202344567

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 202344567 A

(43)公開日： 中華民國 112 (2023) 年 11 月 16 日

(21)申請案號：112105328 (22)申請日： 中華民國 112 (2023) 年 02 月 15 日

(51)Int. Cl.： *C08G73/10 (2006.01)* *C08J5/18 (2006.01)*
*B32B15/08 (2006.01)* *H05K1/03 (2006.01)*

(30)優先權：2022/02/16 日本 2022-021710

(71)申請人：日商鐘化股份有限公司 (日本) KANEKA CORPORATION (JP)
日本

(72)發明人：佐藤嵩浩 SATO, TAKAHIRO (JP) ；大熊敬介 OGUMA, KEISUKE (JP)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：2 共 44 頁

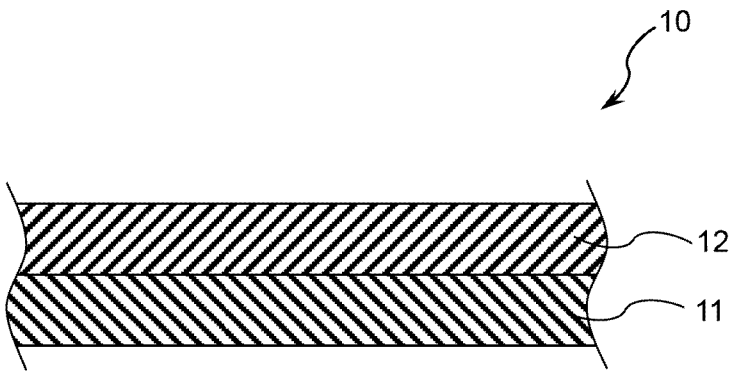
(54)名稱

聚醯胺酸、聚醯亞胺、非熱塑性聚醯亞胺膜、多層聚醯亞胺膜及金屬貼合積層板

(57)摘要

本發明之聚醯胺酸具有四羧酸二酐殘基及二胺殘基。四羧酸二酐殘基包含 3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐殘基及 4,4'-氧二鄰苯二甲酸酐殘基。二胺殘基包含對苯二胺殘基及 1,3-雙(4-胺基苯氧基)苯殘基。多層聚醯亞胺膜(10)具有非熱塑性聚醯亞胺膜(11)、及配置於非熱塑性聚醯亞胺膜(11)之至少單面之包含熱塑性聚醯亞胺之接著層(12)。

指定代表圖：




【圖1】

符號簡單說明：

10:多層聚醯亞胺膜

11:非熱塑性聚醯亞胺膜

12:接著層

# 【發明摘要】

【中文發明名稱】

聚醯胺酸、聚醯亞胺、非熱塑性聚醯亞胺膜、多層聚醯亞胺膜及金屬貼合積層板

【中文】

本發明之聚醯胺酸具有四羧酸二酐殘基及二胺殘基。四羧酸二酐殘基包含3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐殘基及4,4'-氧二鄰苯二甲酸酐殘基。二胺殘基包含對苯二胺殘基及1,3-雙(4-胺基苯氧基)苯殘基。多層聚醯亞胺膜(10)具有非熱塑性聚醯亞胺膜(11)、及配置於非熱塑性聚醯亞胺膜(11)之至少單面之包含熱塑性聚醯亞胺之接著層(12)。

【指定代表圖】

圖1

【代表圖之符號簡單說明】

10:多層聚醯亞胺膜

11:非熱塑性聚醯亞胺膜

12:接著層

# 【發明說明書】

【中文發明名稱】

聚醯胺酸、聚醯亞胺、非熱塑性聚醯亞胺膜、多層聚醯亞胺膜及金屬貼合積層板

【技術領域】

【0001】

本發明係關於一種聚醯胺酸、聚醯亞胺、非熱塑性聚醯亞胺膜、多層聚醯亞胺膜及金屬貼合積層板。

【先前技術】

【0002】

近年來，隨著以智慧型手機、平板電腦、筆記型電腦等為中心之電子製品之需求擴大，軟性印刷配線板(以下有時記載為「FPC」)之需求不斷增長。其中，使用具有非熱塑性聚醯亞胺層(核心層)及熱塑性聚醯亞胺層(接著層)之多層聚醯亞胺膜作為材料之FPC由於耐熱性及彎曲性優異，故而期待需求進一步增長。又，聚醯亞胺由於具有僅能夠適應高溫製程之充分之耐熱性，且線膨脹係數亦相對較小，故而不易產生內部應力，作為FPC之材料較為適宜。

【0003】

又，近年來隨著電子機器之高速信號傳輸，電子基板材料之低介電常數化及低介電損耗因數化之要求不斷提高，以實現於電路傳播之電信號之高頻化。為了抑制電信號之傳輸損失，有效的是降低電子基板材料之介電常數及介電損耗因數。近年來隨著IoT(Internet of Things，物聯網)社會之曙光到來，高頻化傾向越發明顯，而需要如於例如10 GHz以上之區域

亦可抑制傳輸損失之基板材料。

【0004】

此處，傳輸損失係使用比例常數(k)、頻率(f)、介電損耗因數(Df)及相對介電常數(Dk)並以下述式表示，介電損耗因數對傳輸損失之貢獻大於相對介電常數對傳輸損失之貢獻。因此，為了減少傳輸損失，重要的是降低介電損耗因數。

傳輸損失＝$k \times f \times Df \times (Dk)^{1/2}$

【0005】

作為能夠適應高頻化之電路基板所使用之材料，已知有一種表現出較低之介電損耗因數之聚醯亞胺膜(聚醯亞胺層)(例如參照專利文獻1～4)。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0006】

[專利文獻1]日本專利特表2014-526399號公報

[專利文獻2]日本專利特開2009-246201號公報

[專利文獻3]國際公開第2018/079710號

[專利文獻4]國際公開第2016/159060號

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

【0007】

但是，專利文獻1～4中所記載之技術關於降低介電損耗因數，尚有改善之餘地。

【0008】

本發明係鑒於上述課題而成者，其目的在於提供一種能夠降低介電損耗因數之聚醯亞胺及作為其前驅物之聚醯胺酸。又，本發明之目的亦在於提供一種使用該聚醯亞胺及聚醯胺酸而製造之非熱塑性聚醯亞胺膜、多層聚醯亞胺膜及金屬貼合積層板。

[解決問題之技術手段]

【0009】

＜本發明之形態＞

本發明包含以下形態。

【0010】

[1]一種聚醯胺酸，其係具有四羧酸二酐殘基及二胺殘基者，且

上述四羧酸二酐殘基包含3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐殘基及4,4'-氧二鄰苯二甲酸酐殘基，

上述二胺殘基包含對苯二胺殘基及1,3-雙(4-胺基苯氧基)苯殘基，

於將上述3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐殘基相對於上述四羧酸二酐殘基之總量之含有率設為$A_1$莫耳%，將上述4,4'-氧二鄰苯二甲酸酐殘基相對於上述四羧酸二酐殘基之總量之含有率設為$A_2$莫耳%，將上述對苯二胺殘基相對於上述二胺殘基之總量之含有率設為$B_1$莫耳%，將上述1,3-雙(4-胺基苯氧基)苯殘基相對於上述二胺殘基之總量之含有率設為$B_2$莫耳%時，滿足$A_1+A_2\geqq 70$、$B_1+B_2\geqq 80$及$3.50<(A_1+B_1)/(A_2+B_2)\leqq 6.00$之關係。

【0011】

[2]如上述[1]所記載之聚醯胺酸，相對於上述四羧酸二酐殘基之總量，上述3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐殘基之含有率為30莫耳%以上80莫耳%

以下，

相對於上述四羧酸二酐殘基之總量，上述4,4'-氧二鄰苯二甲酸酐殘基之含有率為10莫耳%以上40莫耳%以下。

【0012】

[3]如上述[2]所記載之聚醯胺酸，其中上述四羧酸二酐殘基進而包含均苯四甲酸二酐殘基，

相對於上述四羧酸二酐殘基之總量，上述均苯四甲酸二酐殘基之含有率為1莫耳%以上20莫耳%以下。

【0013】

[4]如上述[1]至[3]中任一項所記載之聚醯胺酸，其中相對於上述二胺殘基之總量，上述對苯二胺殘基之含有率為75莫耳%以上95莫耳%以下。

【0014】

[5]如上述[1]至[4]中任一項所記載之聚醯胺酸，其中上述四羧酸二酐殘基進而包含3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐殘基。

【0015】

[6]一種聚醯亞胺，其係如上述[1]至[5]中任一項所記載之聚醯胺酸之醯亞胺化物。

【0016】

[7]一種非熱塑性聚醯亞胺膜，其包含如上述[6]所記載之聚醯亞胺。

【0017】

[8]一種多層聚醯亞胺膜，其具有如上述[7]所記載之非熱塑性聚醯亞胺膜、及配置於上述非熱塑性聚醯亞胺膜之至少單面之包含熱塑性聚醯亞

胺之接著層。

【0018】

[9]如上述[8]所記載之多層聚醯亞胺膜，其中上述接著層係配置於上述非熱塑性聚醯亞胺膜之兩面。

【0019】

[10]一種金屬貼合積層板，其具有如上述[8]或[9]所記載之多層聚醯亞胺膜、及配置於上述多層聚醯亞胺膜之至少一個上述接著層之主面之金屬層。

[發明之效果]

【0020】

根據本發明，可提供一種能夠降低介電損耗因數之聚醯亞胺及作為其前驅物之聚醯胺酸。又，根據本發明，亦可提供一種使用該聚醯亞胺及聚醯胺酸而製造之非熱塑性聚醯亞胺膜、多層聚醯亞胺膜及金屬貼合積層板。

