



(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 202233433 A

(43)公開日：中華民國 111 (2022) 年 09 月 01 日

(21)申請案號：111117849 (22)申請日：中華民國 106 (2017) 年 09 月 19 日

(51)Int. Cl. : **B32B27/34 (2006.01)** **C08G73/10 (2006.01)**  
**B32B15/088 (2006.01)** **H05K1/03 (2006.01)**

(30)優先權：2016/09/29 日本 2016-191786  
2016/09/29 日本 2016-191787  
2016/12/28 日本 2016-256927  
2016/12/28 日本 2016-256928

(71)申請人：日商日鐵化學材料股份有限公司(日本)NIPPON STEEL CHEMICAL & MATERIAL CO., LTD. (JP)  
日本

(72)發明人：安藤智典 ANDO, TOMONORI (JP)；西山哲平 NISHIYAMA, TEPPEI (JP)；須藤芳樹 SUTO, YOSHIKI (JP)；森亮 MORI, AKIRA (JP)

(74)代理人：卓俊傑；鮑亞嵐；卓孟儀

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：8 項 圖式數：0 共 125 頁

## (54)名稱

聚醯亞胺膜、銅張積層板及電路基板

## (57)摘要

一種聚醯亞胺膜，其具有非熱塑性聚醯亞胺層，且構成非熱塑性聚醯亞胺層的非熱塑性聚醯亞胺較佳為相對於四羧酸殘基的 100 莫耳份而合計包含 80 莫耳份以上的由 3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐 (BPDA) 所衍生的 BPDA 殘基及由 1,4-伸苯基雙(偏苯三甲酸單酯)二酐 (TAHQ) 所衍生的 TAHQ 殘基中的至少一種以及由均苯四甲酸二酐 (PMDA) 所衍生的 PMDA 殘基及由 2,3,6,7-萘四羧酸二酐 (NTCDA) 所衍生的 NTCDA 殘基中的至少一種，且較佳為介電正切 (Df) 為 0.004 以下。

## 【發明摘要】

【中文發明名稱】聚醯亞胺膜、銅張積層板及電路基板

【中文】

一種聚醯亞胺膜，其具有非熱塑性聚醯亞胺層，且構成非熱塑性聚醯亞胺層的非熱塑性聚醯亞胺較佳為相對於四羧酸殘基的 100 莫耳份而合計包含 80 莫耳份以上的由 3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐（BPDA）所衍生的 BPDA 殘基及由 1,4-伸苯基雙(偏苯三甲酸單酯)二酐（TAHQ）所衍生的 TAHQ 殘基中的至少一種以及由均苯四甲酸二酐（PMDA）所衍生的 PMDA 殘基及由 2,3,6,7-萘四羧酸二酐（NTCDA）所衍生的 NTCDA 殘基中的至少一種，且較佳為介電正切（Df）為 0.004 以下。

【指定代表圖】無。

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

## 【發明說明書】

【中文發明名稱】 聚醯亞胺膜、銅張積層板及電路基板

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種聚醯亞胺膜、銅張積層板及電路基板。

【先前技術】

【0002】 近年來，伴隨著電子設備的小型化、輕量化、省空間化的進展，對於薄且輕量、具有可撓性並且即便反覆彎曲亦具有優異的耐久性的撓性印刷配線板（撓性印刷電路（Flexible Printed Circuits，FPC））的需要增大。關於 FPC，即便在有限的空間亦可實現立體性且高密度的安裝，因此例如於硬式磁碟機（Hard Disk Drive，HDD）、數位影音光碟（Digital Video Disk，DVD）、智慧型手機等電子設備的可動部分的配線、或者電纜、連接器等零件中其用途逐漸擴大。

【0003】 除了所述高密度化以外，設備的高性能化得到推進，因此亦需要對於傳輸信號的高頻化的應對。於傳輸高頻信號時，在信號的傳輸路徑的傳輸損失大的情況下，會產生電信號的損耗或信號的推遲時間變長等不良情況。因此，FPC 的傳輸損失的減少變得重要。為了應對高頻化，使用將以低介電常數、低介電正切為特徵的液晶聚合物作為介電層的 FPC。然而，液晶聚合物雖介電特性優異，但耐熱性或與金屬箔的接著性存在改善的餘地。

【0004】 為了改善耐熱性或接著性，提出了使聚醯亞胺為絕緣層

的金屬張積層板（專利文獻 1）。根據專利文獻 1 可知通常藉由高分子材料的單體使用脂肪族系單體而介電常數下降，使用脂肪族（鏈狀）四羧酸二酐而獲得的聚醯亞胺的耐熱性顯著低，因此無法供於焊接等加工而於實用上存在問題，但若使用脂環族四羧酸二酐，則與鏈狀四羧酸二酐相比可獲得耐熱性提高的聚醯亞胺。然而，關於由所述聚醯亞胺形成的聚醯亞胺膜，雖然 10 GHz 下的介電常數為 3.2 以下，但介電正切超過 0.01，介電特性尚不充分。另外，關於使用所述脂肪族單體的聚醯亞胺，存在如下課題：線膨脹係數大者多、聚醯亞胺膜的尺寸變化率大、或者阻燃性下降。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

**【0005】** [專利文獻 1]日本專利特開 2004-358961 號公報

**【發明內容】**

**【0006】** [發明所欲解決之課題]

本發明的目的在於提供一種聚醯亞胺膜，其尺寸穩定性高且具有低吸濕性，並且可藉由使絕緣層的介電正切小而減少傳輸損失，並可較佳地用於高頻用電路基板。

[解決課題之手段]

**【0007】** 本發明者等人進行了努力研究，結果發現於電路基板中，關於主要承擔控制尺寸變化率的功能的非熱塑性聚醯亞胺層，進而關於視需要承擔與銅箔的接著的功能的熱塑性聚醯亞胺層，藉由選擇作為聚醯亞胺的原料的單體，可實現確保作為電路

基板的必要的尺寸穩定性、以及藉由控制聚醯亞胺的有序性（結晶性）所帶來的低吸濕率化及低介電正切化，從而完成了本發明。

【0008】 即，本發明的第 1 觀點的聚醯亞胺膜是於包含非熱塑性聚醯亞胺的非熱塑性聚醯亞胺層的至少一面具有包含熱塑性聚醯亞胺的熱塑性聚醯亞胺層的聚醯亞胺膜。

而且，本發明的第 1 觀點的聚醯亞胺膜的特徵在於：滿足下述條件（a-i）～條件（a-iv）。

（a-i）構成所述非熱塑性聚醯亞胺層的非熱塑性聚醯亞胺為包含四羧酸殘基及二胺殘基者，且

相對於所述四羧酸殘基的 100 莫耳份，

由 3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐（3,3',4,4'-biphenyl tetracarboxylic dianhydride，BPDA）所衍生的四羧酸殘基（BPDA 殘基）及由 1,4-伸苯基雙（偏苯三甲酸單酯）二酐（1,4-phenylene bis(trimellitic acid monoester)dianhydride，TAHQ）所衍生的四羧酸殘基（TAHQ 殘基）中的至少一種以及由均苯四甲酸二酐（pyromellitic dianhydride，PMDA）所衍生的四羧酸殘基（PMDA 殘基）及 2,3,6,7-萘四羧酸二酐（2,3,6,7-naphthalene tetracarboxylic dianhydride，NTCDA）所衍生的四羧酸殘基（NTCDA 殘基）中的至少一種的合計為 80 莫耳份以上，

所述 BPDA 殘基及所述 TAHQ 殘基中的至少一種、與所述 PMDA 殘基及所述 NTCDA 殘基中的至少一種的莫耳比{（BPDA 殘基+TAHQ 殘基）/（PMDA 殘基+NTCDA 殘基）}處於 0.6～1.3

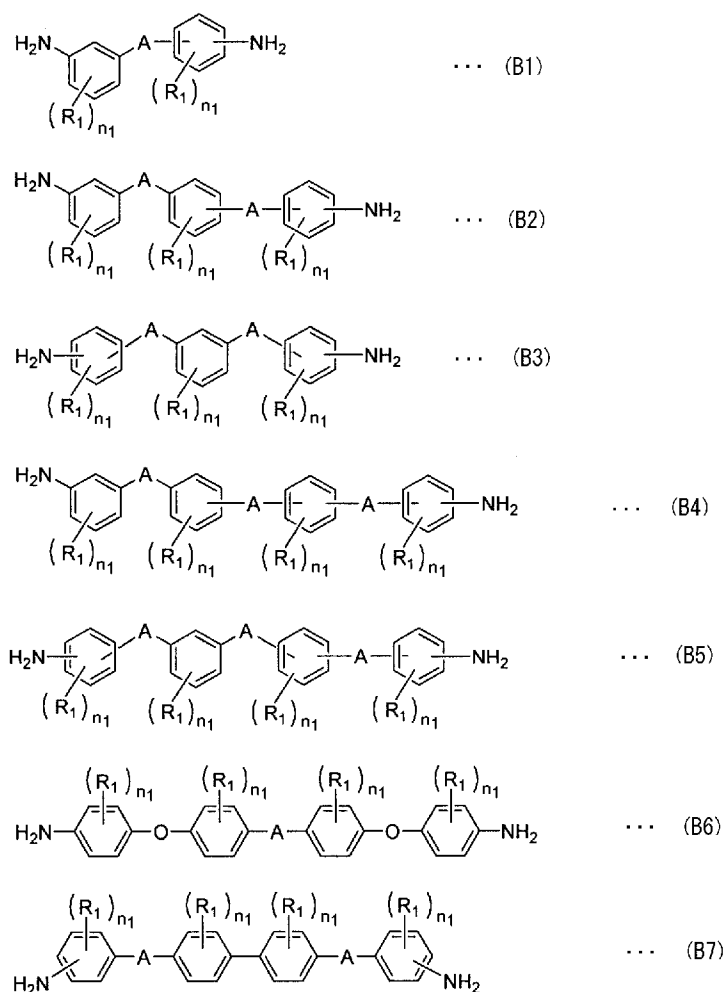
的範圍內。

(a-ii) 構成所述熱塑性聚醯亞胺層的熱塑性聚醯亞胺為包含四羧酸殘基及二胺殘基者，且相對於所述二胺殘基的 100 莫耳份，由選自下述通式 (B1) ~ 通式 (B7) 表示的二胺化合物中的至少一種二胺化合物所衍生的二胺殘基為 70 莫耳份以上。

(a-iii) 熱膨脹係數為 10 ppm/K ~ 30 ppm/K 的範圍內。

(a-iv) 10 GHz 下的介電正切 (Dissipation factor, Df) 為 0.004 以下。

**【0009】** [化 1]

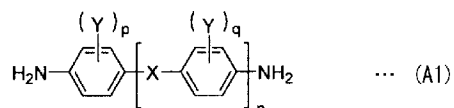


[式 (B1) ~ 式 (B7) 中， $R_1$  獨立地表示碳數 1~6 的一價烴基或烷氧基，連結基 A 獨立地表示選自 -O-、-S-、-CO-、-SO-、-SO<sub>2</sub>-、-COO-、-CH<sub>2</sub>-、-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-NH- 或 -CONH- 中的二價基， $n_1$  獨立地表示 0~4 的整數。其中，自式 (B3) 中去除與式 (B2) 重複者，自式 (B5) 中去除與式 (B4) 重複者]

**【0010】** 關於本發明的第 1 觀點的聚醯亞胺膜，相對於構成所述非熱塑性聚醯亞胺層的非熱塑性聚醯亞胺中的二胺殘基的 100 莫耳份，由下述通式 (A1) 表示的二胺化合物所衍生的二胺殘基可

為 80 莫耳份以上。

【0011】 [化 2]



[式 (A1) 中，連結基 X 表示單鍵或 -COO-，Y 獨立地表示氫、碳數 1~3 的一價烴基或烷氧基，n 表示 0~2 的整數，p 及 q 獨立地表示 0~4 的整數]

【0012】 本發明的第 1 觀點的聚醯亞胺膜亦可為：相對於構成所述熱塑性聚醯亞胺層的熱塑性聚醯亞胺中的所述二胺殘基的 100 莫耳份，由選自所述通式 (B1) ~ 通式 (B7) 表示的二胺化合物中的至少一種二胺化合物所衍生的二胺殘基為 70 莫耳份以上且 99 莫耳份以下的範圍內，由所述通式 (A1) 表示的二胺化合物所衍生的二胺殘基為 1 莫耳份以上且 30 莫耳份以下的範圍內。

【0013】 本發明的第 2 觀點的聚醯亞胺膜是於包含非熱塑性聚醯亞胺的非熱塑性聚醯亞胺層的至少一面具有包含熱塑性聚醯亞胺的熱塑性聚醯亞胺層的聚醯亞胺膜。

而且，本發明的第 2 觀點的聚醯亞胺膜的特徵在於：滿足下述條件 (b-i) ~ 條件 (b-iv)。



(b-i) 熱膨脹係數為 10 ppm/K~30 ppm/K 的範圍內。

(b-ii) 構成所述非熱塑性聚醯亞胺層的非熱塑性聚醯亞胺為包含四羧酸殘基及二胺殘基者，且

相對於所述四羧酸殘基的 100 莫耳份，

由選自 3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐 (BPDA) 及 1,4-伸苯基雙(偏苯三甲酸單酯)二酐 (TAHQ) 中的至少一種四羧酸二酐所衍生的四羧酸殘基為 30 莫耳份以上且 60 莫耳份以下的範圍內，由均苯四甲酸二酐 (PMDA) 所衍生的四羧酸殘基為 40 莫耳份以上且 70 莫耳份以下的範圍內。

(b-iii) 相對於構成所述非熱塑性聚醯亞胺層的非熱塑性聚醯亞胺中的二胺殘基的 100 莫耳份，

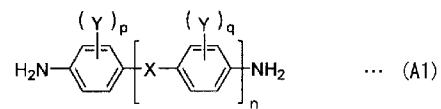
由下述通式 (A1) 表示的二胺化合物所衍生的二胺殘基為 80 莫耳份以上。

(b-iv) 構成所述熱塑性聚醯亞胺層的熱塑性聚醯亞胺為包含四羧酸殘基及二胺殘基者，且相對於所述二胺殘基的 100 莫耳份，

由選自下述通式 (B1) ~ 通式 (B7) 表示的二胺化合物中的至少一種二胺化合物所衍生的二胺殘基為 70 莫耳份以上且 99 莫耳份以下的範圍內，

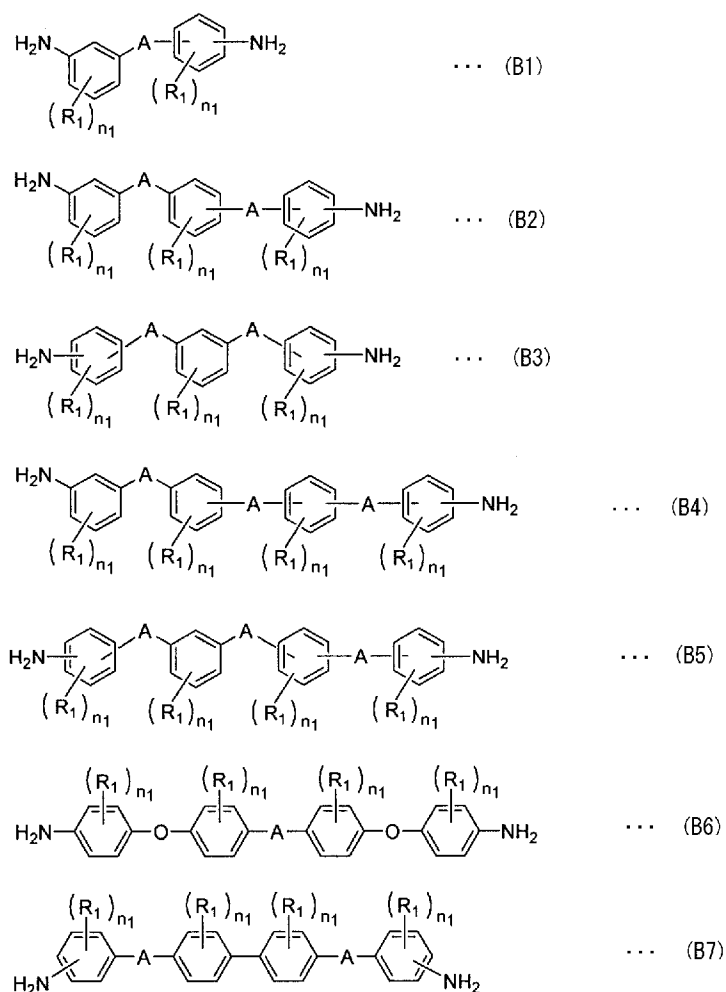
由下述通式 (A1) 表示的二胺化合物所衍生的二胺殘基為 1 莫耳份以上且 30 莫耳份以下的範圍內。

【0014】 [化 3]



[式(A1)中，連結基 X 表示單鍵或-COO-，Y 獨立地表示氫、碳數 1~3 的一價烴基或烷氧基，n 表示 0~2 的整數，p 及 q 獨立地表示 0~4 的整數]

【0015】 [化 4]



[式 (B1) ~ 式 (B7) 中， $R_1$  獨立地表示碳數 1~6 的一價烴基或烷氧基，連結基 A 獨立地表示選自 -O-、-S-、-CO-、-SO-、-SO<sub>2</sub>-、-COO-、-CH<sub>2</sub>-、-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-NH- 或 -CONH- 中的二價基， $n_1$  獨立地表示 0~4 的整數。其中，自式 (B3) 中去除與式 (B2) 重複者，自式 (B5) 中去除與式 (B4) 重複者]

**【0016】** 本發明的第 1 觀點或第 2 觀點的聚醯亞胺膜亦可為：所述非熱塑性聚醯亞胺及所述熱塑性聚醯亞胺的醯亞胺基濃度均為 33 重量% 以下。

【0017】 本發明的第 3 觀點的聚醯亞胺膜是具有至少一層非熱塑性聚醯亞胺層的聚醯亞胺膜，且所述聚醯亞胺膜的特徵在於：滿足下述條件（c-i）～條件（c-iii）。

