ion exchange process on the surface of the polyimide so that a first metal ion is metathesized on the surface of the polyimide, wherein the first metal ion does not include palladium, gold, silver and copper ions; and proceeding a wet reduction process to reduce the first metal ion on the surface of the polyimide to a first metal and then adhere it whereto. A surface-metaleed polyimide manufactured by the above-mentioned manufacture method is also disclosed.

**七、指定代表圖：**

(一)本案指定代表圖為：第 ( 3 ) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

S31~S36 表面金屬化聚亞醯胺材料之製備步驟

**八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：**

(無)

## 九、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明是關於一種聚亞醯胺材料及其製備方法，尤其關於一種表面金屬化聚亞醯胺材料及其製備方法。

### 【先前技術】

近年來，由於各種消費性的電子產品均朝向輕、薄、短、小及多功能化的趨勢發展，傳統的硬性印刷電路板已無法滿足需求，因而發展出軟性印刷電路板。各種軟性印刷電路板的材料中，由於聚亞醯胺(Polyimide)材料具有較佳的電氣特性、抗化性及耐熱性，再加上其具有可撓性、可連續化生產、重量輕、體積小等優點，因此聚亞醯胺以逐漸應用於各種軟性印刷電路板上。

為了在聚亞醯胺材料之表面佈置線路，就必須於聚亞醯胺材料之表面形成導電之金屬層，例如銅層。請參照圖 1，一種習知之表面金屬化之聚亞醯胺材料 1 是在聚亞醯胺材料 11 之表面塗佈一層接著劑 12，例如壓克力系或環氧樹脂系之接著劑，之後再貼合銅箔 13。由於目前高密度佈置線路的需求，表面金屬化之聚亞醯胺材料 1 之耐高溫性、尺寸安定性、線密度及長時間操作的可靠性無法達到要求，因此發展出另一種無接著劑的軟性印刷電路板。

圖 2A、2B 及 2C 分別顯示三種無接著劑之表面金屬化之聚亞醯胺材料。請參照圖 2A，顯示以塗佈法(Casting)製備表面金屬化之聚亞醯胺材料 21。首先是在銅箔 213 之表面塗佈一層接著性與尺寸安定較佳的聚醯胺酸 212，之後再將銅箔 213 貼合於聚亞醯胺材料 211 上並進行醯胺化而形成薄膜。塗佈法的缺點在於銅箔厚度小於  $10\mu\text{m}$  時，因機械張力及聚醯胺酸熱閉環而硬化時之應力較難控制，容易造成銅箔受傷或捲曲，使得製程良率下降。且由於會有氣泡產生，故此法不適合製備雙面導電的軟性印刷電路板。

請參照圖 2B，顯示以壓合法(Lamination)製備表面金屬化之聚亞醯胺材料 22。其是將熱可塑性的聚亞醯胺材料 221 與銅箔 222

在高溫高壓下壓合而成。此法的缺點是必須在真空下以 350°C 的高溫高壓下壓合，且不適合做出較薄的銅層。另外，熱可塑性的聚亞醯胺材料不適合化學蝕刻製程，必須採用雷射或電漿蝕刻等技術，如此將增加製造的成本。

請參照圖 2C，顯示以濺鍍/電鍍法(Sputtering/Plating)製備表面金屬化之聚亞醯胺材料 23。其是經由真空製程的濺鍍法，將一層較薄的銅層 232 濺鍍於聚亞醯胺材料 231 的表面，使聚亞醯胺材料 231 表面具備導電性，之後再以電鍍的方式沈積較厚的銅層 233。由於此法必須要在真空下製備導電的銅層 232，因此製程成本、時間、產量以及其不適合製備雙面導電的軟性印刷電路板皆是此法有待克服的問題。且此法製備之表面金屬化之聚亞醯胺材料，其銅層與聚亞醯胺材料間的接著力較弱。

還有一種製備表面金屬化之聚亞醯胺材料的方法，是先在聚亞醯胺材料的表面形成一層鈰金屬層，使聚亞醯胺材料的表面具備導電性，再以電鍍的方式沈積其它金屬於聚亞醯胺材料的表面，例如銅、銀、金等金屬。然而，鈰金屬價格較高，且製備條件較為嚴苛而不利量產為此法的缺點。