【圖式簡單說明】

【0021】

圖1係表示本發明之多層聚醯亞胺膜之一例之剖視圖。

圖2係表示本發明之金屬貼合積層板之一例之剖視圖。

【實施方式】

【0022】

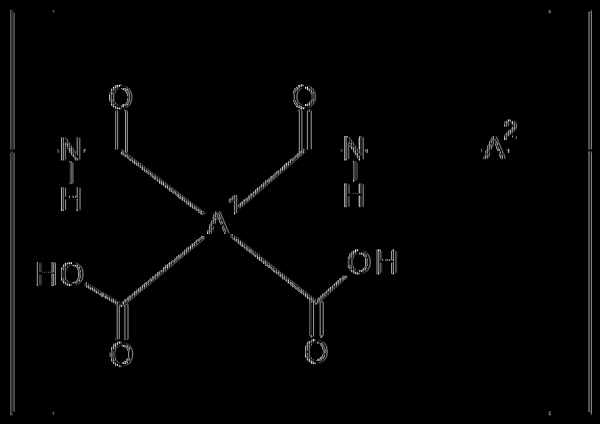
以下，對本發明之較佳之實施方式詳細地進行說明，但本發明並不限定於該等。又，本說明書中所記載之學術文獻及專利文獻全部作為參考而引用於本說明書中。

|0023|

首先，對本說明書中所使用之用語進行說明。「結構單元」指構成聚合物之重複單元。「聚醯胺酸」為包含下述通式(1)所表示之結構單元(以下有時記載為「結構單元(1)」)之聚合物。

|0024|

[化1]



(1)

|0025|

通式(1)中，$A^1$表示四羧酸二酐殘基(源自四羧酸二酐之四價有機基)，$A^2$表示二胺殘基(源自二胺之二價有機基)。

|0026|

結構單元(1)相對於構成聚醯胺酸之總結構單元之含有率例如為50莫耳%以上100莫耳%以下，較佳為60莫耳%以上100莫耳%以下，更佳為70莫耳%以上100莫耳%以下，進而較佳為80莫耳%以上100莫耳%以下，進而更佳為90莫耳%以上100莫耳%以下，可為100莫耳%。

|0027|

除非另有說明，則「線膨脹係數」為溫度50℃至250℃下之升溫時線膨脹係數。線膨脹係數之測定方法為與下述實施例相同之方法或以其為標準之方法。

【0028】

「相對介電常數」為頻率10 GHz、溫度23℃、相對濕度50%時之相對介電常數。「介電損耗因數」為頻率10 GHz、溫度23℃、相對濕度50%時之介電損耗因數。相對介電常數及介電損耗因數之測定方法為與下述實施例相同之方法或以其為標準之方法。

【0029】

所謂「非熱塑性聚醯亞胺」，指以膜之狀態固定於金屬製之固定框並於加熱溫度380℃下加熱1分鐘時，保持膜形狀(平坦之膜形狀)之聚醯亞胺。所謂「熱塑性聚醯亞胺」，指以膜之狀態固定於金屬製之固定框並於加熱溫度380℃下加熱1分鐘時，未保持膜形狀之聚醯亞胺。

【0030】

層狀物(更具體而言，為非熱塑性聚醯亞胺膜、接著層、多層聚醯亞胺膜、金屬層等)之「主面」指與層狀物之厚度方向正交之面。

【0031】

以下，有時在化合物名後面附上「系」而概括性統稱化合物及其衍生物。又，有時將四羧酸二酐記載為「酸二酐」。又，有時將非熱塑性聚醯亞胺膜中所包含之非熱塑性聚醯亞胺簡單記載為「非熱塑性聚醯亞胺」。又，有時將接著層中所包含之熱塑性聚醯亞胺簡單記載為「熱塑性聚醯亞胺」。

【0032】

除非另有說明，則本說明書中例示之成分或官能基等可單獨使用，亦可併用2種以上。

【0033】

為了易於理解，以下之說明中參照之圖式以各構成要素為主體而模式性地表示，為了便於圖式之製作，圖示之各構成要素之大小、個數、形狀等有時與實際不同。又，為了便於說明，於後說明之圖式中，對與先說明之圖式相同之構成部分標註相同之符號，有時省略其說明。

【0034】

＜第1實施方式：聚醯胺酸＞

本發明之第1實施方式之聚醯胺酸(以下，有時記載為「聚醯胺酸(1)」)具有四羧酸二酐殘基及二胺殘基。四羧酸二酐殘基包含3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐殘基及4,4'-氧二鄰苯二甲酸酐殘基。即，聚醯胺酸(1)包含3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐殘基及4,4'-氧二鄰苯二甲酸酐殘基作為四羧酸二酐殘基。又，二胺殘基包含對苯二胺殘基及1,3-雙(4-胺基苯氧基)苯殘基。即，聚醯胺酸(1)包含對苯二胺殘基及1,3-雙(4-胺基苯氧基)苯殘基作為二胺殘基。

【0035】

聚醯胺酸(1)中，於將3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐殘基相對於四羧酸二酐殘基之總量之含有率設為$A_1$莫耳%，將4,4'-氧二鄰苯二甲酸酐殘基相對於四羧酸二酐殘基之總量之含有率設為$A_2$莫耳%，將對苯二胺殘基相對於二胺殘基之總量之含有率設為$B_1$莫耳%，將1,3-雙(4-胺基苯氧基)苯殘基相對於二胺殘基之總量之含有率設為$B_2$莫耳%時，滿足$A_1+A_2\geqq 70$、$B_1+B_2\geqq 80$及$3.50<(A_1+B_1)/(A_2+B_2)\leqq 6.00$之關係。

【0036】

以下，有時將3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐記載為「BPDA」。又，有時將4,4'-氧二鄰苯二甲酸酐記載為「ODPA」。又，有時將對苯二胺記載為

「PDA」。又，有時將1,3-雙(4-胺基苯氧基)苯記載為「TPE-R」。又，有時將均苯四甲酸二酐記載為「PMDA」。又，有時將3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐記載為「BTDA」。

【0037】

於第1實施方式中，所謂「$A_1+A_2\geqq 70$」，意指相對於構成聚醯胺酸(1)之全部四羧酸二酐殘基，BPDA殘基及ODPA殘基之合計含有率為70莫耳%以上。於第1實施方式中，所謂「$B_1+B_2\geqq 80$」，意指相對於構成聚醯胺酸(1)之全部二胺殘基，PDA殘基及TPE-R殘基之合計含有率為80莫耳%以上。

【0038】

BPDA殘基及PDA殘基均為具有剛性結構之殘基。另一方面，ODPA殘基及TPE-R殘基均為具有彎曲結構之殘基。於第1實施方式中，「$(A_1+B_1)/(A_2+B_2)$」為具有剛性結構之殘基相對於具有彎曲結構之殘基的存在比。以下，有時將「$(A_1+B_1)/(A_2+B_2)$」記載為「剛性/彎曲比」。

【0039】

根據自聚醯胺酸(1)所獲得之聚醯亞胺，可降低介電損耗因數。其理由推測如下。

【0040】

聚醯胺酸(1)滿足$A_1+A_2\geqq 70$、$B_1+B_2\geqq 80$及$3.50<(A_1+B_1)/(A_2+B_2)\leqq 6.00$之關係。因此，於聚醯胺酸(1)中，具有剛性結構之殘基、及具有彎曲結構之殘基以適於獲得穩定之高次結構之平衡存在。因此，根據自聚醯胺酸(1)所獲得之聚醯亞胺，可降低介電損耗因數。

【0041】

於第1實施方式中，為了進一步降低所獲得之聚醯亞胺之介電損耗因數，剛性/彎曲比較佳為3.80以上5.20以下，更佳為4.20以上4.90以下，進而較佳為4.60以上4.90以下。

【0042】

於第1實施方式中，為了減小所獲得之聚醯亞胺之線膨脹係數，剛性/彎曲比較佳為3.60以上，更佳為3.80以上，進而較佳為4.00以上。

【0043】

聚醯胺酸(1)除具有BPDA殘基及ODPA殘基以外，還可具有其他酸二酐殘基。作為用於形成其他酸二酐殘基(除BPDA殘基及ODPA殘基以外之酸二酐殘基)之酸二酐(單體)，例如可例舉：PMDA、BTDA、2,3,6,7-萘四羧酸二酐、1,2,5,6-萘四羧酸二酐、2,2',3,3'-聯苯四羧酸二酐、2,2',3,3'-二苯甲酮四羧酸二酐、3,4'-氧二鄰苯二甲酸酐、2,2-雙(3,4-二羧基苯基)丙烷二酐、3,4,9,10-二萘嵌苯四羧酸二酐、1,1-雙(2,3-二羧基苯基)乙烷二酐、1,1-雙(3,4-二羧基苯基)乙烷二酐、伸乙基雙(偏苯三甲酸單酯酸酐)、雙酚A雙(偏苯三甲酸單酯酸酐)、及其等之衍生物等。

【0044】

為了獲得可進一步降低介電損耗因數之聚醯亞胺，作為其他酸二酐殘基，較佳為選自由PMDA殘基及BTDA殘基所組成之群中之一種以上。又，為了獲得可提高耐熱性且進一步降低介電損耗因數之聚醯亞胺，作為其他酸二酐殘基，較佳為PMDA殘基。