（c-i）構成所述非熱塑性聚醯亞胺層的非熱塑性聚醯亞胺為包含四羧酸殘基及二胺殘基者，且

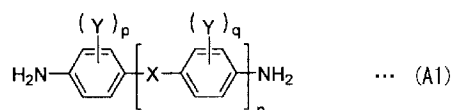
相對於所述四羧酸殘基的 100 莫耳份，於 30 莫耳份～60 莫耳份的範圍內含有由 3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐（BPDA）及 1,4-伸苯基雙(偏苯三甲酸單酯)二酐（TAHQ）中的至少一種所衍生的四羧酸殘基，於 40 莫耳份～70 莫耳份的範圍內含有由均苯四甲酸二酐（PMDA）及 2,3,6,7-萘四羧酸二酐（NTCDA）中的至少一種所衍生的四羧酸殘基，

相對於所述二胺殘基的 100 莫耳份，含有 70 莫耳份以上的由下述通式（A1）表示的二胺化合物所衍生的二胺殘基。

（c-ii）玻璃轉移溫度為 300°C 以上。

（c-iii）10 GHz 下的介電正切（Df）為 0.004 以下。

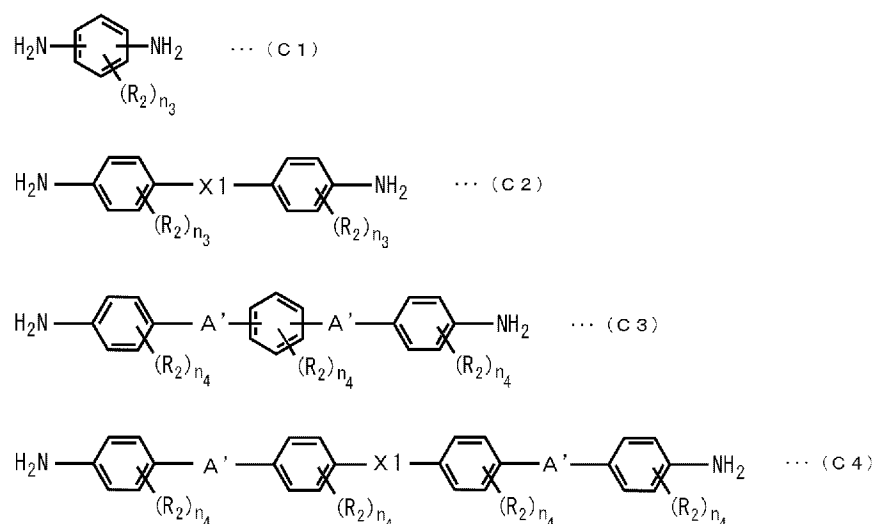
【0018】 [化 5]



[式 (A1) 中，連結基 X 表示單鍵或 -COO-，Y 獨立地表示氫、碳數 1~3 的一價烴基或烷氧基，n 表示 0~2 的整數，p 及 q 獨立地表示 0~4 的整數]

【0019】 本發明的第 3 觀點的聚醯亞胺膜亦可為相對於所述二胺殘基的 100 莫耳份，於 2 莫耳份~15 莫耳份的範圍內含有由下述通式 (C1)~通式 (C4) 表示的二胺化合物所衍生的二胺殘基者。

【0020】 [化 6]



[式 (C1) ~ 式 (C4) 中， $R_2$  獨立地表示碳數 1~6 的一價烴基、烷氧基或烷硫基，連結基  $A'$  獨立地表示選自 -O-、-SO<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>- 或 -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- 中的二價基，連結基 X1 獨立地表示 -CH<sub>2</sub>-、-O-CH<sub>2</sub>-O-、-O-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-O-、-O-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-O-、-O-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>-O-、-O-C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>-O-、-O-CH<sub>2</sub>-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-、-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-或-SO<sub>2</sub>-， $n_3$  獨立地表示 1~4 的整數， $n_4$  獨立地表示 0~4 的整數，但於式 (C3) 中，

連結基 A' 不含  $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$  或  $-\text{SO}_2-$  的情況下， $n_4$  的任一者為 1 以上。其中，於  $n_3=0$  的情況下，式 (C1) 中的兩個胺基並非對位]

【0021】 本發明的第 1 觀點、第 2 觀點或第 3 觀點的銅張積層板具備絕緣層，並且於所述絕緣層的至少一個面具備銅箔，且所述銅張積層板的特徵在於：所述絕緣層包含所述任一觀點所述的聚醯亞胺膜。

【0022】 本發明的第 1 觀點、第 2 觀點或第 3 觀點的電路基板是將所述銅張積層板的銅箔加工成配線而成者。

[發明的效果]

【0023】 本發明的第 1 觀點～第 3 觀點的聚醯亞胺膜藉由以特定的酸酐作為原料來形成非熱塑性聚醯亞胺層，可實現作為基質樹脂層的物性的確保及低吸濕率化的併存，且可實現低介電正切化。

另外，本發明的第 1 觀點或第 2 觀點的聚醯亞胺膜可藉由利用導入了特定的二胺化合物的熱塑性聚醯亞胺形成熱塑性聚醯亞胺層而實現低吸濕率化及低介電正切化。而且，關於將兩樹脂層組合的多層膜，吸濕性及介電正切低，且銅箔的熱壓接後的尺寸穩定性亦優異。

因此，藉由利用本發明的聚醯亞胺膜及使用其的銅張積層板來作為 FPC 材料，可於電路基板中實現可靠性與良率的提高，例如亦可應用於傳輸 10 GHz 以上的高頻信號的電路基板等中。

【圖式簡單說明】

## 【0024】

無

## 【實施方式】

【0025】 其次，對本發明的實施形態進行說明。

## 【0026】 [聚醯亞胺膜]

本發明的第 1 實施形態的聚醯亞胺膜是於包含非熱塑性聚醯亞胺的非熱塑性聚醯亞胺層的至少一面具有包含熱塑性聚醯亞胺的熱塑性聚醯亞胺層，且滿足所述條件 (a-i) ~ 條件 (a-iv) 者。

另外，本發明的第 2 實施形態的聚醯亞胺膜是於包含非熱塑性聚醯亞胺的非熱塑性聚醯亞胺層的至少一面具有包含熱塑性聚醯亞胺的熱塑性聚醯亞胺層，且滿足所述條件 (b-i) ~ 條件 (b-iv) 者。

再者，第 1 實施形態或第 2 實施形態中，熱塑性聚醯亞胺層設置於非熱塑性聚醯亞胺層的單面或兩面。例如，於積層第 1 實施形態或第 2 實施形態的聚醯亞胺膜與銅箔而製成銅張積層板的情況下，銅箔可積層於熱塑性聚醯亞胺層的面上。於在非熱塑性聚醯亞胺層的兩側具有熱塑性聚醯亞胺層的情況下，只要其中一側的熱塑性聚醯亞胺層滿足所述條件 (a-ii) 或條件 (b-iv) 即可，但較佳為兩側的熱塑性聚醯亞胺層均滿足所述條件 (a-ii) 或條件 (b-iv)。

另外，本發明的第 3 實施形態的聚醯亞胺膜是具有至少一層包含非熱塑性聚醯亞胺的非熱塑性聚醯亞胺層，且滿足所述條件

(c-i) ~ 條件 (c-iii) 者。

【0027】 以下，關於第 1 實施形態～第 3 實施形態，對共通的方面匯總進行說明，對不同的方面分別進行說明。

【0028】 所謂「非熱塑性聚醯亞胺」通常是即便進行加熱亦不會顯示出軟化、接著性的聚醯亞胺，但於本發明中是指使用動態黏彈性測定裝置（動態機械分析儀（Dynamic Mechanical Analysis，DMA））而測定的 30℃ 下的儲存彈性係數為  $1.0 \times 10^9$  Pa 以上、280℃ 下的儲存彈性係數為  $3.0 \times 10^8$  Pa 以上的聚醯亞胺。

另外，所謂「熱塑性聚醯亞胺」通常是可明確確認玻璃轉移溫度（glass transition temperature，T<sub>g</sub>）的聚醯亞胺，但於本發明中是指使用 DMA 而測定的 30℃ 下的儲存彈性係數為  $1.0 \times 10^9$  Pa 以上、280℃ 下的儲存彈性係數為未滿  $3.0 \times 10^8$  Pa 的聚醯亞胺。

【0029】 第 1 實施形態、第 2 實施形態或第 3 實施形態的聚醯亞胺膜中，非熱塑性聚醯亞胺層的樹脂成分較佳為包含非熱塑性聚醯亞胺，第 1 實施形態或第 2 實施形態中，熱塑性聚醯亞胺層的樹脂成分較佳為包含熱塑性聚醯亞胺。另外，非熱塑性聚醯亞胺層構成低熱膨脹性的聚醯亞胺層，熱塑性聚醯亞胺層構成高熱膨脹性的聚醯亞胺層。此處，低熱膨脹性的聚醯亞胺層是指熱膨脹係數（Coefficient of Thermal Expansion，CTE）較佳為 1 ppm/K 以上且 25 ppm/K 以下的範圍內、更佳為 3 ppm/K 以上且 25 ppm/K 以下的範圍內的聚醯亞胺層。另外，高熱膨脹性的聚醯亞胺層是指 CTE 較佳為 35 ppm/K 以上、更佳為 35 ppm/K 以上且 80 ppm/K



以下的範圍內、進而佳為 35 ppm/K 以上且 70 ppm/K 以下的範圍內的聚醯亞胺層。聚醯亞胺層可藉由適當變更所使用的原料的組合、厚度、乾燥·硬化條件而製成具有所需的 CTE 的聚醯亞胺層。

**【0030】** 通常聚醯亞胺可藉由使四羧酸二酐與二胺化合物於溶媒中反應且於生成聚醯胺酸後進行加熱閉環而加以製造。例如，使大致等莫耳的四羧酸二酐與二胺化合物溶解於有機溶媒中，於 0 °C ~ 100 °C 的範圍內的溫度下進行 30 分鐘 ~ 24 小時攪拌而進行聚合反應，藉此可獲得作為聚醯亞胺前驅物的聚醯胺酸。於反應時，以所生成的前驅物於有機溶媒中成為 5 重量% ~ 30 重量% 的範圍內、更佳為 10 重量% ~ 20 重量% 的範圍內的方式溶解反應成分。作為聚合反應中使用的有機溶媒，例如可列舉：N,N-二甲基甲醯胺（N,N-dimethyl formamide，DMF）、N,N-二甲基乙醯胺（N,N-dimethyl acetamide，DMAc）、N,N-二乙基乙醯胺、N-甲基-2-吡咯啉酮（N-methyl-2-pyrrolidone，NMP）、2-丁酮、二甲基亞砜（Dimethyl sulfoxide，DMSO）、六甲基磷醯胺、N-甲基己內醯胺、硫酸二甲酯、環己酮、二噁烷、四氫呋喃、二甘醇二甲醚（diglyme）、三甘醇二甲醚、甲酚等。亦可將該些溶媒併用使用兩種以上，進而亦可併用如二甲苯、甲苯般的芳香族烴。另外，作為所述有機溶媒的使用量，並無特別限制，但較佳為調整為藉由聚合反應而獲得的聚醯胺酸溶液的濃度成為 5 重量% ~ 30 重量% 左右的使用量而加以使用。

**【0031】** 所合成的聚醯胺酸通常有利的是作為反應溶媒溶液而

使用，但可視需要進行濃縮、稀釋或置換為其他有機溶媒。另外，聚醯胺酸通常溶媒可溶性優異，因此可有利地使用。聚醯胺酸的溶液的黏度較佳為 500 cps ~ 100,000 cps 的範圍內。若脫離所述範圍，則於利用塗佈機等進行的塗敷作業時膜容易發生厚度偏差、條紋等不良情況。使聚醯胺酸醯亞胺化的方法並無特別限制，例如可較佳地採用於所述溶媒中在 80°C ~ 400°C 的範圍內的溫度條件下花 1 小時 ~ 24 小時進行加熱的熱處理。

**【0032】** 聚醯亞胺是對所述聚醯胺酸進行醯亞胺化而成者，且是使特定的酸酐與二胺化合物反應而加以製造，因此藉由對酸酐與二胺化合物進行說明，第 1 實施形態、第 2 實施形態或第 3 實施形態的非熱塑性聚醯亞胺及第 1 實施形態或第 2 實施形態的熱塑性聚醯亞胺的具體例得以理解。

**【0033】** <非熱塑性聚醯亞胺>

第 1 實施形態、第 2 實施形態或第 3 實施形態的聚醯亞胺膜中，構成非熱塑性聚醯亞胺層的非熱塑性聚醯亞胺為包含四羧酸殘基及二胺殘基者。再者，本發明中，所謂四羧酸殘基表示由四羧酸二酐所衍生的四價基，所謂二胺殘基表示由二胺化合物所衍生的二價基。第 1 實施形態、第 2 實施形態或第 3 實施形態的聚醯亞胺膜較佳為包含由芳香族四羧酸二酐所衍生的芳香族四羧酸殘基及由芳香族二胺所衍生的芳香族二胺殘基。

**【0034】** (四羧酸殘基)

第 1 實施形態、第 2 實施形態或第 3 實施形態中，含有由

3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐 (BPDA) 及 1,4-伸苯基雙(偏苯三甲酸單酯)二酐 (TAHQ) 中的至少一種所衍生的四羧酸殘基以及由均苯四甲酸二酐 (PMDA) 及 2,3,6,7-萘四羧酸二酐 (NTCDA) 中的至少一種所衍生的四羧酸殘基作為構成非熱塑性聚醯亞胺層的非熱塑性聚醯亞胺中所含的四羧酸殘基。

**【0035】** 由 BPDA 所衍生的四羧酸殘基 (以下, 亦稱為「BPDA 殘基」) 及由 TAHQ 所衍生的四羧酸殘基 (以下, 亦稱為「TAHQ 殘基」) 容易形成聚合物的有序結構, 可藉由抑制分子的運動而使介電正切或吸濕性下降。但是, 另一方面, BPDA 殘基可賦予作為聚醯亞胺前驅物的聚醯胺酸的凝膠膜的自支持性, 但出現使醯亞胺化後的 CTE 增大且使玻璃轉移溫度降低並使耐熱性下降的傾向。

**【0036】** 就所述觀點而言, 第 1 實施形態、第 2 實施形態或第 3 實施形態的聚醯亞胺膜以構成非熱塑性聚醯亞胺層的非熱塑性聚醯亞胺相對於四羧酸殘基的 100 莫耳份而於合計較佳為 30 莫耳份以上且 60 莫耳份以下的範圍內、更佳為 40 莫耳份以上且 50 莫耳份以下的範圍內含有 BPDA 殘基及 TAHQ 殘基的方式進行控制。若 BPDA 殘基及 TAHQ 殘基的合計未滿 30 莫耳份, 則聚合物的有序結構的形成變得不充分, 耐吸濕性下降, 或者介電正切的減少變得不充分, 若超過 60 莫耳份, 則除了 CTE 的增加或面內延遲 (RO) 的變化量的增大以外, 有耐熱性下降之虞。

**【0037】** 另外, 由均苯四甲酸二酐所衍生的四羧酸殘基 (以下,

亦稱為「PMDA 殘基」)及由 2,3,6,7-萘四羧酸二酐所衍生的四羧酸殘基(以下,亦稱為「NTCDA 殘基」)具有剛直性,因此是提高面內配向性、較低地抑制 CTE 且承擔 RO 的控制、或者玻璃轉移溫度的控制的作用的殘基。另一方面,PMDA 殘基由於分子量小,因此若其量變得過多,則聚合物的醯亞胺基濃度變高,極性基增加而吸濕性變大,由於分子鏈內部的水分的影響而介電正切增加。另外,NTCDA 殘基出現因剛直性高的萘骨架而膜容易變脆且使彈性係數增大的傾向。

【0038】 因此,第 1 實施形態、第 2 實施形態或第 3 實施形態中,構成非熱塑性聚醯亞胺層的非熱塑性聚醯亞胺相對於四羧酸殘基的 100 莫耳份而於合計較佳為 40 莫耳份以上且 70 莫耳份以下的範圍內、更佳為 50 莫耳份以上且 60 莫耳份以下的範圍內、進而佳為 50 莫耳份~55 莫耳份的範圍內含有 PMDA 殘基及 NTCDA 殘基。若 PMDA 殘基及 NTCDA 殘基的合計未滿 40 莫耳份,則有 CTE 增加或者耐熱性下降之虞,若超過 70 莫耳份,則有聚合物的醯亞胺基濃度變高,極性基增加且低吸濕性受損,介電正切增加之虞,或者有膜變脆且膜的自支持性下降之虞。

【0039】 另外,第 1 實施形態中,如所述條件(a-i)規定般,BPDA 殘基及 TAHQ 殘基中的至少一種以及 PMDA 殘基及 NTCDA 殘基中的至少一種的合計相對於四羧酸殘基的 100 莫耳份而為 80 莫耳份以上,較佳為 90 莫耳份以上。

【0040】 另外,第 1 實施形態中,如所述條件(a-i)規定般,將

BPDA 殘基及 TAHQ 殘基中的至少一種、與 PMDA 殘基及 NTCDA 殘基中的至少一種的莫耳比 $\{(\text{BPDA 殘基}+\text{TAHQ 殘基})/(\text{PMDA 殘基}+\text{NTCDA 殘基})\}$ 設為 0.6 以上且 1.3 以下的範圍內、較佳為 0.7 以上且 1.3 以下的範圍內、更佳為 0.8 以上且 1.2 以下的範圍內，控制 CTE 與聚合物的有序結構的形成。

【0041】 第 1 實施形態、第 2 實施形態或第 3 實施形態中，PMDA 及 NTCDA 具有剛直骨架，因此與其他一般的酸酐成分相比，可控制聚醯亞胺中的分子的面內配向性，具有熱膨脹係數（CTE）的抑制與玻璃轉移溫度（ $T_g$ ）的提高效果。另外，與 PMDA 相比，BPDA 及 TAHQ 的分子量大，因此由於裝入比率的增加醯亞胺基濃度下降，藉此對於介電正切的下降或吸濕率的下降具有效果。另一方面，若 BPDA 及 TAHQ 的裝入比率增加，則聚醯亞胺中的分子的面內配向性下降，而導致 CTE 的增加。進而，分子內的有序結構的形成得到推進，霧度值增加。就所述觀點而言，PMDA 及 NTCDA 的合計裝入量相對於原料的所有酸酐成分的 100 莫耳份，可為 40 莫耳份～70 莫耳份的範圍內、較佳為 50 莫耳份～60 莫耳份的範圍內、更佳為 50 莫耳份～55 莫耳份的範圍內。若相對於原料的所有酸酐成分的 100 莫耳份，PMDA 及 NTCDA 的合計裝入量未滿 40 莫耳份，則分子的面內配向性下降，且低 CTE 化變得困難，另外  $T_g$  的下降所引起的加熱時的膜的耐熱性或尺寸穩定性下降。另一方面，若 PMDA 及 NTCDA 的合計裝入量超過 70 莫耳份，則出現因醯亞胺基濃度的增加而吸濕率變差，或者使彈性係數增大的