綜上所述，如何避免在製程中使用高價的金屬，且不需要高溫、高壓、真空等嚴苛的製備條件來生產表面金屬化或雙面金屬化之聚亞醯胺材料便是目前亟需努力的目標。

### 【發明內容】

針對上述問題，本發明之目的在於提供一種表面金屬化聚亞醯胺材料及其製備方法，其在製程中不需要使用鈰、金、銀或銅金屬作為中介層，且以相對寬鬆的製備條件即可製備表面金屬化之聚亞醯胺材料。

為達上述目的，本發明之表面金屬化聚亞醯胺材料之製備方法，其步驟包含以一鹼溶液對一聚亞醯胺材料之表面進行一鹼處理，使該聚亞醯胺材料表面開環；對該聚亞醯胺材料之表面進行

一離子交換處理，使一第一金屬離子置換於該聚亞醯胺材料之表面，其中該第一金屬離子不包含鈹、金、銀以及銅之離子；以及進行一濕式還原處理，用以將該聚亞醯胺材料表面之該第一金屬離子還原成一第一金屬並附著於該聚亞醯胺材料之表面。

依前述製備方法製得之表面金屬化聚亞醯胺材料包含一聚亞醯胺材料；一第一金屬離子層，形成於該聚亞醯胺材料之表面，其中該第一金屬離子是與該聚亞醯胺材料表面之 $-COO^-$ 基團以金屬錯合物的方式鍵結，且該第一金屬離子不包含鈹、金、銀以及銅之離子；以及一第一金屬層，其是以該第一金屬離子層經還原所形成。

依據本發明之表面金屬化聚亞醯胺材料及其製備方法，其在製備過程中完全不需要使用鈹、金、銀或銅等金屬作為中介層，且不需要高溫、高壓、真空等嚴苛的製備條件即可製得表面金屬化之聚亞醯胺材料，不僅可大幅降低表面金屬化聚亞醯胺材料的製造成本，且可輕易製備雙面表面金屬化之聚亞醯胺薄膜。

### 【實施方式】

以下將參照相關圖式，說明依本發明較佳實施例之表面金屬化聚亞醯胺材料及其製備方法，其中相同的元件將以相同的參照符號加以說明。

所謂聚亞醯胺是指含有亞醯胺基團(Imide group)結構的高分子聚合體，其可依不同需求以適當單體聚合成不同性質的聚亞醯胺，一般可供選擇的單體有脂肪族及芳香族之類的單體。請參照圖3，說明本發明較佳實施例之表面金屬化聚亞醯胺材料之製備方法。首先，以一鹼溶液對聚亞醯胺材料之表面進行一鹼處理，使聚亞醯胺材料表面開環(S31)。接著，對聚亞醯胺材料之表面進行一離子交換處理，使一第一金屬離子置換於聚亞醯胺材料之表面，其中第一金屬離子不包含鈹、金、銀以及銅離子(S32)。最後，進行一濕式還原處理，用以將聚亞醯胺材料表面之第一金屬離子