【0045】

為了獲得可進一步降低介電損耗因數之聚醯亞胺，相對於構成聚醯胺酸(1)之全部酸二酐殘基，BPDA殘基及ODPA殘基之合計含有率較佳為

75莫耳%以上，可為80莫耳%以上、85莫耳%以上、90莫耳%以上或92莫耳%以上，亦可為100莫耳%。

【0046】

於使用PMDA殘基作為其他酸二酐殘基之情形時，為了獲得可提高耐熱性且進一步降低介電損耗因數之聚醯亞胺，相對於構成聚醯胺酸(1)之全部酸二酐殘基，BPDA殘基及ODPA殘基及PMDA殘基之合計含有率較佳為85莫耳%以上，更佳為90莫耳%以上，亦可為100莫耳%。

【0047】

為了獲得可進一步降低介電損耗因數之聚醯亞胺，相對於構成聚醯胺酸(1)之全部酸二酐殘基，BPDA殘基之含有率較佳為30莫耳%以上80莫耳%以下，更佳為40莫耳%以上80莫耳%以下，進而較佳為50莫耳%以上78莫耳%以下。

【0048】

為了獲得可進一步降低介電損耗因數之聚醯亞胺，相對於構成聚醯胺酸(1)之全部酸二酐殘基，ODPA殘基之含有率較佳為10莫耳%以上40莫耳%以下，更佳為15莫耳%以上30莫耳%以下。

【0049】

為了獲得可提高耐熱性且進一步降低介電損耗因數之聚醯亞胺，相對於構成聚醯胺酸(1)之全部酸二酐殘基，PMDA殘基之含有率較佳為1莫耳%以上20莫耳%以下，更佳為3莫耳%以上12莫耳%以下。

【0050】

為了獲得可進一步降低介電損耗因數之聚醯亞胺，相對於構成聚醯胺酸(1)之全部酸二酐殘基，BTDA殘基之含有率較佳為1莫耳%以上20莫

耳%以下，更佳為5莫耳%以上15莫耳%以下。

【0051】

聚醯胺酸(1)除具有PDA殘基及TPE-R殘基以外，還可具有其他二胺殘基。作為用於形成其他二胺殘基(除PDA殘基及TPE-R殘基以外之二胺殘基)之二胺(單體)，例如可例舉：1,4-雙(4-胺基苯氧基)苯、4,4'-二胺基二苯丙烷、4,4'-二胺基二苯甲烷、4,4'-二胺基二苯硫醚、3,3'-二胺基二苯基碸、4,4'-二胺基二苯基碸、3,3'-二胺基二苯醚、3,4'-二胺基二苯醚、1,5-二胺基萘、4,4'-二胺基二苯基二乙基矽烷、4,4'-二胺基二苯基矽烷、4,4'-二胺基二苯基乙基氧化膦、4,4'-二胺基二苯基N-甲基胺、4,4'-二胺基二苯基N-苯胺、1,3-二胺基苯、1,2-二胺基苯、及該等之衍生物等。

【0052】

為了獲得可進一步降低介電損耗因數之聚醯亞胺，相對於構成聚醯胺酸(1)之全部二胺殘基，PDA殘基及TPE-R殘基之合計含有率較佳為85莫耳%以上，更佳為90莫耳%以上，進而較佳為95莫耳%以上，亦可為100莫耳%。

【0053】

為了獲得可進一步降低介電損耗因數之聚醯亞胺，相對於構成聚醯胺酸(1)之全部二胺殘基，PDA殘基之含有率較佳為75莫耳%以上95莫耳%以下，更佳為80莫耳%以上95莫耳%以下，進而較佳為80莫耳%以上90莫耳%以下。

【0054】

為了獲得可進一步降低介電損耗因數之聚醯亞胺，相對於構成聚醯胺酸(1)之全部二胺殘基，TPE-R殘基之含有率較佳為2莫耳%以上20莫耳

%以下，更佳為5莫耳%以上18莫耳%以下，進而較佳為10莫耳%以上18莫耳%以下。

【0055】

為了獲得可進一步降低介電損耗因數之聚醯亞胺，構成聚醯胺酸(1)之酸二酐殘基之總物質量除以構成聚醯胺酸(1)之二胺殘基之總物質量而得之物質量比較佳為0.95以上1.05以下，更佳為0.97以上1.03以下，進而較佳為0.99以上1.01以下。藉由將上述物質量比調整為0.95以上1.05以下，構成所獲得之聚醯亞胺之酸二酐殘基之總物質量除以上述構成聚醯亞胺之二胺殘基之總物質量而得之物質量比成為0.95以上1.05以下。合成聚醯胺酸(1)之方法之一例將於下文敍述。

【0056】

為了獲得可進一步降低介電損耗因數並且線膨脹係數較小之聚醯亞胺，聚醯胺酸(1)較佳為滿足下述條件1，更佳為滿足下述條件2，進而較佳為滿足下述條件3，尤佳為滿足下述條件4。

條件1：BPDA殘基相對於構成聚醯胺酸(1)之全部酸二酐殘基之含有率為30莫耳%以上80莫耳%以下，並且ODPA殘基相對於構成聚醯胺酸(1)之全部酸二酐殘基之含有率為10莫耳%以上40莫耳%以下。

條件2：滿足上述條件1，且聚醯胺酸(1)進而具有PMDA殘基作為酸二酐殘基。

條件3：滿足上述條件2，且PMDA殘基相對於構成聚醯胺酸(1)之全部酸二酐殘基之含有率為1莫耳%以上20莫耳%以下。

條件4：滿足上述條件3，且PDA殘基相對於構成聚醯胺酸(1)之全部二胺殘基之含有率為75莫耳%以上95莫耳%以下。

【0057】

＜第2實施方式：聚醯亞胺＞

其次，對本發明之第2實施方式之聚醯亞胺進行說明。第2實施方式之聚醯亞胺為上述聚醯胺酸(1)之醯亞胺化物。第2實施方式之聚醯亞胺可利用公知之方法獲得，其製造方法並無特別限制。將聚醯胺酸(1)進行醯亞胺化之方法之一例將於下文敍述。

【0058】

＜第3實施方式：非熱塑性聚醯亞胺膜＞

其次，對本發明之第3實施方式之非熱塑性聚醯亞胺膜進行說明。第3實施方式之非熱塑性聚醯亞胺膜為包含第2實施方式之聚醯亞胺(詳細而言，為作為聚醯胺酸(1)之醯亞胺化物之非熱塑性聚醯亞胺)之非熱塑性聚醯亞胺膜。

【0059】

第3實施方式之非熱塑性聚醯亞胺膜中還可包含除非熱塑性聚醯亞胺以外之成分(添加劑)。作為添加劑，例如可使用染料、界面活性劑、整平劑、塑化劑、矽酮、填料、增感劑等。相對於非熱塑性聚醯亞胺膜之總量，非熱塑性聚醯亞胺膜中之非熱塑性聚醯亞胺之含有率例如為70重量%以上，較佳為80重量%以上，更佳為90重量%以上，亦可為100重量%。

【0060】

[非熱塑性聚醯亞胺膜之製造方法]

非熱塑性聚醯亞胺膜中所包含之非熱塑性聚醯亞胺係將作為其前驅物之聚醯胺酸(1)進行醯亞胺化而獲得。

【0061】

作為聚醯胺酸(1)之製造方法(合成方法)，可使用所有公知之方法及組合其等而成之方法。製造聚醯胺酸(1)時，通常使二胺與四羧酸二酐於有機溶劑中進行反應。反應時之二胺之物質量與四羧酸二酐之物質量較佳為實質上相同。於使用二胺及四羧酸二酐合成聚醯胺酸(1)之情形時，藉由對各二胺之物質量、及各四羧酸二酐之物質量進行調整，可獲得所需之聚醯胺酸(1)(二胺與四羧酸二酐之聚合物)。聚醯胺酸(1)中之各殘基之莫耳分率例如與聚醯胺酸(1)之合成中所使用之各單體(二胺及四羧酸二酐)之莫耳分率一致。二胺與四羧酸二酐之反應即聚醯胺酸(1)之合成反應之溫度條件並無特別限定，例如為10℃以上150℃以下之範圍。聚醯胺酸(1)之合成反應之反應時間例如為10分鐘以上30小時以下之範圍。於本實施方式中，聚醯胺酸(1)之製造中，可使用任意單體之添加方法。代表性之聚醯胺酸(1)之製造方法可例舉如下之方法。

【0062】

作為聚醯胺酸(1)之製造方法，例如可例舉藉由下述步驟(A-a)及步驟(A-b)進行聚合之方法(以下，有時記載為「A聚合方法」)。

(A-a)：如下步驟，即，使二胺及酸二酐以二胺過剩之狀態於有機溶劑中進行反應，而獲得兩末端具有胺基之預聚物

(A-b)：如下步驟，即，追加添加結構與步驟(A-a)中所使用者不同之二胺，進而添加結構與步驟(A-a)中所使用者不同之酸二酐，使全部步驟中之二胺與酸二酐為實質上等莫耳，據此進行聚合

【0063】

又，作為聚醯胺酸(1)之製造方法，亦可例舉藉由下述步驟(B-a)及步驟(B-b)進行聚合之方法(以下，有時記載為「B聚合方法」)。

(B-a)：如下步驟，即，使二胺及酸二酐以酸二酐過剩之狀態於有機溶劑中進行反應，而獲得兩末端具有酸酐基之預聚物

(B-b)：如下步驟，即，追加添加結構與步驟(B-a)中所使用者不同之酸二酐，進而添加結構與步驟(B-a)中所使用者不同之二胺，使全部步驟中之二胺與酸二酐為實質上等莫耳，據此進行聚合