傾向。

【0042】 另外，BPDA 及 TAHQ 對分子運動的抑制或醯亞胺基濃度的下降所引起的低介電正切化、吸濕率下降具有效果，但會使作為醯亞胺化後的聚醯亞胺膜的 CTE 增大。就所述觀點而言，BPDA 及 TAHQ 的合計裝入量相對於原料的所有酸酐成分的 100 莫耳份，可為 30 莫耳份～60 莫耳份的範圍內、較佳為 40 莫耳份～50 莫耳份的範圍內、更佳為 40 莫耳份～45 莫耳份的範圍內。

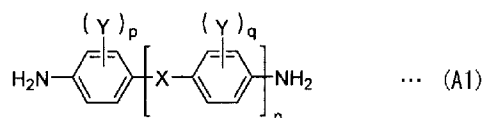
【0043】 作為構成非熱塑性聚醯亞胺層的非熱塑性聚醯亞胺中所含的所述 BPDA 殘基、TAHQ 殘基、PMDA 殘基、NTCDA 殘基以外的四羧酸殘基，例如可列舉由 3,3',4,4'-二苯基砒四羧酸二酐、4,4'-氧基二鄰苯二甲酸酐、2,3',3,4'-聯苯四羧酸二酐、2,2',3,3'-二苯甲酮四羧酸二酐、2,3,3',4'-二苯甲酮四羧酸二酐或 3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐、2,3',3,4'-二苯基醚四羧酸二酐、雙(2,3-二羧基苯基)醚二酐、3,3'',4,4''-對三聯苯四羧酸二酐、2,3,3'',4''-對三聯苯四羧酸二酐或 2,2'',3,3''-對三聯苯四羧酸二酐、2,2-雙(2,3-二羧基苯基)-丙烷二酐或 2,2-雙(3,4-二羧基苯基)-丙烷二酐、雙(2,3-二羧基苯基)甲烷二酐或雙(3,4-二羧基苯基)甲烷二酐、雙(2,3-二羧基苯基)砒二酐或雙(3,4-二羧基苯基)砒二酐、1,1-雙(2,3-二羧基苯基)乙烷二酐或 1,1-雙(3,4-二羧基苯基)乙烷二酐、1,2,7,8-菲-四羧酸二酐、1,2,6,7-菲-四羧酸二酐或 1,2,9,10-菲-四羧酸二酐、2,3,6,7-蒽四羧酸二酐、2,2-雙(3,4-二羧基苯基)四氟丙烷二酐、2,3,5,6-環己烷二酐、1,2,5,6-萘四羧酸二酐、1,4,5,8-萘四羧酸二酐、4,8-二甲基

-1,2,3,5,6,7-六氯萘-1,2,5,6-四羧酸二酐、2,6-二氯萘-1,4,5,8-四羧酸二酐或 2,7-二氯萘-1,4,5,8-四羧酸二酐、2,3,6,7-（或 1,4,5,8-）四氯萘-1,4,5,8-（或 2,3,6,7-）四羧酸二酐、2,3,8,9-芘-四羧酸二酐、3,4,9,10-芘-四羧酸二酐、4,5,10,11-芘-四羧酸二酐或 5,6,11,12-芘-四羧酸二酐、環戊烷-1,2,3,4-四羧酸二酐、吡嗪-2,3,5,6-四羧酸二酐、吡咯啉-2,3,4,5-四羧酸二酐、噻吩-2,3,4,5-四羧酸二酐、4,4'-雙(2,3-二羧基苯氧基)二苯基甲烷二酐、乙二醇雙偏苯三酸酐等芳香族四羧酸二酐所衍生的四羧酸殘基。

**【0044】**（二胺殘基）

第 1 實施形態、第 2 實施形態或第 3 實施形態中，作為構成非熱塑性聚醯亞胺層的非熱塑性聚醯亞胺中所含的二胺殘基，較佳為由通式（A1）所表示的二胺化合物所衍生的二胺殘基。

**【0045】** [化 7]



**【0046】** 式（A1）中，連結基 X 表示單鍵或-COO-，Y 獨立地表示氫、碳數 1~3 的一價烴基或烷氧基，n 表示 0~2 的整數，p 及 q 獨立地表示 0~4 的整數。此處，所謂「獨立地」表示所述式（A1）

中多個連結基 X、多個取代基 Y、進而整數 p、q 可相同亦可不同。再者，所述式 (A1) 中，末端的兩個胺基中的氫原子可經取代，例如亦可為 -NR<sub>3</sub>R<sub>4</sub> (此處，R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub> 獨立地表示烷基等任意的取代基)。

**【0047】** 通式 (A1) 所表示的二胺化合物 (以下，有時表述為「二胺 (A1)」) 是具有兩個苯環的芳香族二胺。二胺 (A1) 具有剛直結構，故具有對聚合物整體賦予有序結構的作用。因此，可獲得透氣性低、低吸濕性的聚醯亞胺，可減少分子鏈內部的水分，故可降低介電正切。此處，作為連結基 X，較佳為單鍵。

**【0048】** 作為二胺 (A1)，例如可列舉：1,4-二胺基苯 (對苯二胺 (p-phenylenediamine, p-PDA))、2,2'-二甲基-4,4'-二胺基聯苯 (2,2'-dimethyl-4,4'-diamino biphenyl, m-TB)、2,2'-正丙基-4,4'-二胺基聯苯 (2,2'-n-propyl-4,4'-diamino biphenyl, m-NPB)、4-胺基苯基-4'-胺基苯甲酸酯 (4-amino phenyl-4'-amino benzoate, APAB) 等。

**【0049】** 構成第 1 實施形態或第 2 實施形態的非熱塑性聚醯亞胺層的非熱塑性聚醯亞胺可相對於二胺殘基的 100 莫耳份而含有較佳為 80 莫耳份以上、更佳為 85 莫耳份以上由二胺 (A1) 所衍生的二胺殘基。以所述範圍內的量來使用二胺 (A1)，藉此利用源自單體的剛直結構而容易對聚合物整體形成有序結構，容易獲得透氣性低、低吸濕性且低介電正切的非熱塑性聚醯亞胺。

**【0050】** 另外，第 1 實施形態或第 2 實施形態中，於相對於非熱



塑性聚醯亞胺中的二胺殘基的 100 莫耳份，由二胺 (A1) 所衍生的二胺殘基為 80 莫耳份以上且 85 莫耳份以下的範圍內的情況下，就為更剛直、面內配向性優異的結構的觀點而言，作為二胺 (A1)，較佳為使用 1,4-二胺基苯。

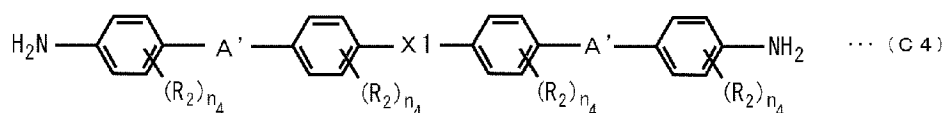
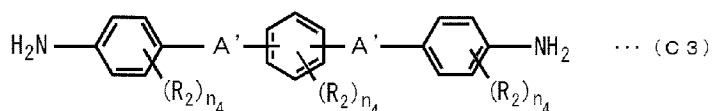
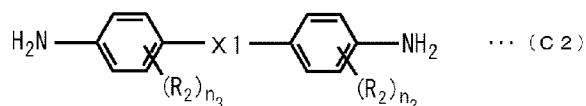
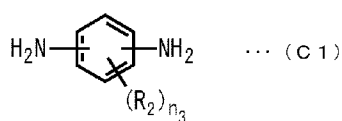
【0051】 第 1 實施形態或第 2 實施形態中，作為構成非熱塑性聚醯亞胺層的非熱塑性聚醯亞胺中所含的其他二胺殘基，例如可列舉由 2,2-雙-[4-(3-胺基苯氧基)苯基]丙烷、雙[4-(3-胺基苯氧基)苯基]砒、雙[4-(3-胺基苯氧基)]聯苯、雙[1-(3-胺基苯氧基)]聯苯、雙[4-(3-胺基苯氧基)苯基]甲烷、雙[4-(3-胺基苯氧基)苯基]醚、雙[4-(3-胺基苯氧基)]二苯甲酮、9,9-雙[4-(3-胺基苯氧基)苯基]蒽、2,2-雙-[4-(4-胺基苯氧基)苯基]六氟丙烷、2,2-雙-[4-(3-胺基苯氧基)苯基]六氟丙烷、3,3'-二甲基-4,4'-二胺基聯苯、4,4'-亞甲基二-鄰甲苯胺、4,4'-亞甲基二-2,6-二甲苯胺、4,4'-亞甲基-2,6-二乙基苯胺、3,3'-二胺基二苯基乙烷、3,3'-二胺基聯苯、3,3'-二甲氧基聯苯胺、3,3''-二胺基-對三聯苯、4,4'-[1,4-伸苯基雙(1-甲基亞乙基)]雙苯胺、4,4'-[1,3-伸苯基雙(1-甲基亞乙基)]雙苯胺、雙(對胺基環己基)甲烷、雙(對-β-胺基-第三丁基苯基)醚、雙(對-β-甲基-δ-胺基戊基)苯、對-雙(2-甲基-4-胺基戊基)苯、對-雙(1,1-二甲基-5-胺基戊基)苯、1,5-二胺基萘、2,6-二胺基萘、2,4-雙(β-胺基-第三丁基)甲苯、2,4-二胺基甲苯、間二甲苯-2,5-二胺、對二甲苯-2,5-二胺、間二甲苯二胺、對二甲苯二胺、2,6-二胺基吡啶、2,5-二胺基吡啶、2,5-二胺基-1,3,4-噁二唑、哌嗪、2'-甲氧基-4,4'-二胺基苯甲醯苯胺、

4,4'-二胺基苯甲醯苯胺、1,3-雙[2-(4-胺基苯基)-2-丙基]苯、6-胺基-2-(4-胺基苯氧基)苯并噁唑等芳香族二胺化合物所衍生的二胺殘基、由二聚酸的兩個末端羧酸基經取代為一級胺基甲基或胺基的二聚酸型二胺等脂肪族二胺化合物所衍生的二胺殘基。

【0052】 另外，於構成第 3 實施形態的非熱塑性聚醯亞胺層的非熱塑性聚醯亞胺中，二胺（A1）如所述條件（c-i）規定般相對於原料的所有二胺成分的 100 莫耳份可為 70 莫耳份以上、例如 70 莫耳份～90 莫耳份的範圍內、較佳為 80 莫耳份～90 莫耳份的範圍內。另一方面，若二胺（A1）的裝入量超過 90 莫耳份，則有時膜的伸長率下降。

【0053】 另外，第 3 實施形態中使用的非熱塑性聚醯亞胺較佳為使用選自由通式（C1）～通式（C4）所表示的芳香族二胺所組成的群組中的至少一種芳香族二胺作為原料的二胺成分。二胺（C1）～二胺（C4）具有體積大的取代基或彎曲性的部位，因此可對聚醯亞胺賦予柔軟性。另外，二胺（C1）～二胺（C4）可提高透氣性，因此具有抑制製造多層膜及金屬張積層板時的發泡的效果。就所述觀點而言，較佳為相對於原料的所有二胺成分的 100 莫耳份而於 2 莫耳份～15 莫耳份的範圍內使用選自二胺（C1）～二胺（C4）中的一種以上的芳香族二胺。若二胺（C1）～二胺（C4）的裝入量未滿 2 莫耳份，則有時於製造多層膜及金屬張積層板的情況下會發生發泡。另外，若二胺（C1）～二胺（C4）的裝入量超過 15 莫耳份，則分子的配向性下降，低 CTE 化變得困難。

## 【0054】 [化 8]



【0055】 所述式 (C1) ~ 式 (C4) 中， $\text{R}_2$  獨立地表示碳數 1~6 的一價烴基、烷氧基或烷硫基，連結基  $\text{A}'$  獨立地表示選自  $-\text{O}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-$  或  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$  中的二價基，較佳為表示選自  $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2-$  或  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$  中的二價基，連結基  $\text{X1}$  獨立地表示  $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{C}_4\text{H}_8-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{C}_5\text{H}_{10}-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$  或  $-\text{SO}_2-$ ， $n_3$  獨立地表示 1~4 的整數， $n_4$  獨立地表示 0~4 的整數，但於式 (C3) 中，連結基  $\text{A}'$  不含  $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$  或  $-\text{SO}_2-$  的情況下， $n_4$  的任一者為 1 以上。其中，於  $n_3=0$  的情況下，式 (C1) 中的兩個胺基並非對位。此處，所謂「獨立地」表示於所述式 (C1) ~ 式 (C4) 內的一個式或兩個以上式中多個連結基  $\text{A}'$ 、多個連結基

X1、多個取代基  $R_2$  或多個  $n_3$ 、 $n_4$  可相同亦可不同。再者，所述式 (C1) ~ 式 (C4) 中，末端的兩個胺基中的氫原子可經取代，例如亦可為  $-NR_3R_4$  (此處， $R_3$ 、 $R_4$  獨立地表示烷基等任意的取代基)。

【0056】 作為通式 (C1) 所表示的芳香族二胺，例如可列舉 2,6-二胺基-3,5-二乙基甲苯、2,4-二胺基-3,5-二乙基甲苯等。

【0057】 作為通式 (C2) 所表示的芳香族二胺，例如可列舉 2,4-二胺基-3,3'-二乙基-5,5'-二甲基二苯基甲烷、雙(4-胺基-3-乙基-5-甲基苯基)甲烷等。

【0058】 作為通式 (C3) 所表示的芳香族二胺，例如可列舉：1,3-雙[2-(4-胺基苯基)-2-丙基]苯、1,4-雙[2-(4-胺基苯基)-2-丙基]苯、1,4-雙(4-胺基苯氧基)-2,5-二-第三丁基苯等。

【0059】 作為通式 (C4) 所表示的芳香族二胺，例如可列舉 2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙烷等。

【0060】 如上所述，構成第 3 實施形態的聚醯亞胺膜的非熱塑性聚醯亞胺可以相對於二胺殘基的 100 莫耳份而於 70 莫耳份以上、較佳為 70 莫耳份 ~ 90 莫耳份的範圍內含有由二胺 (A1) 所衍生的殘基，且於 2 莫耳份 ~ 15 莫耳份的範圍內含有由二胺 (C1) ~ 二胺 (C4) 所衍生的殘基的方式進行控制。

【0061】 第 3 實施形態中，作為可用作聚醯亞胺的原料的其他二胺，例如可列舉：2,2-雙-[4-(3-胺基苯氧基)苯基]丙烷、2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]六氟丙烷、2,2-雙[4-(2-三氟-4-胺基苯氧基)苯基]六氟丙烷、1,4-雙(4-胺基苯氧基)2,3,6-三甲基-苯、1,4-雙(4-胺基苯

氧基甲基)丙烷、1,3-雙(4-胺基苯氧基)苯、1,4-雙(4-胺基苯氧基)
 苯、1,3-雙(3-胺基苯氧基)苯、1,4-雙(4-胺基苯氧基)甲烷、1,4-雙
 (4-胺基苯氧基)乙烷、1,4-雙(4-胺基苯氧基)丙烷、1,4-雙(4-胺基苯
 氧基)丁烷、1,4-雙(4-胺基苯氧基)戊烷、雙[4-(3-胺基苯氧基)苯基]
 砜、雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]砜、雙[4-(3-胺基苯氧基)]聯苯、雙
 [1-(3-胺基苯氧基)]聯苯、雙[4-(3-胺基苯氧基)苯基]甲烷、1,4-雙(4-
 胺基苯氧基)2-苯基-苯、1,4-雙(2-三氟甲基-4-胺基苯氧基)苯、雙
 [4-(3-胺基苯氧基)苯基]醚、雙[4-(3-胺基苯氧基)]二苯甲酮、9,9-
 雙[4-(3-胺基苯氧基)苯基]蒽、2,2-雙-[4-(3-胺基苯氧基)苯基]六氟
 丙烷、3,3'-二甲基-4,4'-二胺基聯苯、4,4'-亞甲基二-鄰甲苯胺、4,4'-
 亞甲基二-2,6-二甲代苯胺、4,4'-亞甲基-2,6-二乙基苯胺、3,3'-二胺
 基二苯基乙烷、2-三氟甲基-4,4'-二胺基二苯基醚、2,2'-二-三氟甲
 基-4,4'-二胺基二苯基醚、3,3'-二胺基聯苯、3,3'-二甲氧基聯苯胺、
 3,3''-二胺基-對三聯苯、4,4'-[1,4-伸苯基雙(1-甲基亞乙基)]雙苯
 胺、4,4'-[1,3-伸苯基雙(1-甲基亞乙基)]雙苯胺、雙(對胺基環己基)
 甲烷、雙(對-β-胺基-第三丁基苯基)醚、雙(對-β-甲基-δ-胺基戊基)
 苯、對-雙(2-甲基-4-胺基戊基)苯、對-雙(1,1-二甲基-5-胺基戊基)
 苯、1,5-二胺基萘、2,6-二胺基萘、2,4-雙(β-胺基-第三丁基)甲苯、
 2,4-二胺基甲苯、間二甲苯-2,5-二胺、對二甲苯-2,5-二胺、間二甲
 苯二胺、對二甲苯二胺、2,6-二胺基吡啶、2,5-二胺基吡啶、2,5-
 二胺基-1,3,4-噁二唑、哌嗪、2'-甲氧基-4,4'-二胺基苯甲醯苯胺、
 4,4'-二胺基苯甲醯苯胺等芳香族二胺化合物。

【0062】 第 3 實施形態中，藉由分別以所述莫耳比使用作為成為聚醯亞胺的原料的酸酐成分的 BPDA、TAHQ、PMDA 及 NTCDA、作為二胺成分的二胺 (A1) 及二胺 (C1) ~ 二胺 (C4)，可控制由該些原料化合物所衍生的殘基的量，使介電正切及吸濕率的減少、與製造多層膜及金屬張積層板時的發泡抑制併存。