還原成一第一金屬而附著於該聚亞醯胺材料之表面(S33)，如此即可得到表面附著第一金屬之聚亞醯胺材料。

為了增加聚亞醯胺材料表面之第一金屬層的厚度以及其均勻度及平坦度，可再進行一無電解電鍍處理(S34)，使第一金屬繼續沈積於聚亞醯胺材料之表面而增加厚度及均勻度。

請參照圖 4A、4B 及 4C，以製備表面鎳金屬化之聚亞醯胺材料為例作說明。首先，以氫氧化鋰(LiOH)、氫氧化鉀(KOH)、氫氧化鈉(NaOH)、氫氧化鈹(BeOH<sub>2</sub>)、氫氧化鎂(MgOH<sub>2</sub>)、氫氧化鈣(CaOH<sub>2</sub>)或有機鹼等鹼溶液對聚亞醯胺材料之表面進行鹼處理，例如以 1M 之 KOH 溶液處理 1 至 90 分鐘，較佳的是處理 10 至 15 分鐘。請參照圖 4A，經鹼處理後之聚亞醯胺材料 41，其表面開環後產生之 -COO<sup>-</sup> 基團即與 K<sup>+</sup> 離子形成金屬錯合物的薄層 42。接著以 NiSO<sub>4</sub> 溶液對薄層 42 進行離子交換處理，使 Ni<sup>2+</sup> 離子置換到薄層 42 上，例如以 50mM 之 NiSO<sub>4</sub> 溶液處理 1 秒至 30 分鐘，較佳的是處理 5 秒至 10 分鐘。再以還原劑將薄層 42 中之 Ni<sup>2+</sup> 離子還原，例如以硼氫化鈉(NaBH<sub>4</sub>)處理 1 秒至 60 分鐘，較佳的是 5 秒至 40 分鐘，即得到鎳金屬催化還原層 43 附著於聚亞醯胺材料 41 之表面，如圖 4B 所示，鎳金屬顆粒之粒徑大小約小於 100nm。需注意者，亦可以硼氫化鋰(LiBH<sub>4</sub>)、二甲胺硼烷(Dimethylamineborane, DMAB)、次磷酸鈉(NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>)或聯胺(N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)等還原劑進行濕式還原處理。若再加以無電解電鍍處理，即得表面相對平坦之鎳金屬層 44，如圖 4C 所示，例如以 NiSO<sub>4</sub>、檸檬酸鈉、乳酸及 DMAB 配製之無電解電鍍液進行無電解電鍍處理。

需注意者，前述是聚亞醯胺材料之表面形成鎳金屬層來作說明，然而，亦能夠以鐵、鈷、鎘、銻或錫之離子來進行離子交換處理，以在聚亞醯胺材料表面形成上述金屬表面。

請再參照圖 3，聚亞醯胺材料經表面金屬化處理後即具有導電性，因此能進行一電鍍處理(S36)，使一第二金屬沈積於已表面金屬化之該聚亞醯胺材料表面。如圖 4D 所示，已表面金屬化之該聚



亞醯胺材料表面經電鍍處理即可得到第二金屬層 45。以佈置電路之導電線路而言，常用的金屬例如金、銀、銅或是以還原方法可製備之金屬。需注意者，形成第二金屬層 45 之方法並不限定於電鍍處理，亦能夠以無電解電鍍處理使金屬合金或金屬氧化物沈積於已表面金屬化之該聚亞醯胺材料之表面。

此外，亦可對表面已金屬化之聚亞醯胺材料進行一熱處理 (S35)，以改變第一金屬層之晶格結構。以表面已鎳金屬化之聚亞醯胺材料為例，以 80~450°C 處理 1 至 90 分鐘，較佳的是 150°C~450°C 處理 1 至 90 分鐘，可得到 Ni(111) 分佈較為明顯之晶格結構，這有助於金屬線的蝕刻。一般而言，Ni(111) 分佈越多，所蝕刻出來的線路解析度較佳，亦即提供細線化的可能性。需要特別強調的是，熱處理步驟不僅可在形成第一金屬層之後進行，在形成第二金屬層之後亦可進行此一熱處理步驟。

本發明之表面金屬化聚亞醯胺材料之製備方法亦提供了各種佈置線路的可能性。舉例而言，在形成鎳金屬表面後，可塗佈光阻、曝光顯影並蝕刻出特定圖案。或是在聚亞醯胺材料之表面塗佈一光阻並曝光顯影出一特定圖案，使聚亞醯胺材料對應於特定圖案之表面顯露出來，之後再進行鹼處理等後續表面金屬化之步驟。甚至以鹼溶液直接以印刷、噴印等方式在聚亞醯胺材料形成特定圖案以對該特定圖案相對應的表面進行鹼處理，再進行後續離子交換處理等步驟。

依據上述之製備方法所製得之表面金屬化聚亞醯胺材料，其包含一聚亞醯胺材料；一第一金屬離子層，形成於該聚亞醯胺材料之表面，其中該第一金屬離子是與該聚亞醯胺材料表面之  $-COO^-$  基團以金屬錯合物的方式鍵結，且該第一金屬離子不包含鈮、金、銀以及銅之離子；以及一第一金屬層，其是以該第一金屬離子層還原所形成。