【0064】

於本說明書中，將以特定之二胺或特定之酸二酐選擇性地與任意或特定之二胺、或者任意或特定之酸二酐進行反應之方式設定添加程序之聚合方法(例如上述A聚合方法、B聚合方法等)記載為序列聚合。與此相對，於本說明書中，將未設定二胺及酸二酐之添加程序之聚合方法(單體彼此任意進行反應之聚合方法)記載為無規聚合。又，於如A聚合方法或B聚合方法那樣以2個階段之步驟進行序列聚合之情形時，於本說明書中，將前半部分之步驟(步驟(A-a)、步驟(B-a)等)記載為「1st序列聚合步驟」，將後半部分之步驟(步驟(A-b)、步驟(B-b)等)記載為「2nd序列聚合步驟」。

【0065】

於本實施方式中，為了獲得可進一步降低介電損耗因數之非熱塑性聚醯亞胺膜，聚醯胺酸(1)之聚合方法較佳為序列聚合。

【0066】

獲得非熱塑性聚醯亞胺時，可採用自包含聚醯胺酸(1)及有機溶劑之聚醯胺酸溶液獲得非熱塑性聚醯亞胺之方法。作為可用於聚醯胺酸溶液之有機溶劑，例如可例舉：四甲基脲、N,N-二甲基乙基脲之類之脲系溶劑；二甲基亞碸之類之亞碸系溶劑；二苯基碸、四甲基碸之類之碸系溶

劑；N,N-二甲基乙醯胺、N,N-二甲基甲醯胺(以下，有時記載為「DMF」)、N,N-二乙基乙醯胺、N-甲基-2-吡咯啶酮、六甲基磷酸三醯胺等醯胺系溶劑；γ-丁內酯等酯系溶劑；氯仿、二氯甲烷等鹵代烷系溶劑；苯、甲苯等芳香族烴系溶劑；苯酚、甲酚等酚系溶劑；環戊酮等酮系溶劑；四氫呋喃、1,3-二氧戊環、1,4-二噁烷、二甲醚、二乙醚、二乙二醇二乙醚、二乙二醇二甲醚、對甲酚甲醚等醚系溶劑。通常單獨使用該等溶劑，但視需要亦可適當組合2種以上使用。於利用上述聚合方法獲得聚醯胺酸(1)之情形時，可將反應溶液(反應後之溶液)自身作為用以獲得非熱塑性聚醯亞胺之聚醯胺酸溶液。於該情形時，聚醯胺酸溶液中之有機溶劑為上述聚合方法中反應所使用之有機溶劑。又，可使自反應溶液中去除溶劑而獲得之固體聚醯胺酸(1)溶解於有機溶劑中而製備聚醯胺酸溶液。

【0067】

於聚醯胺酸溶液中，還可添加染料、界面活性劑、整平劑、塑化劑、矽酮、填料、增感劑等添加劑。聚醯胺酸溶液中之聚醯胺酸(1)之濃度並無特別限定，相對於聚醯胺酸溶液總量，例如為5重量%以上35重量%以下，較佳為8重量%以上30重量%以下。於聚醯胺酸(1)之濃度為5重量%以上35重量%以下之情形時，可獲得適當之分子量及溶液黏度。

【0068】

作為使用聚醯胺酸溶液獲得非熱塑性聚醯亞胺膜之方法，並無特別限制，可應用各種公知之方法，例如可例舉經由以下之步驟i)～iii)獲得非熱塑性聚醯亞胺膜之方法。

步驟i)：將包含聚醯胺酸溶液之摻雜液塗佈於支持體上而形成塗佈膜之步驟

步驟ii)：使上述塗佈膜於支持體上乾燥而製成具有自我支持性之聚醯胺酸膜(以下，有時記載為「凝膠膜」)後，自支持體剝離凝膠膜之步驟

步驟iii)：藉由對上述凝膠膜進行加熱而將凝膠膜中之聚醯胺酸(1)進行醯亞胺化，獲得包含非熱塑性聚醯亞胺之非熱塑性聚醯亞胺膜之步驟

【0069】

經由步驟i)～iii)獲得非熱塑性聚醯亞胺膜之方法大致分為熱醯亞胺化法及化學醯亞胺化法。熱醯亞胺化法係不使用脫水閉環劑等，將聚醯胺酸溶液作為摻雜液塗佈於支持體上，進行加熱而促進醯亞胺化的方法。另一化學醯亞胺化法係使用在聚醯胺酸溶液中添加脫水閉環劑及觸媒之至少一者而成者作為摻雜液，而促進醯亞胺化的方法。可使用任意方法，但化學醯亞胺化法之生產性優異。

【0070】

作為脫水閉環劑，適宜使用以乙酸酐為代表之酸酐。作為觸媒，適宜使用脂肪族三級胺、芳香族三級胺、雜環式三級胺(更具體而言，為異喹啉等)等三級胺。於在聚醯胺酸溶液中添加脫水閉環劑及觸媒之至少一者時，可直接添加而非溶解於有機溶劑中，亦可溶解於有機溶劑中來添加。於直接添加而非溶解於有機溶劑中之方法中，有時於脫水閉環劑及觸媒之至少一者擴散前，反應便急遽進行而生成凝膠。因此，較佳為於聚醯胺酸溶液中添加將脫水閉環劑及觸媒之至少一者溶解於有機溶劑中而得之溶液(醯亞胺化促進劑)。

【0071】

於步驟i)中，關於在支持體上塗佈摻雜液之方法，並無特別限定，可採用使用模嘴塗佈機、缺角輪塗佈機(註冊商標)、反向塗佈機、刮刀塗佈

機等先前公知之塗佈裝置之方法。

【0072】

步驟i)中，作為供塗佈摻雜液之支持體，適宜使用玻璃板、鋁箔、環形不鏽鋼帶、不鏽鋼鼓等。於步驟ii)中，根據最終獲得之膜之厚度、生產速度，設定塗佈膜之乾燥條件(加熱條件)，將乾燥後之聚醯胺酸膜(凝膠膜)自支持體剝離。塗佈膜之乾燥溫度例如為50℃以上200℃以下。又，使塗佈膜乾燥時之乾燥時間例如為1分鐘以上100分鐘以下。

【0073】

繼而，於步驟iii)中，例如藉由固定上述凝膠膜之端部來避免硬化時之收縮並且進行加熱處理，而自凝膠膜去除水、殘留溶劑、醯亞胺化促進劑等，將殘留之聚醯胺酸(1)完全醯亞胺化，可獲得包含非熱塑性聚醯亞胺之非熱塑性聚醯亞胺膜。關於加熱條件，根據最終獲得之膜之厚度、生產速度適當設定。作為步驟iii)之加熱條件，最高溫度例如為370℃以上420℃以下，最高溫度下之加熱時間例如為10秒以上180秒以下。又，可於任意溫度下保持任意時間直至達到最高溫度。步驟iii)可於空氣下、減壓下、或氮氣等惰性氣體中進行。作為可於步驟iii)中使用之加熱裝置，並無特別限定，例如可例舉熱風循環烘箱、遠紅外線烘箱等。

【0074】

以此方式獲得之非熱塑性聚醯亞胺膜由於能夠降低介電損耗因數，因此適合例如高頻電路基板之材料(更具體而言，為多層聚醯亞胺膜之核心層、金屬貼合積層板之絕緣層等)。

【0075】

[非熱塑性聚醯亞胺膜之物性]

為了減少傳輸損失，非熱塑性聚醯亞胺膜之相對介電常數較佳為3.70以下。又，為了減少傳輸損失，非熱塑性聚醯亞胺膜之介電損耗因數較佳為0.0050以下，更佳為0.0040以下，進而較佳為0.0030以下。

【0076】

為了於用於FPC時抑制內部應力之產生，非熱塑性聚醯亞胺膜之線膨脹係數較佳為25 ppm/K以下，更佳為18 ppm/K以下，進而較佳為16 ppm/K以下。

【0077】

非熱塑性聚醯亞胺膜之厚度並無特別限定，例如為5 μm以上50 μm以下。非熱塑性聚醯亞胺膜之厚度可使用雷射全息儀進行測定。

【0078】

＜第4實施方式：多層聚醯亞胺膜＞

其次，對本發明之第4實施方式之多層聚醯亞胺膜進行說明。第4實施方式之多層聚醯亞胺膜具有第3實施方式之非熱塑性聚醯亞胺膜、及包含熱塑性聚醯亞胺之接著層。再者，於以下之說明中，關於與第1～第3實施方式重複之內容，有時省略其說明。

【0079】

圖1係表示第4實施方式之多層聚醯亞胺膜之一例之剖視圖。如圖1所示，多層聚醯亞胺膜10具有非熱塑性聚醯亞胺膜11、及配置於非熱塑性聚醯亞胺膜11之至少單面(一主面)之包含熱塑性聚醯亞胺之接著層12。

【0080】

再者，於圖1所示之多層聚醯亞胺膜10中，僅於非熱塑性聚醯亞胺膜11之單面設有接著層12，但亦可於非熱塑性聚醯亞胺膜11之兩面(兩主面)

設有接著層12。於在非熱塑性聚醯亞胺膜11之兩面設有接著層12之情形時，兩層接著層12可包含同一種聚醯亞胺，亦可包含種類互不相同之聚醯亞胺。又，兩層接著層12之厚度可相同亦可不同。於以下之說明中，「多層聚醯亞胺膜10」包含僅於非熱塑性聚醯亞胺膜11之單面設有接著層12之膜、及於非熱塑性聚醯亞胺膜11之兩面設有接著層12之膜。