【0063】 關於第 3 實施形態的聚醯亞胺膜，由於低介電常數及低介電正切與低吸濕性併存，因此例如作為成為 FPC 的原料的銅張積層板的絕緣樹脂層中的基質樹脂而較佳。另外，作為成為聚醯亞胺的原料的單體，由於使用芳香族四羧酸酐與芳香族二胺，因此不易產生加熱所引起的尺寸變化的問題，且具有阻燃性，而無需調配阻燃劑。因此，藉由利用第 3 實施形態的聚醯亞胺膜及使用其的銅張積層板，可實現 FPC 等電路基板的可靠性與良率的提高。

【0064】 第 1 實施形態、第 2 實施形態或第 3 實施形態的非熱塑性聚醯亞胺中，藉由選定所述四羧酸殘基及二胺殘基的種類、或者應用兩種以上的四羧酸殘基或二胺殘基時各自的莫耳比，可控制熱膨脹係數、儲存彈性係數、拉伸彈性係數等。另外，非熱塑性聚醯亞胺中，於具有多個聚醯亞胺的結構單元的情況下，可以嵌段的形式存在，亦可無規存在，但就抑制面內延遲 (RO) 的偏差的觀點而言，較佳為無規存在。

【0065】 再者，第 1 實施形態或第 2 實施形態中，藉由將非熱塑性聚醯亞胺中所含的四羧酸殘基及二胺殘基均設為芳香族基，可

提高聚醯亞胺膜於高溫環境下的尺寸精度，且減少面內延遲（RO）的變化量，因此較佳。

【0066】 第 1 實施形態或第 2 實施形態中，非熱塑性聚醯亞胺的醯亞胺基濃度較佳為 33 重量%以下。此處，「醯亞胺基濃度」表示聚醯亞胺中的醯亞胺基部（ $-(CO)_2-N-$ ）的分子量除以聚醯亞胺的結構整體的分子量而得的值。若醯亞胺基濃度超過 33 重量%，則樹脂自身的分子量減小，且因極性基的增加而低吸濕性亦變差。第 1 實施形態或第 2 實施形態中，藉由選擇所述酸酐與二胺化合物的組合而控制非熱塑性聚醯亞胺中的分子的配向性，藉此抑制伴隨醯亞胺基濃度下降的 CTE 的增加，確保低吸濕性。

【0067】 第 1 實施形態、第 2 實施形態或第 3 實施形態中，非熱塑性聚醯亞胺的重量平均分子量例如較佳為 10,000~400,000 的範圍內，更佳為 50,000~350,000 的範圍內。若重量平均分子量未滿 10,000，則出現膜的強度下降而容易變脆的傾向。另一方面，若重量平均分子量超過 400,000，則出現黏度過度增加且塗敷作業時容易發生膜厚度不均、條紋等不良情況的傾向。

【0068】 < 熱塑性聚醯亞胺 >

第 1 實施形態或第 2 實施形態的聚醯亞胺膜中，構成熱塑性聚醯亞胺層的熱塑性聚醯亞胺為包含四羧酸殘基及二胺殘基者，較佳為包含由芳香族四羧酸二酐所衍生的芳香族四羧酸殘基及芳香族二胺所衍生的芳香族二胺殘基。

【0069】 （四羧酸殘基）

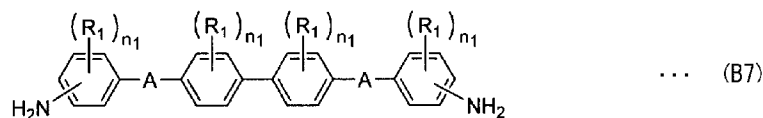
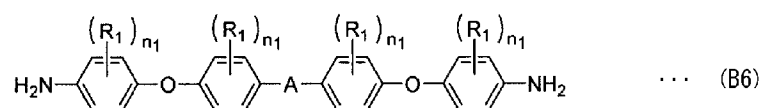
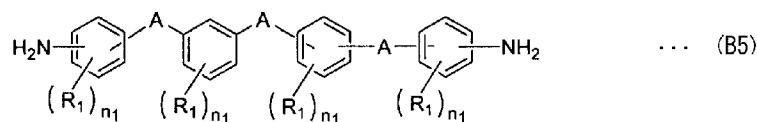
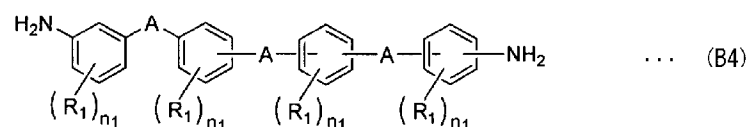
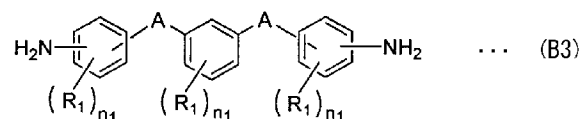
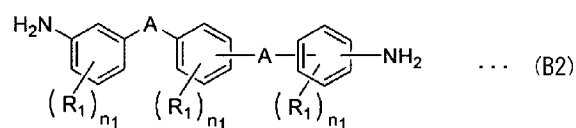
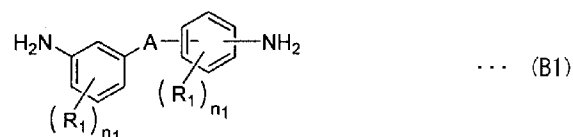
作為構成熱塑性聚醯亞胺層的熱塑性聚醯亞胺中使用的四羧酸殘基，可使用與所述作為構成非熱塑性聚醯亞胺層的非熱塑性聚醯亞胺中的四羧酸殘基而例示者相同者。

**【0070】**（二胺殘基）

作為構成熱塑性聚醯亞胺層的熱塑性聚醯亞胺中所含的二胺殘基，較佳為由通式（B1）～通式（B7）所表示的二胺化合物所衍生的二胺殘基。

**【0071】** [化 9]





【0072】 式 (B1) ~ 式 (B7) 中， $R_1$  獨立地表示碳數 1~6 的一價烴基或烷氧基，連結基 A 獨立地表示選自 -O-、-S-、-CO-、-SO-、-SO<sub>2</sub>-、-COO-、-CH<sub>2</sub>-、-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-NH- 或 -CONH- 中的二價基， $n_1$  獨立地表示 0~4 的整數。其中，自式 (B3) 中去除與式 (B2) 重複者，自式 (B5) 中去除與式 (B4) 重複者。此處，所謂「獨立地」表示所述式 (B1) ~ 式 (B7) 內的一個式或兩個以上式中多個連結基 A、多個  $R_1$  或多個  $n_1$  可相同亦可不同。再者，所述式

(B1) ~ 式 (B7) 中，末端的兩個胺基中的氫原子可經取代，例如亦可為  $-NR_3R_4$  (此處， $R_3$ 、 $R_4$  獨立地表示烷基等任意的取代基)。

**【0073】** 式 (B1) 所表示的二胺 (以下，有時表述為「二胺 (B1)」) 是具有兩個苯環的芳香族二胺。認為所述二胺 (B1) 藉由直接鍵結於至少一個苯環上的胺基與二價連結基 A 處於間位，聚醯亞胺分子鏈所具有的自由度增加且具有高彎曲性，有助於聚醯亞胺分子鏈的柔軟性的提高。因此，藉由使用二胺 (B1)，聚醯亞胺的熱塑性提高。此處，作為連結基 A，較佳為  $-O-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-S-$ 。

**【0074】** 作為二胺 (B1)，例如可列舉：3,3'-二胺基二苯基甲烷、3,3'-二胺基二苯基丙烷、3,3'-二胺基二苯基硫醚、3,3'-二胺基二苯基砜、3,3'-二胺基二苯基醚、3,4'-二胺基二苯基醚、3,4'-二胺基二苯基甲烷、3,4'-二胺基二苯基丙烷、3,4'-二胺基二苯基硫醚、3,3'-二胺基二苯甲酮、(3,3'-雙胺基)二苯基胺等。

**【0075】** 式 (B2) 所表示的二胺 (以下，有時表述為「二胺 (B2)」) 是具有三個苯環的芳香族二胺。認為所述二胺 (B2) 藉由直接鍵結於至少一個苯環上的胺基與二價連結基 A 處於間位，聚醯亞胺分子鏈所具有的自由度增加且具有高彎曲性，有助於聚醯亞胺分子鏈的柔軟性的提高。因此，藉由使用二胺 (B2)，聚醯亞胺的熱塑性提高。此處，作為連結基 A，較佳為  $-O-$ 。

**【0076】** 作為二胺 (B2)，例如可列舉：1,4-雙(3-胺基苯氧基)苯、3-[4-(4-胺基苯氧基)苯氧基]苯胺、3-[3-(4-胺基苯氧基)苯氧基]苯

胺等。

【0077】 式(B3)所表示的二胺(以下,有時表述為「二胺(B3)」)是具有三個苯環的芳香族二胺。認為所述二胺(B3)藉由直接鍵結於一個苯環上的兩個二價連結基 A 彼此處於間位,聚醯亞胺分子鏈所具有的自由度增加且具有高彎曲性,有助於聚醯亞胺分子鏈的柔軟性的提高。因此,藉由使用二胺(B3),聚醯亞胺的熱塑性提高。此處,作為連結基 A,較佳為-O-。

【0078】 作為二胺(B3),例如可列舉:1,3-雙(4-胺基苯氧基)苯(1,3-Bis(4-aminophenoxy)benzene, TPE-R)、1,3-雙(3-胺基苯氧基)苯(1,3-Bis(3-aminophenoxy)benzene, APB)、4,4'-[2-甲基-(1,3-伸苯基)雙氧基]雙苯胺、4,4'-[4-甲基-(1,3-伸苯基)雙氧基]雙苯胺、4,4'-[5-甲基-(1,3-伸苯基)雙氧基]雙苯胺等。

【0079】 式(B4)所表示的二胺(以下,有時表述為「二胺(B4)」)是具有四個苯環的芳香族二胺。認為所述二胺(B4)藉由直接鍵結於至少一個苯環上的胺基與二價連結基 A 處於間位,而具有高彎曲性,有助於聚醯亞胺分子鏈的柔軟性的提高。因此,藉由使用二胺(B4),聚醯亞胺的熱塑性提高。此處,作為連結基 A,較佳為-O-、-CH<sub>2</sub>-、-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-SO<sub>2</sub>-、-CO-、-CONH-。

【0080】 作為二胺(B4),可列舉:雙[4-(3-胺基苯氧基)苯基]甲烷、雙[4-(3-胺基苯氧基)苯基]丙烷、雙[4-(3-胺基苯氧基)苯基]醚、雙[4-(3-胺基苯氧基)苯基]砜、雙[4-(3-胺基苯氧基)]二苯甲酮、雙[4,4'-(3-胺基苯氧基)]苯甲醯苯胺等。

【0081】 式(B5)所表示的二胺(以下,有時表述為「二胺(B5)」)是具有四個苯環的芳香族二胺。認為所述二胺(B5)藉由直接鍵結於至少一個苯環上的兩個二價連結基 A 彼此處於間位,聚醯亞胺分子鏈所具有的自由度增加且具有高彎曲性,有助於聚醯亞胺分子鏈的柔軟性的提高。因此,藉由使用二胺(B5),聚醯亞胺的熱塑性提高。此處,作為連結基 A,較佳為-O-。

【0082】 作為二胺(B5),可列舉 4-[3-[4-(4-胺基苯氧基)苯氧基]苯氧基]苯胺、4,4'-[氧基雙(3,1-仲苯氧基)]雙苯胺等。

【0083】 式(B6)所表示的二胺(以下,有時表述為「二胺(B6)」)是具有四個苯環的芳香族二胺。認為所述二胺(B6)藉由具有至少兩個醚鍵而具有高彎曲性,有助於聚醯亞胺分子鏈的柔軟性的提高。因此,藉由使用二胺(B6),聚醯亞胺的熱塑性提高。此處,作為連結基 A,較佳為-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-O-、-SO<sub>2</sub>-、-CO-。

【0084】 作為二胺(B6),例如可列舉:2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙烷(2,2-Bis[4-(4-aminophenoxy)phenyl]propane, BAPP)、雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]醚(Bis[4-(4-aminophenoxy)phenyl]ether, BAPE)、雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]磺(Bis[4-(4-aminophenoxy)phenyl]sulfone, BAPS)、雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]酮(Bis[4-(4-aminophenoxy)phenyl]ketone, BAPK)等。

【0085】 式(B7)所表示的二胺(以下,有時表述為「二胺(B7)」)是具有四個苯環的芳香族二胺。所述二胺(B7)於二苯基骨架的

兩側分別具有彎曲性高的二價連結基 A，因此認為有助於聚醯亞胺分子鏈的柔軟性的提高。因此，藉由使用二胺 (B7)，聚醯亞胺的熱塑性提高。此處，作為連結基 A，較佳為-O-。

【0086】 作為二胺 (B7)，例如可列舉雙[4-(3-胺基苯氧基)]聯苯、雙[4-(4-胺基苯氧基)]聯苯等。

【0087】 第 1 實施形態或第 2 實施形態中，構成熱塑性聚醯亞胺層的熱塑性聚醯亞胺相對於二胺殘基的 100 莫耳份，於 70 莫耳份以上、較佳為 70 莫耳份以上且 99 莫耳份以下的範圍內、更佳為 80 莫耳份以上且 95 莫耳份以下的範圍內含有由選自二胺 (B1) ~ 二胺 (B7) 中的至少一種二胺化合物所衍生的二胺殘基。二胺 (B1) ~ 二胺 (B7) 含有具有彎曲性的分子結構，因此藉由以所述範圍內的量來使用選自該些化合物中的至少一種二胺化合物，可提高聚醯亞胺分子鏈的柔軟性，且賦予熱塑性。若二胺 (B1) ~ 二胺 (B7) 的合計量相對於所有二胺成分的 100 莫耳份而未滿 70 莫耳份，則聚醯亞胺樹脂的柔軟性不足而無法獲得充分的熱塑性。

【0088】 另外，作為構成熱塑性聚醯亞胺層的熱塑性聚醯亞胺中所含的二胺殘基，亦較佳為由通式 (A1) 表示的二胺化合物所衍生的二胺殘基。關於式 (A1) 表示的二胺化合物[二胺 (A1)]，如非熱塑性聚醯亞胺的說明中所述般。二胺 (A1) 具有剛直結構，且具有對聚合物整體賦予有序結構的作用，因此可藉由抑制分子的運動而使介電正切或吸濕性下降。進而，藉由用作熱塑性

聚醯亞胺的原料，可獲得透氣性低、長期耐熱接著性優異的聚醯亞胺。

**【0089】** 第 1 實施形態或第 2 實施形態中，構成熱塑性聚醯亞胺層的熱塑性聚醯亞胺可於較佳為 1 莫耳份以上且 30 莫耳份以下的範圍內、更佳為 5 莫耳份以上且 20 莫耳份以下的範圍內含有由二胺（A1）所衍生的二胺殘基。藉由以所述範圍內的量來使用二胺（A1），利用源自單體的剛直結構而聚合物整體形成有序結構，因此可獲得為熱塑性且透氣性及吸濕性低、長期耐熱接著性優異的聚醯亞胺。

**【0090】** 構成熱塑性聚醯亞胺層的熱塑性聚醯亞胺可於不損及發明的效果的範圍內包含由二胺（A1）、二胺（B1）～二胺（B7）以外的二胺化合物所衍生的二胺殘基。

**【0091】** 熱塑性聚醯亞胺中，藉由選定所述四羧酸殘基及二胺殘基的種類、或者應用兩種以上的四羧酸殘基或二胺殘基時各自的莫耳比，可控制熱膨脹係數、拉伸彈性係數、玻璃轉移溫度等。另外，熱塑性聚醯亞胺中，於具有多個聚醯亞胺的結構單元的情況下，可以嵌段的形式存在，亦可無規存在，但較佳為無規存在。

**【0092】** 再者，第 1 實施形態或第 2 實施形態中，藉由將熱塑性聚醯亞胺中所含的四羧酸殘基及二胺殘基均設為芳香族基，可提高聚醯亞胺膜於高溫環境下的尺寸精度，且抑制面內延遲（RO）的變化量。

**【0093】** 熱塑性聚醯亞胺的醯亞胺基濃度較佳為 33 重量%以

下。此處，「醯亞胺基濃度」表示聚醯亞胺中的醯亞胺基部（ $-(\text{CO})_2\text{-N-}$ ）的分子量除以聚醯亞胺的結構整體的分子量而得的值。若醯亞胺基濃度超過 33 重量%，則樹脂自身的分子量減小，且因極性基的增加而低吸濕性亦變差。第 1 實施形態或第 2 實施形態中，藉由選擇所述二胺化合物的組合而控制熱塑性聚醯亞胺中的分子的配向性，藉此抑制伴隨醯亞胺基濃度下降的 CTE 的增加，確保低吸濕性。

**【0094】** 熱塑性聚醯亞胺的重量平均分子量例如較佳為 10,000 ~ 400,000 的範圍內，更佳為 50,000 ~ 350,000 的範圍內。若重量平均分子量未滿 10,000，則出現膜的強度下降而容易變脆的傾向。另一方面，若重量平均分子量超過 400,000，則出現黏度過度增加且塗敷作業時容易發生膜厚度不均、條紋等不良情況的傾向。

**【0095】** 第 1 實施形態或第 2 實施形態的聚醯亞胺膜中，構成熱塑性聚醯亞胺層的熱塑性聚醯亞胺可使與銅箔的密接性提高。所述熱塑性聚醯亞胺的玻璃轉移溫度為 200°C 以上且 350°C 以下的範圍內，較佳為 200°C 以上且 320°C 以下的範圍內。

**【0096】** 構成熱塑性聚醯亞胺層的熱塑性聚醯亞胺例如成為電路基板的絕緣樹脂中的接著層，因此為了抑制銅的擴散，最佳為完全經醯亞胺化的結構。其中，聚醯亞胺的一部分亦可成為醯胺酸。所述醯亞胺化率是使用傅立葉轉換紅外分光光度計（市售品：日本分光製造的 FT/IR620），並利用一次反射衰減全反射（Attenuated Total Reflectance，ATR）法測定聚醯亞胺薄膜的紅外

線吸收光譜，藉此以  $1015\text{ cm}^{-1}$  附近的苯環吸收體為基準，根據源自  $1780\text{ cm}^{-1}$  的醯亞胺基的  $\text{C}=\text{O}$  伸縮的吸光度而算出。