依據本發明之表面金屬化聚亞醯胺材料及其製備方法，其在製備過程中完全不需要使用鈮、金、銀或銅金屬，而是以成本較

低之金屬作為介質，例如鎳，即可電鍍上後續所需的各種金屬，例如金、銀或銅。且本發明之製備方法的製備條件相當寬鬆，例如在 5°C~90°C、濕式的化學方法即可製得表面金屬化之聚亞醯胺材料，不需要高溫、高壓、真空等嚴苛的製備條件，不僅可大幅降低表面金屬化聚亞醯胺材料的製造成本，且可輕易製備雙面表面金屬化之聚亞醯胺薄膜。此外，以鎳金屬作為介質，相對於銅而言，對於聚亞醯胺材料具有較佳的附著力，例如以 3M Scotch 61-PK 膠帶進行百格測測試(ASTM D3359-95)，測試結果並沒有任何剝離痕跡產生。且鎳金屬層的表面較為緻密，可降低銅滲透至聚亞醯胺材料。

以上所述僅為舉例性，而非為限制性者。任何熟悉該項技術者均可依據上述本發明之實施例進行等效之修改，而不脫離其精神與範疇。故任何未脫離本發明之精神與範疇，而對其進行之等效修改或變更，均應包含於後附之申請專利範圍中。

【圖式簡單說明】

圖 1 為一習知表面金屬化之聚亞醯胺材料之結構。

圖 2A 為一習知塗佈法製備之表面金屬化聚亞醯胺材料之結構。

圖 2B 為一習知壓合法製備之表面金屬化聚亞醯胺材料之結構。

圖 2C 為一習知濺鍍/電鍍法製備之表面金屬化聚亞醯胺材料之結構。

圖 3 為一流程圖，顯示本發明較佳實施例之表面金屬化聚亞醯胺材料之製備流程。

圖 4A、4B、4C、4D 為一示意圖，顯示本發明之製備方法之製備過程中聚亞醯胺材料之結構。

元件符號說明：

- 1 習知之表面金屬化之聚亞醯胺材料
- 11 聚亞醯胺材料
- 12 接著劑
- 13 銅箔
- 21 塗佈法製備之表面金屬化聚亞醯胺材料
- 211 聚亞醯胺材料
- 212 聚醯胺酸
- 213 銅箔
- 22 壓合法製備之表面金屬化聚亞醯胺材料
- 221 聚亞醯胺材料
- 222 銅箔
- 23 濺鍍/電鍍法製備之表面金屬化聚亞醯胺材料
- 231 聚亞醯胺材料
- 232 濺鍍之銅層
- 233 電鍍之銅層

- 41 聚亞醯胺材料
- 42 含金屬錯合物之薄層
- 43 鎳金屬催化還原層
- 44 鎳金屬層
- 45 第二金屬層

S31~S36 表面金屬化聚亞醯胺材料之製備步驟

## 十、申請專利範圍：

1. 一種表面金屬化聚亞醯胺材料之製備方法，其步驟包含：

以一鹼溶液對一聚亞醯胺材料之表面進行一鹼處理，使該聚亞醯胺材料表面開環；

對該聚亞醯胺材料之表面進行一離子交換處理，使一第一金屬離子置換於該聚亞醯胺材料之表面，其中該第一金屬離子不包含鈮、金、銀以及銅之離子；以及

進行一濕式還原處理，用以將該聚亞醯胺材料表面之該第一金屬離子還原成一第一金屬並附著於該聚亞醯胺材料之表面。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之表面金屬化聚亞醯胺材料之製備方法，更包含：

進行一無電解電鍍處理，使該第一金屬沈積於該聚亞醯胺材料之表面。

3. 如申請專利範圍第 1 項所述之表面金屬化聚亞醯胺材料之製備方法，更包含：

在該聚亞醯胺材料之表面塗佈一光阻並曝光顯影出一特定圖案，使該聚亞醯胺材料對應於該特定圖案之表面顯露出來。

4. 如申請專利範圍第 1 項所述之表面金屬化聚亞醯胺材料之製備方法，其中該鹼處理是以該鹼溶液直接在該聚亞醯胺材料表面形成一特定圖案，以對該特定圖案之該聚亞醯胺材料表面進行該鹼處理。