【0081】

多層聚醯亞胺膜10之厚度(各層之合計厚度)例如為6 μm以上60 μm以下。多層聚醯亞胺膜10之厚度越薄，則所獲得之FPC之輕量化越容易，且所獲得之FPC之彎曲性提高。為了確保機械強度且使FPC易於輕量化，並且提高FPC之彎曲性，多層聚醯亞胺膜10之厚度較佳為7 μm以上60 μm以下，更佳為10 μm以上60 μm以下。多層聚醯亞胺膜10之厚度可使用雷射全息儀進行測定。

【0082】

為了確保與金屬箔之密接性且容易地實現FPC之薄型化，接著層12之厚度(於設有兩層接著層12之情形時，各接著層12之厚度)較佳為1 μm以上15 μm以下。

【0083】

又，為了容易地進行多層聚醯亞胺膜10之線膨脹係數之調整，非熱塑性聚醯亞胺膜11與接著層12之厚度比率(非熱塑性聚醯亞胺膜11之厚度/接著層12之厚度)較佳為55/45以上95/5以下。於設有兩層接著層12之情形時，計算厚度比率時之上述接著層12之厚度為接著層12之總厚度。

【0084】

為了抑制多層聚醯亞胺膜10之翹曲，較佳於非熱塑性聚醯亞胺膜11

之兩面設有接著層12，更佳於非熱塑性聚醯亞胺膜11之兩面設有包含同一種聚醯亞胺之接著層12。於在非熱塑性聚醯亞胺膜11之兩面設有接著層12之情形時，為了抑制多層聚醯亞胺膜10之翹曲，兩層接著層12之厚度較佳為相同。再者，即便兩層接著層12之厚度互不相同，只要當以更厚之接著層12之厚度為基準時，另一接著層12之厚度為40%以上且未達100%之範圍，則亦可抑制多層聚醯亞胺膜10之翹曲。

【0085】

[接著層12]

接著層12中所包含之熱塑性聚醯亞胺具有酸二酐殘基及二胺殘基。作為用於形成熱塑性聚醯亞胺中之酸二酐殘基之酸二酐(單體)，可例舉與用於形成上述非熱塑性聚醯亞胺中之酸二酐殘基之酸二酐(單體)相同之化合物。熱塑性聚醯亞胺所具有之酸二酐殘基、與非熱塑性聚醯亞胺所具有之酸二酐殘基可為相同種類，亦可為互不相同之種類。

【0086】

為了確保熱塑性，作為熱塑性聚醯亞胺所具有之二胺殘基，較佳為具有彎曲結構之二胺殘基。為了更容易地確保熱塑性，具有彎曲結構之二胺殘基之含有率相對於構成熱塑性聚醯亞胺之全部二胺殘基，較佳為50莫耳%以上，更佳為70莫耳%以上，進而較佳為80莫耳%以上，亦可為100莫耳%。作為用於形成具有彎曲結構之二胺殘基之二胺(單體)，可例舉：4,4'-雙(4-胺基苯氧基)聯苯、4,4'-雙(3-胺基苯氧基)聯苯、1,3-雙(3-胺基苯氧基)苯、TPE-R、2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙烷(以下，有時記載為「BAPP」)等。為了更容易地確保熱塑性，作為熱塑性聚醯亞胺所具有之二胺殘基，較佳為BAPP殘基。

【0087】

為了獲得與金屬箔之密接性優異之接著層12，熱塑性聚醯亞胺較佳為具有選自由BPDA殘基及PMDA殘基所組成之群中之1種以上、及BAPP殘基。

【0088】

接著層12中亦可包含除熱塑性聚醯亞胺以外之成分(添加劑)。作為添加劑，例如可使用染料、界面活性劑、整平劑、塑化劑、矽酮、填料、增感劑等。接著層12中之熱塑性聚醯亞胺之含有率相對於接著層12之總量，例如為70重量%以上，較佳為80重量%以上，更佳為90重量%以上，亦可為100重量%。

【0089】

(接著層12之形成方法)

接著層12例如係藉由在非熱塑性聚醯亞胺膜11之至少單面塗佈包含作為熱塑性聚醯亞胺之前驅物之聚醯胺酸之聚醯胺酸溶液(以下，有時記載為「熱塑性聚醯胺酸溶液」)後，進行加熱(乾燥及聚醯胺酸之醯亞胺化)而形成。藉由該方法，可獲得具有非熱塑性聚醯亞胺膜11、及配置於非熱塑性聚醯亞胺膜11之至少單面之接著層12之多層聚醯亞胺膜10。又，亦可使用包含熱塑性聚醯亞胺之溶液(熱塑性聚醯亞胺溶液)代替熱塑性聚醯胺酸溶液，於非熱塑性聚醯亞胺膜11之至少單面形成包含熱塑性聚醯亞胺溶液之塗佈膜，使該塗佈膜乾燥，而形成接著層12。

【0090】

又，例如亦可使用共擠壓模嘴，於支持體上形成具備包含作為非熱塑性聚醯亞胺膜11中之非熱塑性聚醯亞胺之前驅物之聚醯胺酸之層、及包

含作為熱塑性聚醯亞胺之前驅物之聚醯胺酸之層的積層體後，對所獲得之積層體進行加熱，同時形成非熱塑性聚醯亞胺膜11及接著層12。於該方法中，藉由使用金屬箔作為支持體，於完成醯亞胺化之同時可獲得金屬貼合積層板(多層聚醯亞胺膜10與金屬箔之積層體)。

【0091】

於製造包含3層聚醯亞胺層之多層聚醯亞胺膜10之情形時，適宜使用將上述塗佈步驟及加熱步驟重複進行複數次，或者藉由共擠壓或連續塗佈(連續澆鑄)形成複數個塗佈膜並同時進行加熱的方法。亦可於多層聚醯亞胺膜10之最表面，進行電暈處理或電漿處理之類之各種表面處理。

【0092】

＜第5實施方式：金屬貼合積層板＞

其次，對本發明之第5實施方式之金屬貼合積層板進行說明。第5實施方式之金屬貼合積層板具有第4實施方式之多層聚醯亞胺膜、及配置於多層聚醯亞胺膜之至少一個接著層之主面之金屬層。於以下之說明中，關於與第1～第4實施方式重複之內容，有時省略其說明。

【0093】

圖2係表示第5實施方式之金屬貼合積層板之一例之剖視圖。如圖2所示，金屬貼合積層板20具有多層聚醯亞胺膜10、及配置於多層聚醯亞胺膜10之接著層12之主面12a之金屬層13(金屬箔)。

【0094】

[金屬貼合積層板20之製造方法]

於使用多層聚醯亞胺膜10製造金屬貼合積層板20時，於多層聚醯亞胺膜10之至少單面(例如於圖2之情形時，為接著層12之與非熱塑性聚醯亞

胺膜11側為相反側之主面12a)貼合作為金屬層13之金屬箔。藉此，可獲得圖2所示之金屬貼合積層板20。作為於接著層12之主面12a貼合金屬箔之方法，並無特別限制，可採用各種公知之方法。例如，可採用利用具有一對以上金屬輥之熱輥層壓裝置或雙帶式壓製機(DBP)進行之連續處理方法。實施熱輥層壓之機構之具體構成並無特別限定，為了使所獲得之金屬貼合積層板20之外觀良好，較佳為於加壓面與金屬箔之間配置保護材料。

【0095】

於在非熱塑性聚醯亞胺膜11之兩面設有接著層12之情形時，藉由在多層聚醯亞胺膜10之兩面(兩主面)貼合金屬箔，可獲得兩面金屬貼合積層板(未圖示)。

【0096】

作為金屬層13之金屬箔並無特別限定，可使用所有金屬箔。例如適宜使用以銅、不鏽鋼、鎳、鋁、及該等金屬之合金等作為材料之金屬箔。又，於通常之金屬貼合積層板中，經常使用壓延銅箔、電解銅箔等銅箔，但於第5實施方式中，亦較佳地使用銅箔。又，金屬箔可使用根據目的實施表面處理等，而使得表面粗糙度等得到調整者。進而，亦可於金屬箔之表面形成防銹層、耐熱層、接著層等。關於金屬箔之厚度，並無特別限定，只要為可根據其用途發揮充分功能之厚度即可。為了抑制與多層聚醯亞胺膜10貼合時之皺褶產生，且容易地實現FPC之薄型化，金屬箔之厚度較佳為5 μm以上50 μm以下。

[實施例]

【0097】

以下，利用實施例對本發明具體地進行說明，但本發明並不僅限定

於該等實施例。

【0098】

＜物性之測定方法＞

首先，對聚醯亞胺膜之相對介電常數、介電損耗因數、及線膨脹係數之測定方法進行說明。

【0099】

[相對介電常數及介電損耗因數]

聚醯亞胺膜之相對介電常數及介電損耗因數藉由網路分析儀(惠普公司製造之「8719C」)及共振腔微擾法介電常數測定裝置(EM LAB公司製造之「CP531」)進行測定。詳細而言，首先，將聚醯亞胺膜切割為2 mm×100 mm，準備相對介電常數及介電損耗因數之測定用試樣。繼而，將測定用試樣於溫度23℃且相對濕度50%之環境下放置24小時後，使用上述網路分析儀及上述共振腔微擾法介電常數測定裝置，於溫度23℃、相對濕度50%、測定頻率10 GHz之條件下測定相對介電常數及介電損耗因數。於介電損耗因數為0.0030以下之情形時，評價為「降低了介電損耗因數」。另一方面，於介電損耗因數超過0.0030之情形時，評價為「無法降低介電損耗因數」。

【0100】

[線膨脹係數(CTE)]