**【0097】** < 聚醯亞胺膜的形態 >

第 1 實施形態、第 2 實施形態或第 3 實施形態的聚醯亞胺膜只要為滿足所述條件者，則並無特別限定，可為包含絕緣樹脂的膜（片），亦可為積層於銅箔、玻璃板、聚醯亞胺系膜、聚醯胺系膜、聚酯系膜等的樹脂片等的基材上的狀態下的絕緣樹脂的膜。

**【0098】** < 厚度 >

第 1 實施形態、第 2 實施形態或第 3 實施形態的聚醯亞胺膜的厚度可根據所使用的目的而設定為規定範圍內的厚度。聚醯亞胺膜的厚度例如較佳為  $8\ \mu\text{m} \sim 50\ \mu\text{m}$  的範圍內，更佳為  $11\ \mu\text{m} \sim 26\ \mu\text{m}$  的範圍內。若聚醯亞胺膜的厚度小於所述下限值，則有時會產生無法確保電絕緣性、或者因處理（handling）性的下降而於製造步驟中操作變得困難等問題。另一方面，若聚醯亞胺膜的厚度超過所述上限值，則例如需要對用以控制面內延遲（RO）的製造條件進行高精度控制，而產生生產性下降等不良狀況。

**【0099】** 另外，第 1 實施形態或第 2 實施形態的聚醯亞胺膜中，非熱塑性聚醯亞胺層與熱塑性聚醯亞胺層的厚度比（非熱塑性聚醯亞胺層/熱塑性聚醯亞胺層）可為  $1.5 \sim 6.0$  的範圍內。若所述比的值小於  $1.5$ ，則非熱塑性聚醯亞胺層相對於聚醯亞胺膜整體變薄，因此面內延遲（RO）的偏差容易變大，若超過  $6.0$ ，則熱塑性聚醯亞胺層變薄，因此聚醯亞胺膜與銅箔的接著可靠性容易下



降。所述面內延遲（RO）的控制與構成聚醯亞胺膜的各聚醯亞胺層的樹脂構成及其厚度相關。關於作為賦予接著性即高熱膨脹性或軟化的樹脂構成的熱塑性聚醯亞胺層，其厚度越大，越會對聚醯亞胺膜的 RO 的值造成顯著影響，因此使非熱塑性聚醯亞胺層的厚度的比率增大，且減小熱塑性聚醯亞胺層的厚度的比率，並減小聚醯亞胺膜的 RO 的值與其偏差。

#### 【0100】 <膜寬>

第 2 實施形態中，就更顯著地顯現出聚醯亞胺膜的尺寸精度的改善效果的觀點而言，聚醯亞胺膜較佳為膜寬為 490 mm 以上且 1100 mm 以下的範圍內、長條狀的長度為 20 m 以上者。於連續製造第 2 實施形態的聚醯亞胺膜的情況下，寬度方向（以下，亦稱為 TD 方向）越廣的膜，發明的效果越變得特別顯著。再者，於連續製造第 2 實施形態的聚醯亞胺膜的情況下，將長條的聚醯亞胺膜的長邊方向稱為 MD 方向。

#### 【0101】 <面內延遲（RO）>

關於第 2 實施形態的聚醯亞胺膜，面內延遲(RO)的值為 5 nm 以上且 50 nm 以下的範圍內，較佳為 5 nm 以上且 20 nm 以下的範圍內，更佳為 5 nm 以上且 15 nm 以下的範圍內。另外，TD 方向的 RO 的偏差 ( $\Delta RO$ ) 為 10 nm 以下，較佳為 5 nm 以下，更佳為 3 nm 以下，由於控制為所述範圍內，因此尤其即便為厚度 25  $\mu\text{m}$  以上的膜，尺寸精度亦高。

#### 【0102】 第 2 實施形態的聚醯亞胺膜於溫度 320°C 的環境下、壓

力 340 MPa/m<sup>2</sup>、保持時間 15 分鐘的加壓前後的面內延遲 (RO) 的變化量為 20 nm 以下，較佳為 10 nm 以下，更佳為 5 nm 以下。第 2 實施形態的聚醯亞胺膜即便為超過構成熱塑性聚醯亞胺層的聚醯亞胺的玻璃轉移溫度的溫度，RO 的變化量亦被控制為所述上限值以下，例如於藉由熱層壓將第 2 實施形態的聚醯亞胺膜與銅箔貼合的步驟的前後，RO 亦不易發生變化，因此成為尺寸穩定性優異的聚醯亞胺膜。

#### 【0103】 < 熱膨脹係數 >

第 1 實施形態或第 2 實施形態的聚醯亞胺膜例如於作為電路基板的絕緣層而應用的情況下，為了防止翹曲的發生或尺寸穩定性的下降，如所述條件 (a-iii) 或條件 (b-i) 規定般，重要的是膜整體的熱膨脹係數 (CTE) 為 10 ppm/K 以上且 30 ppm/K 以下的範圍內，較佳為 10 ppm/K 以上且 25 ppm/K 以下的範圍內，更佳為 10 ppm/K ~ 20 ppm/K 的範圍內。若 CTE 未滿 10 ppm/K、或者超過 30 ppm/K，則會發生翹曲，或者尺寸穩定性下降。另外，關於第 3 實施形態的聚醯亞胺膜的熱膨脹係數 (CTE)，亦與第 1 實施形態或第 2 實施形態相同。

#### 【0104】 < 介電正切 >

第 1 實施形態、第 2 實施形態或第 3 實施形態的聚醯亞胺膜例如如所述條件 (a-iv) 或條件 (c-iii) 規定般，例如於作為電路基板的絕緣層而應用的情況下，為了確保阻抗匹配性，作為絕緣層整體，於藉由分離介電質共振器 (分離介質諧振器 (split post

dielectric resonator, SPDR)) 進行測定時的 10 GHz 下的介電正切 (Tan $\delta$ ) 可為 0.004 以下、更佳為 0.001 以上且 0.004 以下的範圍內、進而佳為 0.002 以上且 0.003 以下的範圍內。為了改善電路基板的介電特性，尤其重要的是控制絕緣層的介電正切，藉由將介電正切設為所述範圍內，而增大使傳輸損失下降的效果。因此，於將聚醯亞胺膜例如作為高頻電路基板的絕緣層而應用的情況下，可效率良好地減少傳輸損失。若絕緣層的 10 GHz 下的介電正切超過 0.004，則於用於 FPC 等電路基板中時，於高頻信號的傳輸路徑上容易產生電信號的損失等不良情況。絕緣層的 10 GHz 下的介電正切的下限值並無特別限制，但考慮到將聚醯亞胺作為電路基板的絕緣層而應用時的物性控制。

#### 【0105】 <介電常數>

第 1 實施形態、第 2 實施形態或第 3 實施形態的聚醯亞胺膜例如於作為電路基板的絕緣層而應用的情況下，為了確保阻抗匹配性，作為絕緣層整體，較佳為 10 GHz 下的介電常數為 4.0 以下。若絕緣層的 10 GHz 下的介電常數超過 4.0，則於用於 FPC 等電路基板中時，會導致絕緣層的介電損失的惡化，於高頻信號的傳輸路徑上容易產生電信號的損失等不良情況。

#### 【0106】 <吸濕率>

關於第 1 實施形態或第 2 實施形態的聚醯亞胺膜，為了減少於用於 FPC 等電路基板時的濕度所帶來的影響，較佳為於 23°C、50%RH 下的吸濕率為 0.7 重量%以下。若聚醯亞胺膜的吸濕率超

過 0.7 重量%，則於用於 FPC 等電路基板中時，容易受到濕度的影響，容易產生高頻信號的傳輸速度的變動等不良情況。即，若聚醯亞胺膜的吸濕率超出所述範圍，則容易吸收介電常數及介電正切高的水，因此導致介電常數及介電正切的上升，容易於高頻信號的傳輸路徑上產生電信號的損失等不良情況。

【0107】 另外，考慮對聚醯亞胺膜的尺寸穩定性或介電特性的影響，第 3 實施形態的聚醯亞胺膜較佳為於 23℃、50%RH 下進行 24 小時調濕時的吸濕率為 0.65 重量%以下。若吸濕率超過 0.65 重量%，則有時會使聚醯亞胺膜的尺寸穩定性或介電特性惡化。關於吸濕率為 0.65 重量%以下這一情況，認為聚醯亞胺中的極性基濃度低，且容易形成高分子鏈的有序結構，因此對於尺寸穩定性或介電特性的改善而言較佳。其中，若吸濕率變低，則存在伴隨著高分子鏈的有序結構的形成而霧度（HAZE）值變高的傾向，因此較佳為亦考慮後述的霧度值。

【0108】 < 拉伸彈性係數 >

另外，第 2 實施形態的聚醯亞胺膜的拉伸彈性係數較佳為 3.0 GPa~10.0 GPa 的範圍內，可為 4.5 GPa~8.0 GPa 的範圍內。若聚醯亞胺膜的拉伸彈性係數小於 3.0 GPa，則有時由於聚醯亞胺自身的強度下降而於將銅張積層板加工為電路基板時產生膜的破裂等處理上的問題。反之，若聚醯亞胺膜的拉伸彈性係數超過 10.0 GPa，則相對於銅張積層板的彎折的剛性上升，結果於將銅張積層板彎折時施加至銅配線的彎曲應力上升，且耐彎折性下降。藉由

將聚醯亞胺膜的拉伸彈性係數設為所述範圍內，而確保聚醯亞胺膜的強度與柔軟性。

**【0109】** <玻璃轉移溫度>

第 3 實施形態的聚醯亞胺膜如所述條件 (c-ii) 規定般玻璃轉移溫度為 300°C 以上。若玻璃轉移溫度未滿 300°C，則於製造使用了第 3 實施形態的聚醯亞胺膜的覆銅板 (copper-clad plate, CCL) 或 FPC 時，容易產生膜的膨脹或自配線的剝離等問題。另一方面，藉由將玻璃轉移溫度設為 300°C 以上，聚醯亞胺膜的焊料耐熱性或尺寸穩定性提高。

**【0110】** <霧度值>

另外，第 3 實施形態的聚醯亞胺膜較佳為於加工為如下的厚度為 25  $\mu\text{m}$  的聚醯亞胺膜時，基於日本工業標準 (Japanese Industrial Standards, JIS) K 7136 的霧度 (HAZE) 值為 62%~75% 的範圍內，所述聚醯亞胺膜是藉由蝕刻去除將作為聚醯亞胺的前驅物的聚醯胺酸的溶液塗敷於十點平均粗糙度 (Rz) 為 0.6  $\mu\text{m}$  的銅箔上並進行醯亞胺化而形成的積層板的所述銅箔而獲得。若霧度值超過 75%，則經由第 3 實施形態的聚醯亞胺膜的視認性變低。因此，於對使用聚醯亞胺膜而獲得的銅張積層板 (CCL) 的光微影步驟、或者使用該 CCL 的 FPC (撓性印刷基板) 安裝的過程中，有設置於 CCL 上的對準標記的視認性下降，且與對準標記的位置對準變得困難，實用性下降的情況。另一方面，若霧度值低於 62%，則視認性變高，未推進聚醯亞胺高分子鏈的有序結構的形

成，因此有吸濕特性或介電特性受損之虞。第 3 實施形態中，為了使有序結構的形成所帶來的低介電正切化及低吸濕率化、與視認性的維持併存，將霧度值的較佳值設為 62%~75%的範圍內。

#### 【0111】 <膜伸長率>

第 3 實施形態的聚醯亞胺膜較佳為膜伸長率為 30%以上。於將第 3 實施形態的聚醯亞胺膜例如用作 FPC 的絕緣層時，需要彎折收納於移動設備等框體內的小空間內。所述使用形態中，若膜伸長率低，則成為配線的斷線的原因。因此，關於第 3 實施形態的聚醯亞胺膜，將較佳的膜伸長率設為 30%以上。

#### 【0112】 <填料>

第 1 實施形態、第 2 實施形態或第 3 實施形態的聚醯亞胺膜亦可視需要於非熱塑性聚醯亞胺層或熱塑性聚醯亞胺層中含有無機填料。具體而言，例如可列舉：二氧化矽、氧化鋁、氧化鎂、氧化鈹、氮化硼、氮化鋁、氮化矽、氟化鋁、氟化鈣等。該些可使用一種或者混合使用兩種以上。

#### 【0113】 [製造方法]

作為第 1 實施形態、第 2 實施形態或第 3 實施形態的聚醯亞胺膜的製造方法的態樣，例如有[1]於在支持基材上塗佈聚醯胺酸溶液並乾燥後，進行醯亞胺化而製造聚醯亞胺膜的方法；[2]於在支持基材上塗佈聚醯胺酸溶液並乾燥後，自支持基材剝離聚醯胺酸的凝膠膜，進行醯亞胺化而製造聚醯亞胺膜的方法。另外，第 1 實施形態或第 2 實施形態的聚醯亞胺膜為包含多層聚醯亞胺層的

聚醯亞胺膜，因此作為其製造方法的態樣，例如可列舉[3]重複進行多次在支持基材上塗佈聚醯胺酸溶液並乾燥的操作，然後進行醯亞胺化的方法（以下，流延法）；[4]於藉由多層擠壓，同時將聚醯胺酸積層為多層的狀態下進行塗佈並乾燥，然後進行醯亞胺化的方法（以下，多層擠壓法）等。關於將第 3 實施形態的聚醯亞胺膜作為包含多層聚醯亞胺層的多層聚醯亞胺膜中的一層而應用的情況，亦相同。作為將聚醯亞胺溶液（或聚醯胺酸溶液）塗佈於基材上的方法，並無特別限制，例如可利用缺角輪、模具、刮刀、模唇等塗佈機進行塗佈。於形成多層聚醯亞胺層時，較佳為重複進行將聚醯亞胺溶液（或聚醯胺酸溶液）塗佈於基材上並乾燥的操作。

**【0114】** 所述[1]的方法例如可包括下述步驟 1a～步驟 1c：

（1a）於支持基材上塗佈聚醯胺酸溶液並乾燥的步驟；

（1b）藉由於支持基材上對聚醯胺酸進行熱處理並進行醯亞胺化而形成聚醯亞胺層的步驟；

（1c）藉由將支持基材與聚醯亞胺層分離而獲得聚醯亞胺膜的步驟。

**【0115】** 所述[2]的方法例如可包括下述步驟 2a～步驟 2c：

（2a）於支持基材上塗佈聚醯胺酸溶液並乾燥的步驟；

（2b）將支持基材與聚醯胺酸的凝膠膜分離的步驟；

（2c）藉由對聚醯胺酸的凝膠膜進行熱處理並進行醯亞胺化而獲得聚醯亞胺膜的步驟。

【0116】 關於所述[3]的方法，除了於所述[1]的方法或[2]的方法中重複進行多次步驟 1a 或步驟 2a 而於支持基材上形成聚醯胺酸的積層結構體以外，可與所述[1]的方法或[2]的方法同樣地實施。

【0117】 關於所述[4]的方法，除了於所述[1]的方法的步驟 1a 或者[2]的方法的步驟 2a 中藉由多層擠壓並同時塗佈聚醯胺酸的積層結構體且進行乾燥以外，可與所述[1]的方法或[2]的方法同樣地實施。

【0118】 第 1 實施形態、第 2 實施形態或第 3 實施形態中製造的聚醯亞胺膜較佳為於支持基材上完成聚醯胺酸的醯亞胺化。由於聚醯胺酸的樹脂層於被固定於支持基材上的狀態下進行醯亞胺化，因此可抑制醯亞胺化過程中的聚醯亞胺層的伸縮變化，維持聚醯亞胺膜的厚度或尺寸精度。另外，於將第 3 實施形態的聚醯亞胺膜作為包含多層聚醯亞胺層的多層聚醯亞胺膜中的一層而應用的情況下，於自例如 120°C 至 360°C 的範圍內的溫度下階段性地進行用以醯亞胺化的熱處理，並且將熱處理時間控制為 5 分鐘以上、較佳為 10 分鐘～20 分鐘的範圍內，藉此可有效地抑制發泡，防止聚醯亞胺層的膨脹等不良狀況。

【0119】 關於在支持基材上完成聚醯胺酸的醯亞胺化的聚醯亞胺膜，藉由自支持基材分離聚醯亞胺膜時所施加的對聚醯亞胺膜的張力、或者例如於使用了刀刃等的剝離時發生的對聚醯亞胺膜的應力等，聚醯亞胺膜延伸，容易產生聚醯亞胺膜的面內延遲(RO)的偏差。尤其，關於第 2 實施形態的聚醯亞胺膜，構成非熱塑性



聚醯亞胺層及熱塑性聚醯亞胺層的聚醯亞胺中的任一者均容易形成有序結構，因此藉由使剝離所需要的應力分散於聚醯亞胺膜的各層，可控制 RO。

【0120】 另外，即便為如下方法亦可控制面內延遲（RO），所述方法是將支持基材上的聚醯胺酸的凝膠膜分離，與單軸延伸或雙軸延伸同時或連續地對聚醯胺酸的凝膠膜進行醯亞胺化。此時，為了更高精度地控制 RO，較佳為適當調整延伸操作及醯亞胺化時的升溫速度、醯亞胺化的完成溫度、負荷等條件。

#### 【0121】 [銅張積層板]

第 1 實施形態、第 2 實施形態或第 3 實施形態的銅張積層板具備絕緣層，且於所述絕緣層的至少一個面上具備銅箔，絕緣層的一部分或全部只要使用第 1 實施形態、第 2 實施形態或第 3 實施形態的聚醯亞胺膜而形成即可。另外，為了提高絕緣層與銅箔的接著性，絕緣層中的與銅箔相接的層較佳為熱塑性聚醯亞胺層。因此，關於第 3 實施形態的聚醯亞胺膜，較佳為於與熱塑性聚醯亞胺層積層的狀態下用作銅張積層板。銅箔設置於絕緣層的單面或兩面上。即，第 1 實施形態、第 2 實施形態或第 3 實施形態的銅張積層板可為單面銅張積層板（單面 CCL），亦可為兩面銅張積層板（兩面 CCL）。於單面 CCL 的情況下，將積層於絕緣層的單面上的銅箔設為本發明的「第 1 銅箔層」。於兩面 CCL 的情況下，將積層於絕緣層的單面上的銅箔設為本發明的「第 1 銅箔層」，於絕緣層中，將積層於與積層有第 1 銅箔的面為相反側的面