5. 如申請專利範圍第 4 項所述之表面金屬化聚亞醯胺材料之製備方法，其中該特定圖案是以機械或人工以印刷或噴印的方式所形成。

6. 如申請專利範圍第 1 項所述之表面金屬化聚亞醯胺材料之製備方法，更包含：

在已表面金屬化之該聚亞醯胺材料表面蝕刻出一特定圖案。

7. 如申請專利範圍第 1 項所述之表面金屬化聚亞醯胺材料之製備方法，更包含：

進行一熱處理，該熱處理是以 80~450°C 處理 1 至 90 分鐘。

8. 如申請專利範圍第 1 項所述之表面金屬化聚亞醯胺材料之製備方法，更包含：

進行一熱處理，該熱處理是以 150°C~450°C 處理 1 至 90 分鐘。

9. 如申請專利範圍第 1 項所述之表面金屬化聚亞醯胺材料之製備方法，其中該第一金屬離子為鎳離子。

10. 如申請專利範圍第 1 項所述之表面金屬化聚亞醯胺材料之製備方法，其中該第一金屬離子為鐵、鈷、鎘、銻或錫之離子。

11. 如申請專利範圍第 1 項所述之表面金屬化聚亞醯胺材料之製備方法，更包含：

進行一電鍍處理，使一第二金屬沈積於已表面金屬化之該聚亞醯胺材料之表面。

12. 如申請專利範圍第 11 項所述之表面金屬化聚亞醯胺材料之製備方法，其中該第二金屬為金、銀、銅或以還原方法製備之金屬。

13. 如申請專利範圍第 1 項所述之表面金屬化聚亞醯胺材料之製備方法，更包含：

進行一電鍍處理或無電解電鍍處理，使一金屬合金或金屬氧

化物沈積於已表面金屬化之該聚亞醯胺材料之表面。

14. 如申請專利範圍第 1 項所述之表面金屬化聚亞醯胺材料之製備方法，其中該鹼溶液為氫氧化鋰、氫氧化鉀、氫氧化鈉、氫氧化鉍、氫氧化鎂、氫氧化鈣或有機鹼之溶液。

15. 如申請專利範圍第 1 項所述之表面金屬化聚亞醯胺材料之製備方法，其中該離子交換處理是以包含該第一金屬離子之鹽溶液處理 1 秒至 30 分鐘。

16. 如申請專利範圍第 1 項所述之表面金屬化聚亞醯胺材料之製備方法，其中該離子交換處理是以包含該第一金屬離子之鹽溶液處理 5 秒至 10 分鐘。

17. 如申請專利範圍第 1 項所述之表面金屬化聚亞醯胺材料之製備方法，其中該濕式還原處理是以硼氫化鋰、硼氫化鈉、二甲胺硼烷、次磷酸鈉或聯氨處理 1 秒至 60 分鐘。

18. 如申請專利範圍第 1 項所述之表面金屬化聚亞醯胺材料之製備方法，其中該濕式還原處理是以硼氫化鋰、硼氫化鈉、二甲胺硼烷、次磷酸鈉或聯氨處理 5 秒至 40 分鐘。