使用熱分析裝置(Hitachi High-Tech Science公司製造之「TMA/SS6100」)，於升溫速度10℃/分鐘之條件下使聚醯亞胺膜(試樣)自-10℃升溫至300℃後，以40℃/分鐘之降溫速度降溫至-10℃。繼而，於升溫速度10℃/分鐘之條件下使試樣再次升溫至300℃，根據第2次升溫時

之50℃至250℃下之應變量求出線膨脹係數。將測定條件示於以下。

試樣(聚醯亞胺膜)之尺寸：寬度3 mm、長度10 mm

負載：1 g

測定環境：空氣環境

【0101】

＜聚醯亞胺膜之製作＞

以下，對實施例及比較例之聚醯亞胺膜之製作方法進行說明。再者，以下，以下述簡稱記載化合物及試劑種類。又，聚醯亞胺膜之製作中所使用之聚醯胺酸溶液之製備均於溫度20℃之氮氣環境下進行。

DMF：N,N-二甲基甲醯胺

PDA：對苯二胺

TPE-R：1,3-雙(4-胺基苯氧基)苯

BAPP：2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙烷

BPDA：3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐

PMDA：均苯四甲酸二酐

ODPA：4,4'-氧二鄰苯二甲酸酐

BTDA：3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐

AA：乙酸酐

IQ：異喹啉

【0102】

[實施例1]

(1st序列聚合步驟)

於容量2000 mL之玻璃製燒瓶中添加314.44 g之DMF、及10.16 g之

PDA後，一面攪拌燒瓶內容物一面於燒瓶中添加16.34 g之BPDA、1.55 g之PMDA、及8.39 g之ODPA。繼而，將燒瓶內容物攪拌30分鐘。

【0103】

(2nd序列聚合步驟)

繼而，一面攪拌燒瓶內容物，一面於燒瓶中緩慢添加預先製備好之PDA溶液(溶劑：DMF，PDA之濃度：20重量%)16.94 g、及4.99 g之TPE-R。以目視確認TPE-R已溶解後，一面攪拌燒瓶內容物一面於燒瓶中添加14.24 g之BPDA，將燒瓶內容物攪拌30分鐘。繼而，將預先製備好之PMDA溶液(溶劑：DMF，PMDA之溶解量：0.93 g，PMDA之濃度：7.2重量%)以燒瓶內容物之黏度不會急遽上升之添加速度並以規定時間持續添加至燒瓶中。然後，於燒瓶內容物於溫度23℃下之黏度達到1500泊之時點停止添加PMDA溶液，進而對燒瓶內容物攪拌1小時，獲得聚醯胺酸溶液。所獲得之聚醯胺酸溶液之固形物成分濃度為15重量%。又，所獲得之聚醯胺酸溶液於溫度23℃下之黏度為1500～2000泊。

【0104】

(製膜步驟)

繼而，於55 g之聚醯胺酸溶液(按照上述製備方法所獲得之聚醯胺酸溶液)中，添加包含AA及IQ及DMF之混合物之醯亞胺化促進劑(重量比：AA/IQ/DMF＝42/21/37)27.5 g，製備摻雜液。繼而，於溫度0℃以下之環境下，一面攪拌摻雜液一面進行脫泡後，使用缺角輪塗佈機將摻雜液塗佈於鋁箔上，形成塗佈膜。繼而，藉由將塗佈膜在加熱溫度110℃下加熱160秒，獲得自我支持性之凝膠膜。將所獲得之凝膠膜自鋁箔剝離，固定於金屬製之固定框，放入預熱至溫度300℃之熱風循環烘箱中，於加熱溫度

300℃下加熱56秒。繼而，將加熱後之膜放入預熱至溫度380℃之遠紅外線(IR)烘箱中，於加熱溫度380℃下加熱49秒，藉此對凝膠膜中之聚醯胺酸進行醯亞胺化後，自金屬製之固定框切離，獲得實施例1之聚醯亞胺膜(厚度：17 μm)。

【0105】

再者，將藉由與上述相同之程序所獲得之聚醯亞胺膜固定於金屬製之固定框，使用IR烘箱於加熱溫度380℃下加熱1分鐘，結果發現聚醯亞胺膜之形狀(膜形狀)獲得保持。因此，實施例1之聚醯亞胺膜中所包含之聚醯亞胺為非熱塑性聚醯亞胺。即，實施例1之聚醯亞胺膜為非熱塑性聚醯亞胺膜。關於以下所說明之實施例2～19之聚醯亞胺膜，亦將藉由與以下相同之程序所獲得之聚醯亞胺膜分別固定於金屬製之固定框，使用IR烘箱，於加熱溫度380℃下加熱1分鐘，結果發現聚醯亞胺膜之形狀(膜形狀)獲得保持。因此，實施例2～19之聚醯亞胺膜中所包含之聚醯亞胺均為非熱塑性聚醯亞胺。即，實施例2～19之聚醯亞胺膜均為非熱塑性聚醯亞胺膜。

【0106】

[實施例2～17]

使1st序列聚合步驟中使用之單體之種類及其比率(饋入比率)、以及2nd序列聚合步驟中使用之單體之種類及其比率(饋入比率)如下述表1及表2所示，除此以外，以與實施例1相同之方法，分別獲得實施例2～17之聚醯亞胺膜(厚度：均為17 μm)。再者，關於實施例2～17之任一者，酸二酐及二胺之合計物質量亦與實施例1相同。

【0107】

[實施例18]

將1st序列聚合步驟及2nd序列聚合步驟如以下所示進行變更，除此以外，以與實施例1相同之方法獲得實施例18之聚醯亞胺膜(厚度：17 μm)。

【0108】

(實施例18之1st序列聚合步驟)

於容量2000 mL之玻璃製燒瓶中添加327.98 g之DMF、及13.57 g之PDA後，一面攪拌燒瓶內容物一面於燒瓶中添加22.23 g之BPDA、2.18 g之PMDA及11.06 g之ODPA。繼而，將燒瓶內容物攪拌30分鐘。

【0109】

(實施例18之2nd序列聚合步驟)

繼而，一面攪拌燒瓶內容物一面於燒瓶中緩慢添加5.00 g之TPE-R。以目視確認TPE-R已溶解後，一面攪拌燒瓶內容物一面於燒瓶中添加5.03 g之BPDA，將燒瓶內容物攪拌30分鐘。繼而，將預先製備好之PMDA溶液(溶劑：DMF，PMDA之溶解量：0.93 g，PMDA之濃度：7.2重量%)以燒瓶內容物之黏度不會急遽上升之添加速度並以規定時間持續添加至燒瓶中。然後，於燒瓶內容物於溫度23℃下之黏度達到1500泊之時點停止添加PMDA溶液，進而對燒瓶內容物攪拌1小時，獲得聚醯胺酸溶液。所獲得之聚醯胺酸溶液之固形物成分濃度為15重量%。又，所獲得之聚醯胺酸溶液於溫度23℃下之黏度為1500～2000泊。

【0110】

[實施例19]

將1st序列聚合步驟及2nd序列聚合步驟如以下所示進行變更，除此

以外，以與實施例1相同之方法獲得實施例19之聚醯亞胺膜(厚度：17 μm)。

【0111】

(實施例19之1st序列聚合步驟)

於容量2000 mL之玻璃製燒瓶中添加328.07 g之DMF、及13.46 g之PDA後，一面攪拌燒瓶內容物一面於燒瓶中添加22.06 g之BPDA、2.16 g之PMDA及10.97 g之ODPA。繼而，將燒瓶內容物攪拌30分鐘。

【0112】

(實施例19之2nd序列聚合步驟)

繼而，一面攪拌燒瓶內容物一面於燒瓶中緩慢添加4.96 g之TPE-R。以目視確認TPE-R已溶解後，一面攪拌燒瓶內容物一面於燒瓶中添加5.47 g之BTDA，將燒瓶內容物攪拌30分鐘。繼而，將預先製備好之PMDA溶液(溶劑：DMF，PMDA之溶解量：0.93 g，PMDA之濃度：7.2重量%)以燒瓶內容物之黏度不會急遽上升之添加速度並以規定時間持續添加至燒瓶中。然後，於燒瓶內容物於溫度23℃下之黏度達到1500泊之時點停止添加PMDA溶液，進而對燒瓶內容物攪拌1小時，獲得聚醯胺酸溶液。所獲得之聚醯胺酸溶液之固形物成分濃度為15重量%。又，所獲得之聚醯胺酸溶液於溫度23℃下之黏度為1500～2000泊。

【0113】

[比較例1]

將1st序列聚合步驟及2nd序列聚合步驟如以下所示進行變更，除此以外，以與實施例1相同之方法獲得比較例1之聚醯亞胺膜(厚度：17 μm)。

【0114】

(比較例1之1st序列聚合步驟)

於容量2000 mL之玻璃製燒瓶中添加315.40 g之DMF、及9.78 g之PDA後，一面攪拌燒瓶內容物一面於燒瓶中添加15.72 g之BPDA、1.49 g之PMDA及8.39 g之BTDA。繼而，將燒瓶內容物攪拌30分鐘。

【0115】

(比較例1之2nd序列聚合步驟)