上的銅箔設為本發明的「第 2 銅箔層」。關於第 1 實施形態、第 2 實施形態或第 3 實施形態的銅張積層板，對銅箔進行蝕刻等並進行配線電路加工而形成銅配線，從而用作 FPC。

【0122】 銅張積層板例如可藉由如下方式製備：準備包含第 1 實施形態、第 2 實施形態或第 3 實施形態的聚醯亞胺膜而構成的樹脂膜，對其濺鍍金屬而形成種晶層後，例如藉由鍍銅而形成銅箔層。

【0123】 另外，銅張積層板亦可藉由如下方式製備：準備包含第 1 實施形態、第 2 實施形態或第 3 實施形態的聚醯亞胺膜而構成的樹脂膜，對其利用熱壓接等方法層壓銅箔。

【0124】 進而，銅張積層板亦可藉由如下方式製備：將含有作為聚醯亞胺的前驅物的聚醯胺酸的塗佈液流延至銅箔上，進行乾燥而製成塗佈膜後，進行熱處理並進行醯亞胺化，而形成聚醯亞胺層。

【0125】 <第 1 銅箔層>

第 1 實施形態、第 2 實施形態或第 3 實施形態的銅張積層板中，第 1 銅箔層中使用的銅箔（以下，有時記述為「第 1 銅箔」）並無特別限定，例如可為壓延銅箔亦可為電解銅箔。作為第 1 銅箔，可使用市售的銅箔。

【0126】 第 1 實施形態、第 2 實施形態或第 3 實施形態中，第 1 銅箔的厚度較佳為 18  $\mu\text{m}$  以下，更佳為 6  $\mu\text{m}$ ~13  $\mu\text{m}$  的範圍內，進而佳為 6  $\mu\text{m}$ ~12  $\mu\text{m}$  的範圍內。藉由將第 1 銅箔的厚度設為 18

$\mu\text{m}$  以下、較佳為  $13\ \mu\text{m}$  以下、進而佳為  $12\ \mu\text{m}$  以下，可提高銅張積層板（或 FPC）的彎折性。另外，就生產穩定性及處理性的觀點而言，第 1 銅箔的厚度的下限值較佳為設為  $6\ \mu\text{m}$ 。

【0127】 另外，第 1 實施形態、第 2 實施形態或第 3 實施形態中，第 1 銅箔的拉伸彈性係數例如較佳為  $10\ \text{GPa}\sim 35\ \text{GPa}$  的範圍內，更佳為  $15\ \text{GPa}\sim 25\ \text{GPa}$  的範圍內。於使用壓延銅箔作為第 1 銅箔的情況下，若藉由熱處理進行退火，則柔軟性容易變高。因此，若銅箔的拉伸彈性係數小於所述下限值，則於在長條的第 1 銅箔上形成絕緣層的步驟中，第 1 銅箔自身的剛性因加熱而下降。另一方面，若拉伸彈性係數超過所述上限值，則於將 FPC 彎折時利用銅配線施加大的彎曲應力，所述耐彎折性下降。再者，壓延銅箔存在如下傾向：藉由在銅箔上形成絕緣層時的熱處理條件、或者形成絕緣層後的銅箔的退火處理等而其拉伸彈性係數發生變化。因此，第 1 實施形態、第 2 實施形態或第 3 實施形態中，於最終所得的銅張積層板中，只要第 1 銅箔的拉伸彈性係數為所述範圍內即可。

#### 【0128】 <第 2 銅箔層>

第 1 實施形態、第 2 實施形態或第 3 實施形態中，第 2 銅箔層積層於絕緣層中的與第 1 銅箔層為相反側的面上。作為第 2 銅箔層中使用的銅箔（第 2 銅箔），並無特別限定，例如可為壓延銅箔亦可為電解銅箔。另外，作為第 2 銅箔，亦可使用市售的銅箔。再者，作為第 2 銅箔，亦可使用與第 1 銅箔相同者。

**【0129】 [電路基板]**

第 1 實施形態、第 2 實施形態或第 3 實施形態的銅張積層板主要作為 FPC 等的電路基板材料有用。即，可利用常法將第 1 實施形態、第 2 實施形態或第 3 實施形態的銅張積層板的銅箔加工成圖案狀而形成配線層，藉此製造作為本發明的一實施形態的 FPC。

**[實施例]**

**【0130】** 以下示出實施例，並對本發明的特徵進行更具體的說明。其中，本發明的範圍並不限定於實施例。再者，以下的實施例中，只要無特別說明，各種測定、評價為利用下述者。

**【0131】 [黏度的測定]**

使用 E 型黏度計（博勒飛（Brookfield）公司製造、商品名：DV-II+Pro），測定 25℃ 下的黏度。以扭矩成為 10%~90% 的方式設定轉速，在開始測定後經過 2 分鐘後，讀取黏度穩定時的值。

**【0132】 [玻璃轉移溫度（T<sub>g</sub>）的測定]**

關於玻璃轉移溫度，使用動態黏彈性測定裝置（DMA：UBM 公司製造、商品名：E4000F），於自 30℃ 起至 400℃ 為止於升溫速度為 4℃/分鐘、頻率為 11 Hz 下對 5 mm×20 mm 的尺寸的聚醯亞胺膜進行測定，將彈性係數變化（tanδ）為最大的溫度設為玻璃轉移溫度。再者，將顯示使用 DMA 測定的 30℃ 下的儲存彈性係數為 1.0×10<sup>9</sup> Pa 以上且 280℃ 下的儲存彈性係數未滿 3.0×10<sup>8</sup> Pa 者設為「熱塑性」，將顯示 30℃ 下的儲存彈性係數為 1.0×10<sup>9</sup> Pa 以上且

280°C 下的儲存彈性係數為  $3.0 \times 10^8$  Pa 以上者設為「非熱塑性」。

**【0133】 [熱膨脹係數 (CTE) 的測定]**

使用熱機械分析儀 (布魯克 (Bruker) 公司製造、商品名：4000SA)，一面對 3 mm×20 mm 的尺寸的聚醯亞胺膜施加 5.0 g 的負荷一面以一定的升溫速度自 30°C 起升溫至 265°C 為止，進而於所述溫度下保持 10 分鐘後，以 5°C/分鐘的速度進行冷卻，求出自 250°C 起至 100°C 為止的平均熱膨脹係數 (熱膨脹係數)。

**【0134】 [吸濕率測定]**

準備兩片聚醯亞胺膜的試驗片 (寬度 4 cm×長度 25 cm)，於 80°C 下乾燥 1 小時。於乾燥後立即放入 23°C/50%RH 的恆溫恆濕室內，靜置 24 小時以上，根據其前後的重量變化並藉由下式求出。

吸濕率 (重量%) = [(吸濕後重量 - 乾燥後重量) / 乾燥後重量] × 100

**【0135】 [介電常數及介電正切的測定]**

使用向量網路分析儀 (安捷倫 (Agilent) 公司製造、商品名 E8363C) 及分離介電質共振器 (SPDR 共振器)，測定高頻 10 GHz 下的樹脂片的介電常數及介電正切。再者，測定中使用的材料是於溫度：24°C ~ 26°C、濕度：45% ~ 55% 的條件下放置 24 小時者。

**【0136】 [醯亞胺基濃度的計算]**

將醯亞胺基部 ( $-(\text{CO})_2\text{-N-}$ ) 的分子量除以聚醯亞胺的結構整

體的分子量所得的值設為醯亞胺基濃度。

【0137】 [銅箔的表面粗糙度的測定]

關於銅箔的表面粗糙度，使用原子力顯微鏡（Atomic Force Microscope，AFM）（布魯克 AXS（Bruker AXS）公司製造、商品名：迪蒙蘇儀科（Dimension Icon）型 SPM）、探針（布魯克 AXS（Bruker AXS）公司製造、商品名：TESPA（NCHV）、前端曲率半徑為 10 nm、彈簧常數為 42 N/m），利用敲擊模式（Tapping Mode），對銅箔表面的 80  $\mu\text{m}$ ×80  $\mu\text{m}$  的範圍進行測定，求出十點平均粗糙度（Rz）。

【0138】 [剝離強度的測定]

將兩面銅張積層板（銅箔/樹脂層/銅箔）的熱壓接側與流延側的兩面的銅箔進行電路加工成寬度為 0.8 mm（以兩面的銅箔成為相同位置的方式進行配線加工）後，切斷為寬度：8 cm×長度：4 cm，而製備測定樣品。測定樣品的流延側及熱壓接側的剝離強度是使用滕喜龍測試儀（Tensilon Tester）（東洋精機製作所製造、商品名：斯特羅格拉夫（Strograph）VE-1D），藉由雙面膠帶將測定樣品的熱壓接側或流延側的銅箔面固定於鋁板上，沿 90°方向以 50 mm/分鐘的速度剝離另一個銅箔，而求出自樹脂層剝離 10 mm 時的中央值強度。此時，將剝離強度為 1.0 kN/m 以上者設為◎（優異）、0.7 kN/m 以上且未滿 1.0 kN/m 者設為○（良好）、0.4 kN/m 以上且未滿 0.7 kN/m 者設為△（合格）、未滿 0.4 kN/m 者設為×（不合格）。

**【0139】 [面內延遲 (RO) 的測定]**

面內延遲 (RO) 是使用雙折射率計 (福特尼克萊迪思 (photonic-lattice) 公司製造、商品名: 寬量程 (Wide Range) 雙折射評價系統 WPA-100), 求出聚醯亞胺膜的面內方向的延遲。測定波長為 543 nm。

**【0140】 [霧度值的測定]**

霧度值的測定是使用霧度測定裝置 (濁度計: 日本電色工業公司製造、商品名: NDH5000), 並藉由 JIS K 7136 中記載的測定方法對 5 cm×5 cm 的尺寸的聚醯亞胺膜進行。

**【0141】 [膜伸長率的測定]**

關於切成為寬度 12.7 mm×長度 127 mm 的聚醯亞胺膜, 使用拉力測試儀 (tension tester) (艾安德 (Orientec) 製造的滕喜龍 (Tensilon)), 以 50 mm/min 進行拉伸試驗, 而求出 25°C 下的膜伸長率。

**【0142】 實施例及參考例中使用的縮略詞表示以下的化合物。**

BPDA: 3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐

PMDA: 均苯四甲酸二酐

NTCDA: 2,3,6,7-萘四羧酸二酐

TAHQ: 1,4-伸苯基雙(偏苯三甲酸單酯)二酐

TMEG: 乙二醇雙偏苯三酸酐

m-TB: 2,2'-二甲基-4,4'-二胺基聯苯

TPE-R: 1,3-雙(4-胺基苯氧基)苯

TPE-Q：1,4-雙(4-胺基苯氧基)苯

APB：1,3-雙(3-胺基苯氧基)苯

3,3'-DAPM：3,3'-二胺基-二苯基甲烷

DTBAB：1,4-雙(4-胺基苯氧基)-2,5-二-第三丁基苯

BAPP：2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙烷

APAB：4-胺基苯基-4'-胺基苯甲酸酯

雙苯胺-M：1,3-雙[2-(4-胺基苯基)-2-丙基]苯

雙苯胺-P：1,4-雙[2-(4-胺基苯基)-2-丙基]苯（三井精細化學公司製造、商品名：雙苯胺-P）

AABOZ：6-胺基-2-(4-胺基苯氧基)苯并噁唑

DTAm：2,6-二胺基-3,5-二乙基甲苯及 2,4-二胺基-3,5-二乙基甲苯的混合物（庵原化學工業（Ihara Chemical Industry）公司製造、商品名：哈德屈爾（Hardcure）10、胺價：629 KOHmg/g）

BAPM：雙(4-胺基-3-乙基-5-甲基苯基)甲烷（庵原化學工業（Ihara Chemical Industry）公司製造、商品名：屈爾哈德（Curehard）MED）

DMAc：N,N-二甲基乙醯胺

【0143】（合成例 A-1）

於氮氣流下，在 300 ml 的分離式燒瓶中投入 1.335 g 的 m-TB（0.0063 莫耳）及 10.414 g 的 TPE-R（0.0356 莫耳）以及聚合後的固體成分濃度成為 12 重量%的量的 DMAc，於室溫下進行攪拌並加以溶解。其次，於添加 0.932 g 的 PMDA(0.0043 莫耳)及 11.319



g 的 BPDA (0.0385 莫耳) 後，在室溫下繼續攪拌 3 小時並進行聚合反應，而獲得聚醯胺酸溶液 A-1。聚醯胺酸溶液 A-1 的溶液黏度為 1,420 cps。

【0144】 其次，於將聚醯胺酸溶液 A-1 以硬化後的厚度成為約 25  $\mu\text{m}$  的方式均勻地塗佈於厚度為 12  $\mu\text{m}$  的電解銅箔的單面 (表面粗糙度 Rz : 2.1  $\mu\text{m}$ ) 後，在 120°C 下進行加熱乾燥並去除溶媒。進而，於 30 分鐘以內自 120°C 至 360°C 為止進行階段性的熱處理，完成醯亞胺化。對於所得的金屬張積層板，使用氯化鐵水溶液來將銅箔蝕刻去除，而製備聚醯亞胺膜 A-1 (熱塑性、Tg : 256°C、吸濕率 : 0.36 重量%)。另外，構成聚醯亞胺膜 A-1 的聚醯亞胺的醯亞胺基濃度為 26.4 重量%。

【0145】 (合成例 A-2)

於氮氣流下，在 300 ml 的分離式燒瓶中投入 0.451 g 的 m-TB (0.0021 莫耳) 及 11.794 g 的 TPE-R (0.0403 莫耳) 以及聚合後的固體成分濃度成為 12 重量%的量的 DMAc，於室溫下進行攪拌並加以溶解。其次，於添加 2.834 g 的 PMDA (0.0130 莫耳) 及 8.921 g 的 BPDA (0.0303 莫耳) 後，在室溫下繼續攪拌 3 小時並進行聚合反應，而獲得聚醯胺酸溶液 A-2。聚醯胺酸溶液 A-2 的溶液黏度為 1,510 cps。

【0146】 其次，於將聚醯胺酸溶液 A-2 以硬化後的厚度成為約 25  $\mu\text{m}$  的方式均勻地塗佈於厚度為 12  $\mu\text{m}$  的電解銅箔的單面 (表面粗糙度 Rz : 2.1  $\mu\text{m}$ ) 後，在 120°C 下進行加熱乾燥並去除溶媒。進

而，於 30 分鐘以內自 120°C 至 360°C 為止進行階段性的熱處理，完成醯亞胺化。對於所得的金屬張積層板，使用氯化鐵水溶液來將銅箔蝕刻去除，而製備聚醯亞胺膜 A-2（熱塑性、T<sub>g</sub>：242°C、吸濕率：0.35 重量%）。另外，構成聚醯亞胺膜 A-2 的聚醯亞胺的醯亞胺基濃度為 26.5 重量%。

**【0147】**（合成例 A-3）

於氮氣流下，在 300 ml 的分離式燒瓶中投入 0.908 g 的 m-TB（0.0043 莫耳）及 11.253 g 的 TPE-R（0.0385 莫耳）以及聚合後的固體成分濃度成為 12 重量%的量的 DMAc，於室溫下進行攪拌並加以溶解。其次，於添加 2.855 g 的 PMDA（0.0131 莫耳）及 8.985 g 的 BPDA（0.0305 莫耳）後，在室溫下繼續攪拌 3 小時並進行聚合反應，而獲得聚醯胺酸溶液 A-3。聚醯胺酸溶液 A-3 的溶液黏度為 1,550 cps。

**【0148】** 其次，於將聚醯胺酸溶液 A-3 以硬化後的厚度成為約 25 μm 的方式均勻地塗佈於厚度為 12 μm 的電解銅箔的單面（表面粗糙度 Rz：2.1 μm）後，在 120°C 下進行加熱乾燥並去除溶媒。進而，於 30 分鐘以內自 120°C 至 360°C 為止進行階段性的熱處理，完成醯亞胺化。對於所得的金屬張積層板，使用氯化鐵水溶液來將銅箔蝕刻去除，而製備聚醯亞胺膜 A-3（熱塑性、T<sub>g</sub>：240°C、吸濕率：0.31 重量%）。另外，構成聚醯亞胺膜 A-3 的聚醯亞胺的醯亞胺基濃度為 26.9 重量%。

**【0149】**（合成例 A-4）

於氮氣流下，在 300 ml 的分離式燒瓶中投入 1.372 g 的 m-TB (0.0065 莫耳) 及 10.704 g 的 TPE-R (0.0366 莫耳) 以及聚合後的固體成分濃度成為 12 重量%的量的 DMAc，於室溫下進行攪拌並加以溶解。其次，於添加 2.875 g 的 PMDA (0.0132 莫耳) 及 9.049 g 的 BPDA (0.0308 莫耳) 後，在室溫下繼續攪拌 3 小時並進行聚合反應，而獲得聚醯胺酸溶液 A-4。聚醯胺酸溶液 A-4 的溶液黏度為 1,580 cps。

**【0150】** 其次，於將聚醯胺酸溶液 A-4 以硬化後的厚度成為約 25  $\mu\text{m}$  的方式均勻地塗佈於厚度為 12  $\mu\text{m}$  的電解銅箔的單面 (表面粗糙度 Rz : 2.1  $\mu\text{m}$ ) 後，在 120°C 下進行加熱乾燥並去除溶媒。進而，於 30 分鐘以內自 120°C 至 360°C 為止進行階段性的熱處理，完成醯亞胺化。對於所得的金屬張積層板，使用氯化鐵水溶液來將銅箔蝕刻去除，而製備聚醯亞胺膜 A-4 (熱塑性、Tg : 240°C、吸濕率 : 0.29 重量%)。另外，構成聚醯亞胺膜 A-4 的聚醯亞胺的醯亞胺基濃度為 27.1 重量%。

**【0151】** (合成例 A-5)

於氮氣流下，在 300 ml 的分離式燒瓶中投入 1.842 g 的 m-TB (0.0087 莫耳) 及 10.147 g 的 TPE-R (0.0347 莫耳) 以及聚合後的固體成分濃度成為 12 重量%的量的 DMAc，於室溫下進行攪拌並加以溶解。其次，於添加 2.896 g 的 PMDA (0.0133 莫耳) 及 9.115 g 的 BPDA (0.0310 莫耳) 後，在室溫下繼續攪拌 3 小時並進行聚合反應，而獲得聚醯胺酸溶液 A-5。聚醯胺酸溶液 A-5 的