19. 如申請專利範圍第 1 項所述之表面金屬化聚亞醯胺材料之製備方法，其中該各個處理步驟是在 5°C 至 90°C 下進行。

20. 一種表面金屬化聚亞醯胺材料，包含：

一聚亞醯胺材料；

一第一金屬離子層，形成於該聚亞醯胺材料之表面，其中該第一金屬離子是與該聚亞醯胺材料表面之  $-COO^-$  基團以金屬錯

合物的方式鍵結，且該第一金屬離子不包含鈮、金、銀以及銅之離子；以及

一第一金屬層，是以該第一金屬離子層還原所形成。

21. 如申請專利範圍第 20 項所述之表面金屬化聚亞醯胺材料，其中該第一金屬離子為鎳離子。

22. 如申請專利範圍第 20 項所述之表面金屬化聚亞醯胺材料，其中該第一金屬離子為鐵、鈷、鎳、鈦或錫之離子。

23. 如申請專利範圍第 20 項所述之表面金屬化聚亞醯胺材料，更包含：

一第二金屬層，形成於該第一金屬層之表面。

24. 如申請專利範圍第 23 項所述之表面金屬化聚亞醯胺材料，其中該第二金屬為金、銀、銅或以還原方法可以製備之金屬。



圖式

1

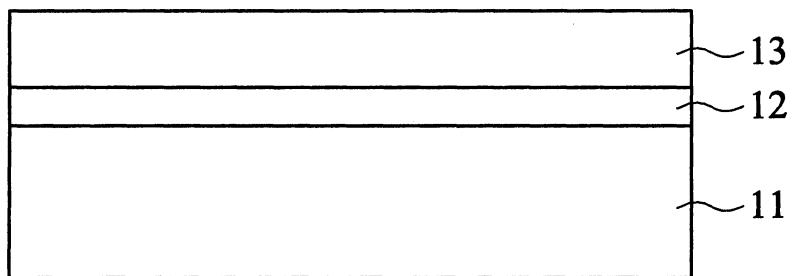


圖 1

圖式

21

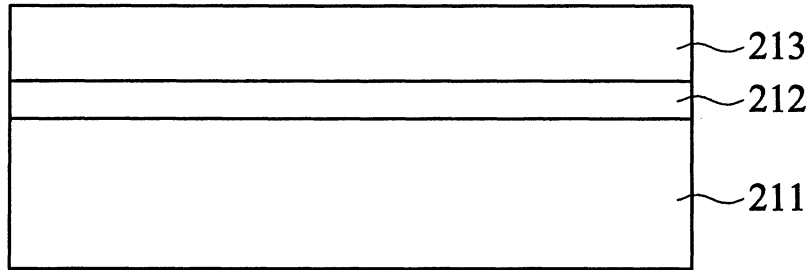


圖 2A

22

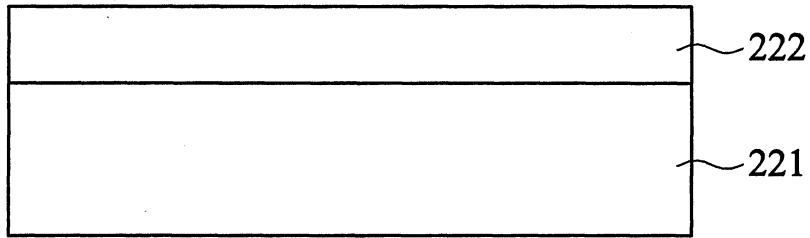


圖 2B

23

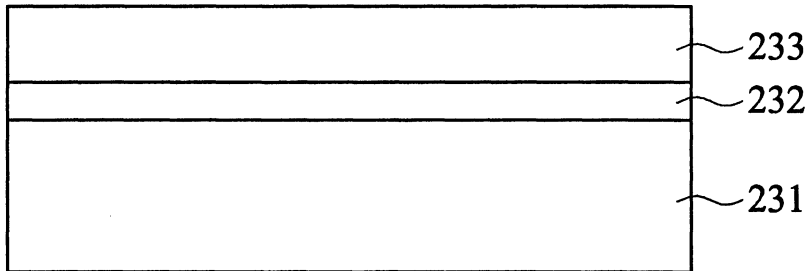


圖 2C

圖式

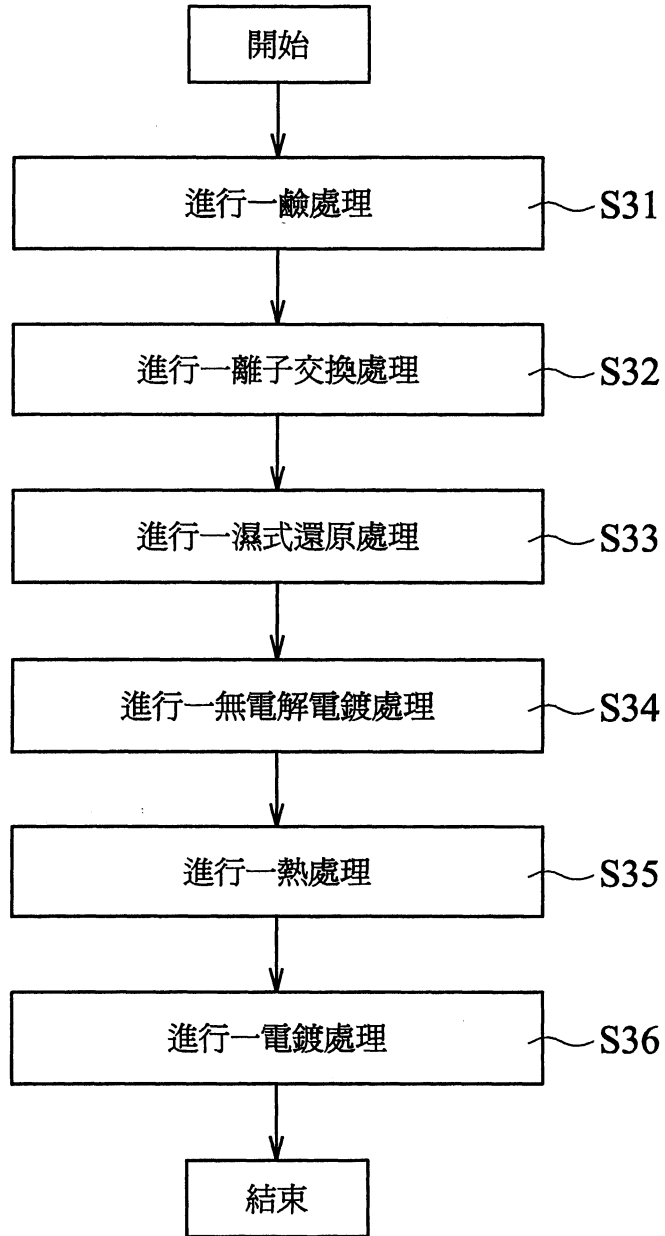


圖 3

圖式

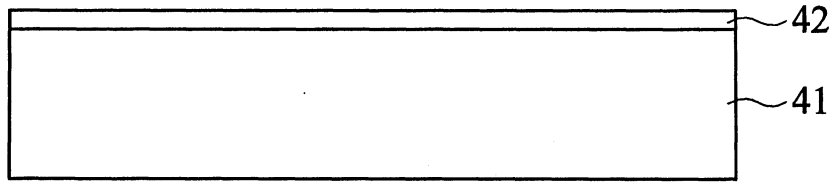


圖 4A

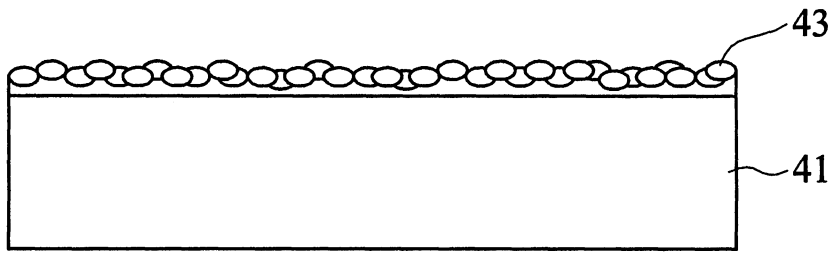


圖 4B

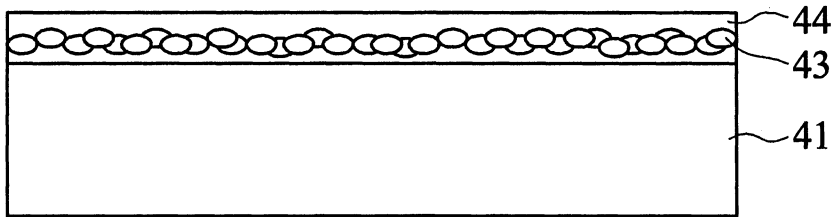


圖 4C

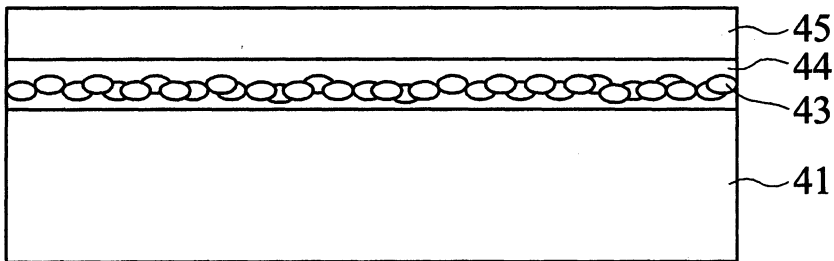


圖 4D