繼而，一面攪拌燒瓶內容物，一面於燒瓶中緩慢添加預先製備好之PDA溶液(溶劑：DMF，PDA之濃度：20重量%)16.30 g、及6.75 g之BAPP。以目視確認BAPP已溶解後，一面攪拌燒瓶內容物一面於燒瓶中添加13.71 g之BPDA，將燒瓶內容物攪拌30分鐘。繼而，將預先製備好之PMDA溶液(溶劑：DMF，PMDA之溶解量：0.90 g，PMDA之濃度：7.2重量%)以燒瓶內容物之黏度不會急遽上升之添加速度並以規定時間持續添加至燒瓶中。然後，於燒瓶內容物於溫度23℃下之黏度達到1500泊之時點停止添加PMDA溶液，進而對燒瓶內容物攪拌1小時，獲得聚醯胺酸溶液。所獲得之聚醯胺酸溶液之固形物成分濃度為15重量%。又，所獲得之聚醯胺酸溶液於溫度23℃下之黏度為1500～2000泊。

【0116】

[比較例2]

利用以下所示之方法(無規聚合)製備聚醯胺酸溶液，除此以外，以與實施例1相同之方法獲得比較例2之聚醯亞胺膜(厚度：17 μm)。

【0117】

(比較例2之聚醯胺酸溶液之製備方法)

於容量500 mL之玻璃製燒瓶中添加165.61 g之DMF、2.08 g之TPE-R及6.71 g之PDA後，一面攪拌燒瓶內容物一面於燒瓶中添加20.98 g之BPDA。繼而，將燒瓶內容物攪拌60分鐘，獲得聚醯胺酸溶液。所獲得之聚醯胺酸溶液之固形物成分濃度為15重量%。又，所獲得之聚醯胺酸溶液於溫度23℃下之黏度為1500泊。

【0118】

[比較例3]

利用以下所示之方法(無規聚合)製備聚醯胺酸溶液，除此以外，以與實施例1相同之方法獲得比較例3之聚醯亞胺膜(厚度：17 μm)。

【0119】

(比較例3之聚醯胺酸溶液之製備方法)

於容量500 mL之玻璃製燒瓶中添加160.84 g之DMF、及7.95 g之PDA後，一面攪拌燒瓶內容物，一面於燒瓶中添加17.31 g之BPDA、及4.03 g之BTDA。繼而，將燒瓶內容物攪拌30分鐘。繼而，將預先製備好之BTDA溶液(溶劑：DMF，BTDA之溶解量：0.71 g，BTDA之濃度：7.2重量%)以燒瓶內容物之黏度不會急遽上升之添加速度並以規定時間持續添加至燒瓶中。然後，於燒瓶內容物於溫度23℃下之黏度達到1500泊之時點停止添加BTDA溶液，進而對燒瓶內容物攪拌1小時，獲得聚醯胺酸溶液。所獲得之聚醯胺酸溶液之固形物成分濃度為15重量%。又，所獲得之聚醯胺酸溶液於溫度23℃下之黏度為1500～2000泊。

【0120】

[比較例4]

利用以下所示之方法(無規聚合)製備聚醯胺酸溶液，除此以外，以與

實施例1相同之方法獲得比較例4之聚醯亞胺膜(厚度：17 μm)。

【0121】

(比較例4之聚醯胺酸溶液之製備方法)

於容量500 mL之玻璃製燒瓶中添加163.95 g之DMF、6.59 g之PDA及3.14 g之TPE-R後，一面攪拌燒瓶內容物一面於燒瓶中添加15.57 g之ODPA、及4.22 g之PMDA。繼而，將燒瓶內容物攪拌30分鐘。繼而，將預先製備好之PMDA溶液(溶劑：DMF，PMDA之溶解量：0.47 g，PMDA之濃度：7.2重量%)以燒瓶內容物之黏度不會急遽上升之添加速度並以規定時間持續添加至燒瓶中。然後，於燒瓶內容物於溫度23℃下之黏度達到1500泊之時點停止添加PMDA溶液，進而對燒瓶內容物攪拌1小時，獲得聚醯胺酸溶液。所獲得之聚醯胺酸溶液之固形物成分濃度為15重量%。又，所獲得之聚醯胺酸溶液於溫度23℃下之黏度為1500～2000泊。

【0122】

[比較例5]

利用以下所示之方法(無規聚合)製備聚醯胺酸溶液，除此以外，以與實施例1相同之方法獲得比較例5之聚醯亞胺膜(厚度：17 μm)。

【0123】

(比較例5之聚醯胺酸溶液之製備方法)

於容量500 mL之玻璃製燒瓶中添加163.88 g之DMF、7.07 g之PDA及2.12 g之TPE-R後，一面攪拌燒瓶內容物一面於燒瓶中添加19.23 g之BPDA及1.11 g之PMDA。繼而，將燒瓶內容物攪拌30分鐘。繼而，將預先製備好之PMDA溶液(溶劑：DMF，PMDA之溶解量：0.48 g，PMDA

之濃度：7.2重量%)以燒瓶內容物之黏度不會急遽上升之添加速度並以規定時間持續添加至燒瓶中。然後，於燒瓶內容物於溫度23℃下之黏度達到1500泊之時點停止添加PMDA溶液，進而對燒瓶內容物攪拌1小時，獲得聚醯胺酸溶液。所獲得之聚醯胺酸溶液之固形物成分濃度為15重量%。又，所獲得之聚醯胺酸溶液於溫度23℃下之黏度為1500～2000泊。

【0124】

＜結果＞

關於實施例1～19及比較例1～5，將1st序列聚合步驟中所使用之單體之種類及其比率(饋入比率)、2nd序列聚合步驟中所使用之單體之種類及其比率(饋入比率)、剛性/彎曲比、相對介電常數、介電損耗因數以及CTE示於表1及表2。

【0125】

再者，於表1及表2中，「1st」及「2nd」分別意指「1st序列聚合步驟」及「2nd序列聚合步驟」。關於比較例2～5，由於為無規聚合，因此於「1st」欄記載所使用之單體之種類及其比率(饋入比率)。

【0126】

又，於表1及表2中，「二胺」欄之數值為各二胺相對於所使用之二胺之總量(於序列聚合之情形時，為1st序列聚合步驟中所使用之二胺之總量與2nd序列聚合步驟中所使用之二胺之總量的合計量)之含有率(單位：莫耳%)。於表1及表2中，「酸二酐」欄之數值為各酸二酐相對於所使用之酸二酐之總量(於序列聚合之情形時，為1st序列聚合步驟中所使用之酸二酐之總量與2nd序列聚合步驟中所使用之酸二酐之總量的合計量)的含有率(單位：莫耳%)。

【0127】

再者，實施例1～19及比較例1～5中，所製備之聚醯胺酸溶液中所包含之聚醯胺酸中之各殘基之莫耳分率均與所使用之各單體(二胺及四羧酸二酐)之莫耳分率一致。又，實施例1～19及比較例1～5中，所獲得之聚醯亞胺膜中所包含之構成聚醯亞胺之四羧酸二酐殘基之總物質量除以上述構成聚醯亞胺之二胺殘基之總物質量而得之物質量比均為0.99以上1.01以下。又，於表2中，CTE之欄之「-」意指未進行測定。

【0128】

[表1]

| | | 二胺[莫耳%] | | | 酸二酐[莫耳%] | | | | 剛性/彎曲比 | 相對介電常數 | 介電損耗因數 | CTE [ppm/K] |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | PDA | TPE-R | BAPP | BPDA | PMDA | BTDA | ODPA | | | | |
| 實施例1 | 1st | 66 | 0 | 0 | 39 | 5 | 0 | 19 | 5.19 | 3.60 | 0.0028 | 9.0 |
| | 2nd | 22 | 12 | 0 | 34 | 3 | 0 | 0 | | | | |
| 實施例2 | 1st | 62 | 4 | 0 | 39 | 5 | 0 | 19 | 4.49 | 3.59 | 0.0028 | 8.7 |
| | 2nd | 22 | 12 | 0 | 34 | 3 | 0 | 0 | | | | |
| 實施例3 | 1st | 64 | 2 | 0 | 39 | 5 | 0 | 19 | 4.82 | 3.61 | 0.0026 | 8.4 |
| | 2nd | 22 | 12 | 0 | 34 | 3 | 0 | 0 | | | | |
| 實施例4 | 1st | 66 | 2 | 0 | 41 | 5 | 0 | 19 | 4.82 | 3.36 | 0.0027 | 11.7 |
| | 2nd | 20 | 12 | 0 | 32 | 3 | 0 | 0 | | | | |
| 實施例5 | 1st | 61 | 2 | 0 | 37 | 5 | 0 | 18 | 5.00 | 3.44 | 0.0029 | 11.1 |
| | 2nd | 25 | 12 | 0 | 37 | 3 | 0 | 0 | | | | |
| 實施例6 | 1st | 66 | 2 | 0 | 41 | 5 | 0 | 19 | 5.19 | 3.39 | 0.0029 | 9.1 |
| | 2nd | 22 | 10 | 0 | 32 | 3 | 0 | 0 | | | | |
| 實施例7 | 1st | 64 | 2 | 0 | 39 | 5 | 0 | 19 | 5.19 | 3.50 | 0.0028 | 8.8 |
| | 2nd | 24 | 10 | 0 | 34 | 3 | 0 | 0 | | | | |
| 實施例8 | 1st | 61 | 2 | 0 | 37 | 5 | 0 | 18 | 5.40 | 3.32 | 0.0030 | 7.8 |
| | 2nd | 27 | 10 | 0 | 37 | 3 | 0 | 0 | | | | |
| 實施例9 | 1st | 64 | 2 | 0 | 37 | 7 | 0 | 19 | 4.76 | 3.30 | 0.0028 | 12.5 |
| | 2nd | 22 | 12 | 0 | 34 | 3 | 0 | 0 | | | | |
| 實施例10 | 1st | 64 | 2 | 0 | 41 | 3 | 0 | 19 | 4.88 | 3.56 | 0.0027 | 7.9 |
| | 2nd | 22 | 12 | 0 | 34 | 3 | 0 | 0 | | | | |
| 實施例11 | 1st | 64 | 2 | 0 | 41 | 3 | 0 | 19 | 5.26 | 3.57 | 0.0029 | 8.8 |
| | 2nd | 24 | 10 | 0 | 34 | 3 | 0 | 0 | | | | |