溶液黏度為 1,610 cps。

【0152】 其次，於將聚醯胺酸溶液 A-5 以硬化後的厚度成為約 25  $\mu\text{m}$  的方式均勻地塗佈於厚度為 12  $\mu\text{m}$  的電解銅箔的單面（表面粗糙度 Rz：2.1  $\mu\text{m}$ ）後，在 120°C 下進行加熱乾燥並去除溶媒。進而，於 30 分鐘以內自 120°C 至 360°C 為止進行階段性的熱處理，完成醯亞胺化。對於所得的金屬張積層板，使用氯化鐵水溶液來將銅箔蝕刻去除，而製備聚醯亞胺膜 A-5（熱塑性、Tg：244°C、吸濕率：0.27 重量%）。另外，構成聚醯亞胺膜 A-5 的聚醯亞胺的醯亞胺基濃度為 27.4 重量%。

【0153】 （合成例 A-6）

於氮氣流下，在 300 ml 的分離式燒瓶中投入 2.804 g 的 m-TB（0.0132 莫耳）及 9.009 g 的 TPE-R（0.0308 莫耳）以及聚合後的固體成分濃度成為 12 重量%的量的 DMAc，於室溫下進行攪拌並加以溶解。其次，於添加 2.938 g 的 PMDA（0.0135 莫耳）及 9.249 g 的 BPDA（0.0314 莫耳）後，在室溫下繼續攪拌 3 小時並進行聚合反應，而獲得聚醯胺酸溶液 A-6。聚醯胺酸溶液 A-6 的溶液黏度為 1,720 cps。

【0154】 其次，於將聚醯胺酸溶液 A-6 以硬化後的厚度成為約 25  $\mu\text{m}$  的方式均勻地塗佈於厚度為 12  $\mu\text{m}$  的電解銅箔的單面（表面粗糙度 Rz：2.1  $\mu\text{m}$ ）後，在 120°C 下進行加熱乾燥並去除溶媒。進而，於 30 分鐘以內自 120°C 至 360°C 為止進行階段性的熱處理，完成醯亞胺化。對於所得的金屬張積層板，使用氯化鐵水溶液來

將銅箔蝕刻去除，而製備聚醯亞胺膜 A-6（熱塑性、 $T_g$ ：248°C、吸濕率：0.27 重量%）。另外，構成聚醯亞胺膜 A-6 的聚醯亞胺的醯亞胺基濃度為 27.8 重量%。

**【0155】**（合成例 A-7）

於氮氣流下，在 300 ml 的分離式燒瓶中投入 1.469 g 的 APAB（0.0064 莫耳）及 10.658 g 的 TPE-R（0.0365 莫耳）以及聚合後的固體成分濃度成為 12 重量%的量的 DMAc，於室溫下進行攪拌並加以溶解。其次，於添加 2.863 g 的 PMDA（0.0131 莫耳份）及 9.011 g 的 BPDA（0.0306 莫耳）後，在室溫下繼續攪拌 3 小時並進行聚合反應，而獲得聚醯胺酸溶液 A-7。聚醯胺酸溶液 A-7 的溶液黏度為 1,280 cps。

**【0156】** 其次，於將聚醯胺酸溶液 A-7 以硬化後的厚度成為約 25  $\mu\text{m}$  的方式均勻地塗佈於厚度為 12  $\mu\text{m}$  的電解銅箔的單面（表面粗糙度  $R_z$ ：2.1  $\mu\text{m}$ ）後，在 120°C 下進行加熱乾燥並去除溶媒。進而，於 30 分鐘以內自 120°C 至 360°C 為止進行階段性的熱處理，完成醯亞胺化。對於所得的金屬張積層板，使用氯化鐵水溶液來將銅箔蝕刻去除，而製備聚醯亞胺膜 A-7（熱塑性、 $T_g$ ：239°C、吸濕率：0.31 重量%）。另外，構成聚醯亞胺膜 A-7 的聚醯亞胺的醯亞胺基濃度為 27.0 重量%。

**【0157】**（合成例 A-8）

於氮氣流下，在 300 ml 的分離式燒瓶中投入 1.372 g 的 m-TB（0.0065 莫耳）及 10.704 g 的 APB（0.0366 莫耳）以及聚合後的

固體成分濃度成為 12 重量%的量的 DMAc，於室溫下進行攪拌並加以溶解。其次，於添加 2.875 g 的 PMDA (0.0132 莫耳) 及 9.049 g 的 BPDA (0.0308 莫耳) 後，在室溫下繼續攪拌 3 小時並進行聚合反應，而獲得聚醯胺酸溶液 A-8。聚醯胺酸溶液 A-8 的溶液黏度為 1,190 cps。

【0158】 其次，於將聚醯胺酸溶液 A-8 以硬化後的厚度成為約 25  $\mu\text{m}$  的方式均勻地塗佈於厚度為 12  $\mu\text{m}$  的電解銅箔的單面 (表面粗糙度 Rz : 2.1  $\mu\text{m}$ ) 後，在 120°C 下進行加熱乾燥並去除溶媒。進而，於 30 分鐘以內自 120°C 至 360°C 為止進行階段性的熱處理，完成醯亞胺化。對於所得的金屬張積層板，使用氯化鐵水溶液來將銅箔蝕刻去除，而製備聚醯亞胺膜 A-8 (熱塑性、Tg : 235°C、吸濕率 : 0.31 重量%)。另外，構成聚醯亞胺膜 A-8 的聚醯亞胺的醯亞胺基濃度為 27.1 重量%。

【0159】 (合成例 A-9)

於氮氣流下，在 300 ml 的分離式燒瓶中投入 1.162 g 的 m-TB (0.0055 莫耳) 及 12.735 g 的 BAPP (0.0310 莫耳) 以及聚合後的固體成分濃度成為 12 重量%的量的 DMAc，於室溫下進行攪拌並加以溶解。其次，於添加 2.436 g 的 PMDA (0.0112 莫耳) 及 7.667 g 的 BPDA (0.0261 莫耳) 後，在室溫下繼續攪拌 3 小時並進行聚合反應，而獲得聚醯胺酸溶液 A-9。聚醯胺酸溶液 A-9 的溶液黏度為 1,780 cps。

【0160】 其次，於將聚醯胺酸溶液 A-9 以硬化後的厚度成為約 25

$\mu\text{m}$  的方式均勻地塗佈於厚度為  $12\ \mu\text{m}$  的電解銅箔的單面（表面粗糙度  $R_z: 2.1\ \mu\text{m}$ ）後，在  $120^\circ\text{C}$  下進行加熱乾燥並去除溶媒。進而，於 30 分鐘以內自  $120^\circ\text{C}$  至  $360^\circ\text{C}$  為止進行階段性的熱處理，完成醯亞胺化。對於所得的金屬張積層板，使用氯化鐵水溶液來將銅箔蝕刻去除，而製備聚醯亞胺膜 A-9（熱塑性、 $T_g: 278^\circ\text{C}$ 、吸濕率：0.34 重量%）。另外，構成聚醯亞胺膜 A-9 的聚醯亞胺的醯亞胺基濃度為 22.6 重量%。

**【0161】** （合成例 A-10）

於氮氣流下，在 300 ml 的分離式燒瓶中投入 1.411 g 的 m-TB（0.0066 莫耳）及 11.011 g 的 TPE-R（0.0377 莫耳）以及聚合後的固體成分濃度成為 12 重量%的量的 DMAc，於室溫下進行攪拌並加以溶解。其次，於添加 4.929 g 的 PMDA（0.0226 莫耳）及 6.649 g 的 BPDA（0.0226 莫耳）後，在室溫下繼續攪拌 3 小時並進行聚合反應，而獲得聚醯胺酸溶液 A-10。聚醯胺酸溶液 A-10 的溶液黏度為 2,330 cps。

**【0162】** 其次，於將聚醯胺酸溶液 A-10 以硬化後的厚度成為約  $25\ \mu\text{m}$  的方式均勻地塗佈於厚度為  $12\ \mu\text{m}$  的電解銅箔的單面（表面粗糙度  $R_z: 2.1\ \mu\text{m}$ ）後，在  $120^\circ\text{C}$  下進行加熱乾燥並去除溶媒。進而，於 30 分鐘以內自  $120^\circ\text{C}$  至  $360^\circ\text{C}$  為止進行階段性的熱處理，完成醯亞胺化。對於所得的金屬張積層板，使用氯化鐵水溶液來將銅箔蝕刻去除，而製備聚醯亞胺膜 A-10（熱塑性、 $T_g: 276^\circ\text{C}$ 、吸濕率：0.41 重量%）。另外，構成聚醯亞胺膜 A-10 的聚醯亞胺

的醯亞胺基濃度為 28.0 重量%。

**【0163】** (合成例 A-11)

於氮氣流下，在 300 ml 的分離式燒瓶中投入 12.327 重量份的 TPE-R (0.0422 莫耳) 及聚合後的固體成分濃度成為 12 重量%的量的 DMAc，於室溫下進行攪拌並加以溶解。其次，於添加 2.815 g 的 PMDA (0.0129 莫耳) 及 8.858 g 的 BPDA (0.0301 莫耳) 後，在室溫下繼續攪拌 3 小時並進行聚合反應，而獲得聚醯胺酸溶液 A-11。聚醯胺酸溶液 A-11 的溶液黏度為 1,530 cps。

**【0164】** 其次，於將聚醯胺酸溶液 A-11 以硬化後的厚度成為約 25  $\mu\text{m}$  的方式均勻地塗佈於厚度為 12  $\mu\text{m}$  的電解銅箔的單面 (表面粗糙度 Rz: 2.1  $\mu\text{m}$ ) 後，在 120°C 下進行加熱乾燥並去除溶媒。進而，於 30 分鐘以內自 120°C 至 360°C 為止進行階段性的熱處理，完成醯亞胺化。對於所得的金屬張積層板，使用氯化鐵水溶液來將銅箔蝕刻去除，而製備聚醯亞胺膜 A-11 (熱塑性、Tg: 244°C、吸濕率: 0.39 重量%)。另外，構成聚醯亞胺膜 A-11 的聚醯亞胺的醯亞胺基濃度為 26.5 重量%。

**【0165】** (合成例 A-12)

於氮氣流下，在 300 ml 的分離式燒瓶中投入 12.128 g 的 m-TB (0.0571 莫耳) 及 1.856 g 的 TPE-R (0.0063 莫耳) 以及聚合後的固體成分濃度成為 15 重量%的量的 DMAc，於室溫下進行攪拌並加以溶解。其次，於添加 6.819 g 的 PMDA (0.0313 莫耳) 及 9.198 g 的 BPDA (0.0313 莫耳) 後，在室溫下繼續攪拌 3 小時並進行聚



合反應，而獲得聚醯胺酸溶液 A-12。聚醯胺酸溶液 A-12 的溶液黏度為 29,100 cps。

【0166】 其次，於將聚醯胺酸溶液 A-12 以硬化後的厚度成為約 25  $\mu\text{m}$  的方式均勻地塗佈於厚度為 12  $\mu\text{m}$  的電解銅箔的單面（表面粗糙度 Rz：2.1  $\mu\text{m}$ ）後，在 120°C 下進行加熱乾燥並去除溶媒。進而，於 30 分鐘以內自 120°C 至 360°C 為止進行階段性的熱處理，完成醯亞胺化。對於所得的金屬張積層板，使用氯化鐵水溶液來將銅箔蝕刻去除，而製備聚醯亞胺膜 A-12（非熱塑性、Tg：322°C、吸濕率：0.57 重量%）。另外，構成聚醯亞胺膜 A-12 的聚醯亞胺的醯亞胺基濃度為 31.8 重量%。

【0167】 （合成例 A-13）

於氮氣流下，在 300 ml 的分離式燒瓶中投入 13.707 g 的 m-TB（0.0646 莫耳）及聚合後的固體成分濃度成為 15 重量%的量的 DMAc，於室溫下進行攪拌並加以溶解。其次，於添加 6.936 g 的 PMDA（0.0318 莫耳）及 9.356 g 的 BPDA（0.0318 莫耳）後，在室溫下繼續攪拌 3 小時並進行聚合反應，而獲得聚醯胺酸溶液 A-13。聚醯胺酸溶液 A-13 的溶液黏度為 29,900 cps。

【0168】 其次，於將聚醯胺酸溶液 A-13 以硬化後的厚度成為約 25  $\mu\text{m}$  的方式均勻地塗佈於厚度為 12  $\mu\text{m}$  的電解銅箔的單面（表面粗糙度 Rz：2.1  $\mu\text{m}$ ）後，在 120°C 下進行加熱乾燥並去除溶媒。進而，於 30 分鐘以內自 120°C 至 360°C 為止進行階段性的熱處理，完成醯亞胺化。對於所得的金屬張積層板，使用氯化鐵水溶液來

將銅箔蝕刻去除，而製備聚醯亞胺膜 A-13（非熱塑性、T<sub>g</sub>：332 °C、吸濕率：0.63 重量%）。另外，構成聚醯亞胺膜 A-13 的聚醯亞胺的醯亞胺基濃度為 32.4 重量%。

**【0169】**（合成例 A-14）

於氮氣流下，在 300 ml 的分離式燒瓶中投入 12.061 g 的 m-TB（0.0568 莫耳）、0.923 g 的 TPE-Q（0.0032 莫耳）及 1.0874 g 的雙苯胺-M（0.0032 莫耳）以及聚合後的固體成分濃度成為 15 重量%的量的 DMAc，於室溫下進行攪拌並加以溶解。其次，於添加 6.781 g 的 PMDA（0.0311 莫耳）及 9.147 g 的 BPDA（0.0311 莫耳）後，在室溫下繼續攪拌 3 小時並進行聚合反應，而獲得聚醯胺酸溶液 A-14。聚醯胺酸溶液 A-14 的溶液黏度為 29,800 cps。

**【0170】** 其次，於將聚醯胺酸溶液 A-14 以硬化後的厚度成為約 25 μm 的方式均勻地塗佈於厚度為 12 μm 的電解銅箔的單面（表面粗糙度 R<sub>z</sub>：2.1 μm）後，在 120°C 下進行加熱乾燥並去除溶媒。進而，於 30 分鐘以內自 120°C 至 360°C 為止進行階段性的熱處理，完成醯亞胺化。對於所得的金屬張積層板，使用氯化鐵水溶液來將銅箔蝕刻去除，而製備聚醯亞胺膜 A-14（非熱塑性、T<sub>g</sub>：322 °C、吸濕率：0.61 重量%）。另外，構成聚醯亞胺膜 A-14 的聚醯亞胺的醯亞胺基濃度為 31.6 重量%。

**【0171】**（合成例 A-15）

於氮氣流下，在 300 ml 的分離式燒瓶中投入 11.978 g 的 m-TB（0.0564 莫耳）、0.916 g 的 TPE-Q（0.0031 莫耳）及 1.287 g 的

BAPP (0.0031 莫耳份) 以及聚合後的固體成分濃度成為 15 重量% 的量的 DMAc, 於室溫下進行攪拌並加以溶解。其次, 於添加 6.735 g 的 PMDA (0.0309 莫耳) 及 9.084 g 的 BPDA (0.0309 莫耳) 後, 在室溫下繼續攪拌 3 小時並進行聚合反應, 而獲得聚醯胺酸溶液 A-15。聚醯胺酸溶液 A-15 的溶液黏度為 29,200 cps。

【0172】 其次, 於將聚醯胺酸溶液 A-15 以硬化後的厚度成為約 25  $\mu\text{m}$  的方式均勻地塗佈於厚度為 12  $\mu\text{m}$  的電解銅箔的單面 (表面粗糙度 Rz: 2.1  $\mu\text{m}$ ) 後, 在 120°C 下進行加熱乾燥並去除溶媒。進而, 於 30 分鐘以內自 120°C 至 360°C 為止進行階段性的熱處理, 完成醯亞胺化。對於所得的金屬張積層板, 使用氯化鐵水溶液來將銅箔蝕刻去除, 而製備聚醯亞胺膜 A-15 (非熱塑性、Tg: 324 °C、吸濕率: 0.58 重量%)。另外, 構成聚醯亞胺膜 A-15 的聚醯亞胺的醯亞胺基濃度為 31.4 重量%。

【0173】 (合成例 A-16)

於氮氣流下, 在 300 ml 的分離式燒瓶中投入 12.128 g 的 m-TB (0.0571 莫耳) 及 1.856 g 的 TPE-Q (0.0063 莫耳) 以及聚合後的固體成分濃度成為 15 重量% 的量的 DMAc, 於室溫下進行攪拌並加以溶解。其次, 於添加 6.819 g 的 PMDA (0.0313 莫耳) 及 9.198 g 的 BPDA (0.0313 莫耳) 後, 在室溫下繼續攪拌 3 小時並進行聚合反應, 而獲得聚醯胺酸溶液 A-16。聚醯胺酸溶液 A-16 的溶液黏度為 32,800 cps。

【0174】 其次, 於將聚醯胺酸溶液 A-16 以硬化後的厚度成為約

25  $\mu\text{m}$  的方式均勻地塗佈於厚度為 12  $\mu\text{m}$  的電解銅箔的單面（表面粗糙度  $R_z$ ：2.1  $\mu\text{m}$ ）後，在 120°C 下進行加熱乾燥並去除溶媒。進而，於 30 分鐘以內自 120°C 至 360°C 為止進行階段性的熱處理，完成醯亞胺化。對於所得的金屬張積層板，使用氯化鐵水溶液來將銅箔蝕刻去除，而製備聚醯亞胺膜 A-16（非熱塑性、 $T_g$ ：330°C、吸濕率：0.59 重量%）。另外，構成聚醯亞胺膜 A-16 的聚醯亞胺的醯亞胺基濃度為 31.8 重量%。

**【0175】**（合成例 A-17）

於氮氣流下，在 300 ml 的分離式燒瓶中投入 12.323 g 的 m-TB（0.0580 莫耳）及 1.886 g 的 TPE-R（0.0064 莫耳）以及聚合後的固體成分濃度成為 15 重量%的量的 DMAc，於室溫下進行攪拌並加以溶解。其次，於添加 8.314 g 的 PMDA（0.0381 莫耳）及 7.477 g 的 BPDA（0.0254 莫耳）後，在室溫下繼續攪拌 3 小時並進行聚合反應，而獲得聚醯胺酸溶液 A-17。聚醯胺酸溶液 A-17 的溶液黏度為 31,500 cps。