【0129】

[表2]

| | | 二胺[莫耳%] | | | 酸二酐[莫耳%] | | | | 剛性/彎曲比 | 相對介電常數 | 介電損耗因數 | CTE [ppm/K] |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | PDA | TPE-R | BAPP | BPDA | PMDA | BTDA | ODPA | | | | |
| 實施例12 | 1st | 64 | 2 | 0 | 41 | 3 | 0 | 19 | 4.82 | 3.61 | 0.0028 | 8.2 |
| | 2nd | 22 | 12 | 0 | 32 | 5 | 0 | 0 | | | | |
| 實施例13 | 1st | 64 | 2 | 0 | 41 | 3 | 0 | 19 | 5.19 | 3.53 | 0.0028 | 8.9 |
| | 2nd | 24 | 10 | 0 | 32 | 5 | 0 | 0 | | | | |
| 實施例14 | 1st | 64 | 2 | 0 | 41 | 3 | 0 | 19 | 4.76 | 3.63 | 0.0028 | 7.8 |
| | 2nd | 22 | 12 | 0 | 30 | 7 | 0 | 0 | | | | |
| 實施例15 | 1st | 64 | 2 | 0 | 41 | 3 | 0 | 19 | 5.13 | 3.69 | 0.0029 | 5.1 |
| | 2nd | 24 | 10 | 0 | 30 | 7 | 0 | 0 | | | | |
| 實施例16 | 1st | 64 | 2 | 0 | 41 | 3 | 0 | 19 | 4.70 | 3.64 | 0.0027 | 9.2 |
| | 2nd | 22 | 12 | 0 | 28 | 9 | 0 | 0 | | | | |
| 實施例17 | 1st | 64 | 2 | 0 | 41 | 3 | 0 | 19 | 5.06 | 3.51 | 0.0029 | 6.5 |
| | 2nd | 24 | 10 | 0 | 28 | 9 | 0 | 0 | | | | |
| 實施例18 | 1st | 88 | 0 | 0 | 53 | 7 | 0 | 25 | 4.14 | 3.54 | 0.0029 | 7.8 |
| | 2nd | 0 | 12 | 0 | 12 | 3 | 0 | 0 | | | | |
| 實施例19 | 1st | 88 | 0 | 0 | 53 | 7 | 0 | 25 | 3.81 | 3.50 | 0.0028 | - |
| | 2nd | 0 | 12 | 0 | 0 | 3 | 12 | 0 | | | | |
| 比較例1 | 1st | 66 | 0 | 0 | 39 | 5 | 19 | 0 | 8.47 | 3.35 | 0.0041 | 7.3 |
| | 2nd | 22 | 0 | 12 | 34 | 3 | 0 | 0 | | | | |
| 比較例2 | 1st | 90 | 10 | 0 | 100 | 0 | 0 | 0 | 19.00 | 3.57 | 0.0053 | - |
| 比較例3 | 1st | 100 | 0 | 0 | 80 | 0 | 20 | 0 | - | 3.54 | 0.0038 | - |
| 比較例4 | 1st | 85 | 15 | 0 | 0 | 30 | 0 | 70 | 1.00 | 3.53 | 0.0064 | - |
| 比較例5 | 1st | 90 | 10 | 0 | 90 | 10 | 0 | 0 | 18.00 | 3.45 | 0.0043 | - |

【0130】

實施例1～19中所製備之聚醯胺酸溶液中所包含之聚醯胺酸具有BPDA殘基、ODPA殘基、PDA殘基及TPE-R殘基。於實施例1～19中製備之聚醯胺酸溶液中所包含之聚醯胺酸中，相對於四羧酸二酐殘基之總量，BPDA殘基及ODPA殘基之合計含有率為70莫耳%以上。於實施例1～19中製備之聚醯胺酸溶液中所包含之聚醯胺酸中，相對於二胺殘基之總量，PDA殘基及TPE-R殘基之合計含有率為80莫耳%以上。於實施例1～19中，剛性/彎曲比超過3.50且為6.00以下。

【0131】

於實施例1～19中，介電損耗因數為0.0030以下。因此，實施例1～19之聚醯亞胺膜降低了介電損耗因數。

【0132】

比較例1及3中所製備之聚醯胺酸溶液中所包含之聚醯胺酸不具有TPE-R殘基。比較例1～3及5中所製備之聚醯胺酸溶液中所包含之聚醯胺酸不具有ODPA殘基。比較例4中所製備之聚醯胺酸溶液中所包含之聚醯胺酸不具有BPDA殘基。於比較例1、2及5中，剛性/彎曲比超過6.00。於比較例4中，剛性/彎曲比為3.50以下。

【0133】

於比較例1～5中，介電損耗因數超過0.0030。因此，比較例1～5之聚醯亞胺膜未能降低介電損耗因數。

【0134】

以上之結果表明，根據本發明，可提供一種能夠降低介電損耗因數之非熱塑性聚醯亞胺膜。

【符號說明】

【0135】

10:多層聚醯亞胺膜

11:非熱塑性聚醯亞胺膜

12:接著層

12a:主面

13:金屬層

20:金屬貼合積層板

# 【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種聚醯胺酸，其係具有四羧酸二酐殘基及二胺殘基者，且

上述四羧酸二酐殘基包含3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐殘基及4,4'-氧二鄰苯二甲酸酐殘基，

上述二胺殘基包含對苯二胺殘基及1,3-雙(4-胺基苯氧基)苯殘基，

於將上述3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐殘基相對於上述四羧酸二酐殘基之總量之含有率設為$A_1$莫耳%，將上述4,4'-氧二鄰苯二甲酸酐殘基相對於上述四羧酸二酐殘基之總量之含有率設為$A_2$莫耳%，將上述對苯二胺殘基相對於上述二胺殘基之總量之含有率設為$B_1$莫耳%，將上述1,3-雙(4-胺基苯氧基)苯殘基相對於上述二胺殘基之總量之含有率設為$B_2$莫耳%時，滿足$A_1+A_2 \geqq 70$、$B_1+B_2 \geqq 80$及$3.50 < (A_1+B_1)/(A_2+B_2) \leqq 6.00$之關係。

【請求項2】

如請求項1之聚醯胺酸，其中相對於上述四羧酸二酐殘基之總量，上述3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐殘基之含有率為30莫耳%以上80莫耳%以下，

相對於上述四羧酸二酐殘基之總量，上述4,4'-氧二鄰苯二甲酸酐殘基之含有率為10莫耳%以上40莫耳%以下。

【請求項3】

如請求項2之聚醯胺酸，其中上述四羧酸二酐殘基進而包含均苯四甲酸二酐殘基，

相對於上述四羧酸二酐殘基之總量，上述均苯四甲酸二酐殘基之含有率為1莫耳%以上20莫耳%以下。

【請求項4】

如請求項1之聚醯胺酸，其中相對於上述二胺殘基之總量，上述對苯二胺殘基之含有率為75莫耳%以上95莫耳%以下。

【請求項5】

如請求項1之聚醯胺酸，其中上述四羧酸二酐殘基進而包含3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐殘基。

【請求項6】

一種聚醯亞胺，其係如請求項1之聚醯胺酸之醯亞胺化物。

【請求項7】

一種非熱塑性聚醯亞胺膜，其包含如請求項6之聚醯亞胺。

【請求項8】

一種多層聚醯亞胺膜，其具有如請求項7之非熱塑性聚醯亞胺膜、及配置於上述非熱塑性聚醯亞胺膜之至少單面之包含熱塑性聚醯亞胺之接著層。

【請求項9】

如請求項8之多層聚醯亞胺膜，其中上述接著層係配置於上述非熱塑性聚醯亞胺膜之兩面。

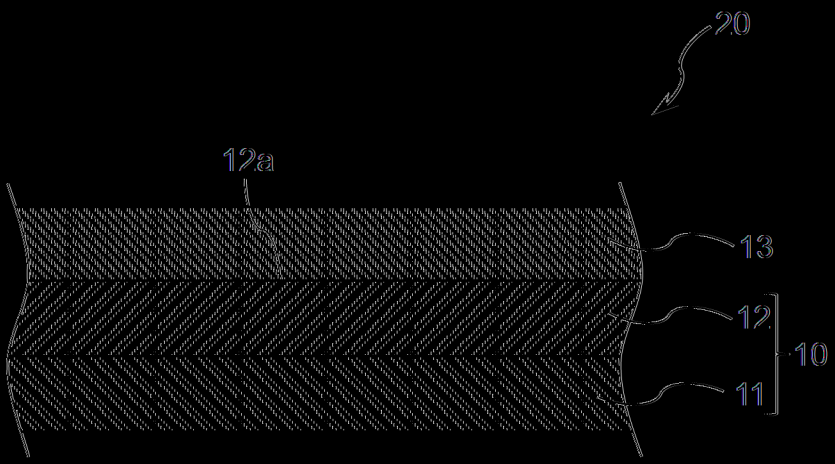
【請求項10】

一種金屬貼合積層板，其具有如請求項8之多層聚醯亞胺膜、及配置於上述多層聚醯亞胺膜之至少一個上述接著層之主面之金屬層。

# 【發明圖式】




【圖1】




【圖2】