**【0176】** 其次，於將聚醯胺酸溶液 A-17 以硬化後的厚度成為約 25  $\mu\text{m}$  的方式均勻地塗佈於厚度為 12  $\mu\text{m}$  的電解銅箔的單面（表面粗糙度  $R_z$ ：2.1  $\mu\text{m}$ ）後，在 120°C 下進行加熱乾燥並去除溶媒。進而，於 30 分鐘以內自 120°C 至 360°C 為止進行階段性的熱處理，完成醯亞胺化。對於所得的金屬張積層板，使用氯化鐵水溶液來將銅箔蝕刻去除，而製備聚醯亞胺膜 A-17（非熱塑性、 $T_g$ ：342°C、吸濕率：0.56 重量%）。另外，構成聚醯亞胺膜 A-17 的聚醯

亞胺的醯亞胺基濃度為 32.3 重量%。

**【0177】** (合成例 A-18)

於氮氣流下，在 300 ml 的分離式燒瓶中投入 13.434 g 的 m-TB (0.0633 莫耳) 及聚合後的固體成分濃度成為 15 重量%的量的 DMAc，於室溫下進行攪拌並加以溶解。其次，於添加 6.188 g 的 PMDA (0.0281 莫耳)、9.170 g 的 BPDA (0.0312 莫耳) 及 1.279 g 的 TMEG (0.0031 莫耳) 後，在室溫下繼續攪拌 3 小時並進行聚合反應，而獲得聚醯胺酸溶液 A-18。聚醯胺酸溶液 A-18 的溶液黏度為 14,100 cps。

**【0178】** 其次，於將聚醯胺酸溶液 A-18 以硬化後的厚度成為約 25  $\mu\text{m}$  的方式均勻地塗佈於厚度為 12  $\mu\text{m}$  的電解銅箔的單面 (表面粗糙度 Rz : 2.1  $\mu\text{m}$ ) 後，在 120°C 下進行加熱乾燥並去除溶媒。進而，於 30 分鐘以內自 120°C 至 360°C 為止進行階段性的熱處理，完成醯亞胺化。對於所得的金屬張積層板，使用氯化鐵水溶液來將銅箔蝕刻去除，而製備聚醯亞胺膜 A-18 (非熱塑性、Tg : 314 °C、吸濕率 : 0.59 重量%)。另外，構成聚醯亞胺膜 A-18 的聚醯亞胺的醯亞胺基濃度為 31.7 重量%。

**【0179】** (合成例 A-19)

於氮氣流下，在 300 ml 的分離式燒瓶中投入 12.003 g 的 m-TB (0.0565 莫耳) 及 1.836 g 的 TPE-R (0.0063 莫耳) 以及聚合後的固體成分濃度成為 15 重量%的量的 DMAc，於室溫下進行攪拌並加以溶解。其次，於添加 5.399 g 的 PMDA (0.0248 莫耳)、9.103

g 的 BPDA ( 0.0309 莫耳 ) 及 1.659 g 的 NTCDA ( 0.0062 莫耳 ) 後，在室溫下繼續攪拌 3 小時並進行聚合反應，而獲得聚醯胺酸溶液 A-19。聚醯胺酸溶液 A-19 的溶液黏度為 31,200 cps。

**【0180】** 其次，於將聚醯胺酸溶液 A-19 以硬化後的厚度成為約 25  $\mu\text{m}$  的方式均勻地塗佈於厚度為 12  $\mu\text{m}$  的電解銅箔的單面（表面粗糙度  $R_z$  : 2.1  $\mu\text{m}$ ）後，在 120°C 下進行加熱乾燥並去除溶媒。進而，於 30 分鐘以內自 120°C 至 360°C 為止進行階段性的熱處理，完成醯亞胺化。對於所得的金屬張積層板，使用氯化鐵水溶液來將銅箔蝕刻去除，而製備聚醯亞胺膜 A-19（非熱塑性、 $T_g$  : 311°C、吸濕率 : 0.58 重量%）。另外，構成聚醯亞胺膜 A-19 的聚醯亞胺的醯亞胺基濃度為 31.4 重量%。

**【0181】** （合成例 A-20）

於氮氣流下，在 300 ml 的分離式燒瓶中投入 8.778 g 的 m-TB ( 0.0414 莫耳 )、1.860 g 的 TPE-R ( 0.0064 莫耳 ) 及 3.582 g 的 AABOZ ( 0.0159 莫耳 ) 以及聚合後的固體成分濃度成為 15 重量% 的量的 DMAc，於室溫下進行攪拌並加以溶解。其次，於添加 8.309 g 的 PMDA ( 0.0381 莫耳 ) 及 7.472 g 的 BPDA ( 0.0254 莫耳 ) 後，在室溫下繼續攪拌 3 小時並進行聚合反應，而獲得聚醯胺酸溶液 A-20。聚醯胺酸溶液 A-20 的溶液黏度為 42,300 cps。

**【0182】** 其次，於將聚醯胺酸溶液 A-20 以硬化後的厚度成為約 25  $\mu\text{m}$  的方式均勻地塗佈於厚度為 12  $\mu\text{m}$  的電解銅箔的單面（表面粗糙度  $R_z$  : 2.1  $\mu\text{m}$ ）後，在 120°C 下進行加熱乾燥並去除溶媒。

進而，於 30 分鐘以內自 120°C 至 360°C 為止進行階段性的熱處理，完成醯亞胺化。對於所得的金屬張積層板，使用氯化鐵水溶液來將銅箔蝕刻去除，而製備聚醯亞胺膜 A-20（非熱塑性、T<sub>g</sub>：312 °C、吸濕率：0.61 重量%）。另外，構成聚醯亞胺膜 A-20 的聚醯亞胺的醯亞胺基濃度為 32.1 重量%。

**【0183】**（合成例 A-21）

於氮氣流下，在 300 ml 的分離式燒瓶中投入 5.365 g 的 m-TB（0.0253 莫耳）、1.847 g 的 TPE-R（0.0063 莫耳）及 7.116 g 的 AABOZ（0.0316 莫耳）以及聚合後的固體成分濃度成為 15 重量%的量的 DMAc，於室溫下進行攪拌並加以溶解。其次，於添加 8.252 g 的 PMDA（0.0378 莫耳）及 7.421 g 的 BPDA（0.0252 莫耳）後，在室溫下繼續攪拌 3 小時並進行聚合反應，而獲得聚醯胺酸溶液 A-21。聚醯胺酸溶液 A-21 的溶液黏度為 22,700 cps。

**【0184】** 其次，於將聚醯胺酸溶液 A-21 以硬化後的厚度成為約 25 μm 的方式均勻地塗佈於厚度為 12 μm 的電解銅箔的單面（表面粗糙度 Rz：2.1 μm）後，在 120°C 下進行加熱乾燥並去除溶媒。進而，於 30 分鐘以內自 120°C 至 360°C 為止進行階段性的熱處理，完成醯亞胺化。對於所得的金屬張積層板，使用氯化鐵水溶液來將銅箔蝕刻去除，而製備聚醯亞胺膜 A-21（非熱塑性、T<sub>g</sub>：320 °C、吸濕率：0.65 重量%）。另外，構成聚醯亞胺膜 A-21 的聚醯亞胺的醯亞胺基濃度為 31.9 重量%。

**【0185】**（合成例 A-22）

於氮氣流下，在 300 ml 的分離式燒瓶中投入 8.110 g 的 m-TB (0.0382 莫耳)、1.861 g 的 TPE-R (0.0064 莫耳) 及 4.360 g 的 APAB (0.0191 莫耳) 以及聚合後的固體成分濃度成為 15 重量% 的量的 DMAc，於室溫下進行攪拌並加以溶解。其次，於添加 8.250 g 的 PMDA (0.0378 莫耳) 及 7.419 g 的 BPDA (0.0252 莫耳) 後，在室溫下繼續攪拌 3 小時並進行聚合反應，而獲得聚醯胺酸溶液 A-22。聚醯胺酸溶液 A-22 的溶液黏度為 24,500 cps。

【0186】 其次，於將聚醯胺酸溶液 A-22 以硬化後的厚度成為約 25  $\mu\text{m}$  的方式均勻地塗佈於厚度為 12  $\mu\text{m}$  的電解銅箔的單面 (表面粗糙度  $R_z$ : 2.1  $\mu\text{m}$ ) 後，在 120°C 下進行加熱乾燥並去除溶媒。進而，於 30 分鐘以內自 120°C 至 360°C 為止進行階段性的熱處理，完成醯亞胺化。對於所得的金屬張積層板，使用氯化鐵水溶液來將銅箔蝕刻去除，而製備聚醯亞胺膜 A-22 (非熱塑性、 $T_g$ : 322°C、吸濕率: 0.57 重量%)。另外，構成聚醯亞胺膜 A-22 的聚醯亞胺的醯亞胺基濃度為 32.0 重量%。

【0187】 (合成例 A-23)

於氮氣流下，在 300 ml 的分離式燒瓶中投入 11.755 g 的 m-TB (0.0554 莫耳) 及 1.799 g 的 TPE-R (0.0062 莫耳) 及聚合後的固體成分濃度成為 15 重量% 的量的 DMAc，於室溫下進行攪拌並加以溶解。其次，於添加 3.966 g 的 PMDA (0.0182 莫耳) 及 12.481 g 的 BPDA (0.0424 莫耳) 後，在室溫下繼續攪拌 3 小時並進行聚合反應，而獲得聚醯胺酸溶液 A-23。聚醯胺酸溶液 A-23 的溶液



黏度為 26,800 cps。

【0188】 其次，於將聚醯胺酸溶液 A-23 以硬化後的厚度成為約 25  $\mu\text{m}$  的方式均勻地塗佈於厚度為 12  $\mu\text{m}$  的電解銅箔的單面（表面粗糙度 Rz：2.1  $\mu\text{m}$ ）後，在 120°C 下進行加熱乾燥並去除溶媒。進而，於 30 分鐘以內自 120°C 至 360°C 為止進行階段性的熱處理，完成醯亞胺化。對於所得的金屬張積層板，使用氯化鐵水溶液來將銅箔蝕刻去除，而製備聚醯亞胺膜 A-23（非熱塑性、Tg：291°C、吸濕率：0.59 重量%）。另外，構成聚醯亞胺膜 A-23 的聚醯亞胺的醯亞胺基濃度為 30.7 重量%。

【0189】 （合成例 A-24）

於氮氣流下，在 300 ml 的分離式燒瓶中投入 14.405 g 的 m-TB（0.0679 莫耳）及聚合後的固體成分濃度成為 15 重量%的量的 DMAc，於室溫下進行攪拌並加以溶解。其次，於添加 11.663 g 的 PMDA（0.0535 莫耳）及 3.933 g 的 BPDA（0.0134 莫耳）後，在室溫下繼續攪拌 3 小時並進行聚合反應，而獲得聚醯胺酸溶液 A-24。聚醯胺酸溶液 A-24 的溶液黏度為 33,600 cps。

【0190】 其次，於將聚醯胺酸溶液 A-24 以硬化後的厚度成為約 25  $\mu\text{m}$  的方式均勻地塗佈於厚度為 12  $\mu\text{m}$  的電解銅箔的單面（表面粗糙度 Rz：2.1  $\mu\text{m}$ ）後，在 120°C 下進行加熱乾燥並去除溶媒。進而，於 30 分鐘以內自 120°C 至 360°C 為止進行階段性的熱處理，完成醯亞胺化。對於所得的金屬張積層板，使用氯化鐵水溶液來將銅箔蝕刻去除，而製備聚醯亞胺膜 A-24（非熱塑性、Tg：400

°C 以上、吸濕率：0.78 重量%)。另外，構成聚醯亞胺膜 A-24 的聚醯亞胺的醯亞胺基濃度為 34.2 重量%。

**【0191】** (合成例 A-25)

於氮氣流下，在 300 ml 的分離式燒瓶中投入 12.201 g 的 m-TB (0.0575 莫耳) 及 1.042 g 的雙苯胺-M (0.0030 莫耳) 以及聚合後的固體成分濃度成為 15 重量%的量的 DMAc，於室溫下進行攪拌並加以溶解。其次，於添加 7.991 g 的 NTCDA (0.0298 莫耳) 及 8.766 g 的 BPDA (0.0298 莫耳) 後，在室溫下繼續攪拌 3 小時並進行聚合反應，而獲得聚醯胺酸溶液 A-25。聚醯胺酸溶液 A-25 的溶液黏度為 30,100 cps。

**【0192】** 其次，於將聚醯胺酸溶液 A-25 以硬化後的厚度成為約 25  $\mu\text{m}$  的方式均勻地塗佈於厚度為 12  $\mu\text{m}$  的電解銅箔的單面 (表面粗糙度 Rz：2.1  $\mu\text{m}$ ) 後，在 120°C 下進行加熱乾燥並去除溶媒。進而，於 30 分鐘以內自 120°C 至 360°C 為止進行階段性的熱處理，完成醯亞胺化。對於所得的金屬張積層板，使用氯化鐵水溶液來將銅箔蝕刻去除，而製備聚醯亞胺膜 A-25 (非熱塑性、Tg：400°C 以上、吸濕率：0.57 重量%)。另外，構成聚醯亞胺膜 A-25 的聚醯亞胺的醯亞胺基濃度為 30.2 重量%。

**【0193】** (合成例 A-26)

於氮氣流下，在 300 ml 的分離式燒瓶中投入 11.204 g 的 m-TB (0.0528 莫耳) 及 0.670 g 的 BAPP (0.0016 莫耳) 以及聚合後的固體成分濃度成為 15 重量%的量的 DMAc，於室溫下進行攪拌並

加以溶解。其次，於添加 5.845 g 的 PMDA( 0.0268 莫耳 ) 及 12.281 g 的 TAHQ ( 0.0268 莫耳 ) 後，在室溫下繼續攪拌 3 小時並進行聚合反應，而獲得聚醯胺酸溶液 A-26。聚醯胺酸溶液 A-26 的溶液黏度為 26,600 cps。

**【0194】** 其次，於將聚醯胺酸溶液 A-26 以硬化後的厚度成為約 25  $\mu\text{m}$  的方式均勻地塗佈於厚度為 12  $\mu\text{m}$  的電解銅箔的單面（表面粗糙度  $R_z$  : 2.1  $\mu\text{m}$ ）後，在 120°C 下進行加熱乾燥並去除溶媒。進而，於 30 分鐘以內自 120°C 至 360°C 為止進行階段性的熱處理，完成醯亞胺化。對於所得的金屬張積層板，使用氯化鐵水溶液來將銅箔蝕刻去除，而製備聚醯亞胺膜 A-26（非熱塑性、 $T_g$  : 304°C、吸濕率 : 0.49 重量%）。另外，構成聚醯亞胺膜 A-26 的聚醯亞胺的醯亞胺基濃度為 26.9 重量%。

**【0195】 [實施例 A-1]**

於將聚醯胺酸溶液 A-1 以硬化後的厚度成為約 2  $\mu\text{m}$  ~ 3  $\mu\text{m}$  的方式均勻地塗佈於厚度為 12  $\mu\text{m}$  的電解銅箔的單面（表面粗糙度  $R_z$  : 0.6  $\mu\text{m}$ ）後，在 120°C 下進行加熱乾燥並去除溶媒。其次，於其上將聚醯胺酸溶液 A-15 以硬化後的厚度成為約 21  $\mu\text{m}$  的方式均勻地進行塗佈，在 120°C 下進行加熱乾燥並去除溶媒。進而，於其上將聚醯胺酸溶液 A-1 以硬化後的厚度成為約 2  $\mu\text{m}$  ~ 3  $\mu\text{m}$  的方式均勻地進行塗佈後，在 120°C 下進行加熱乾燥並去除溶媒。如此，於形成三層聚醯胺酸層後，於 30 分鐘以內自 120°C 至 360°C 為止進行階段性的熱處理，完成醯亞胺化。對於所得的金屬張積

層板，使用氯化鐵水溶液來將銅箔蝕刻去除，而製備多層聚醯亞胺膜 A-1 (CTE: 22 ppm/K、吸濕率: 0.54 重量%、介電常數: 3.58、介電正切: 0.0031)。

**【0196】** [實施例 A-2~實施例 A-21、參考例 A-1~參考例 A-2]

除了使用表 1~表 4 中所示的聚醯胺酸溶液以外，與實施例 A-1 同樣地獲得實施例 A-2~實施例 A-21、參考例 A-1~參考例 A-2 的多層聚醯亞胺膜 A-2~多層聚醯亞胺膜 A-23。求出所得的多層聚醯亞胺膜 A-2~多層聚醯亞胺膜 A-23 的 CTE、吸濕率、介電常數、介電正切。將各測定結果示於表 1~表 4 中。

**【0197】** [表 1]

		實施例 A-2	實施例 A-3	實施例 A-4	實施例 A-5	實施例 A-6	實施例 A-7
多層聚醯亞胺膜的種類		A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7
多層聚醯亞胺 膜中使用的聚 醯胺酸溶液的 種類	熱塑性聚醯亞胺層	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7
	非熱塑性聚醯亞胺層	A-15	A-15	A-15	A-15	A-15	A-15
	熱塑性聚醯亞胺層	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7
CTE[ppm/K]		22	22	22	22	22	22
吸濕率[重量%]		0.54	0.54	0.53	0.53	0.53	0.54
介電常數 (10 GHz)		3.57	3.58	3.58	3.58	3.59	3.60
介電正切 (10 GHz)		0.0031	0.0031	0.0030	0.0030	0.0030	0.0031

【0198】 [表 2]

		實施例 A-8	實施例 A-9	實施例 A-10	實施例 A-11	實施例 A-12	實施例 A-13
多層聚醯亞胺膜的種類		A-8	A-9	A-10	A-11	A-12	A-13
多層聚醯亞胺 膜中使用的聚 醯胺酸溶液的 種類	熱塑性聚醯亞胺層	A-8	A-9	A-10	A-11	A-4	A-4
	非熱塑性聚醯亞胺層	A-15	A-15	A-15	A-15	A-12	A-13
	熱塑性聚醯亞胺層	A-8	A-9	A-10	A-11	A-4	A-4
CTE[ppm/K]		22	22	22	22	20	22
吸濕率[重量%]		0.54	0.54	0.55	0.55	0.53	0.58
介電常數 (10 GHz)		3.59	3.62	3.58	3.57	3.40	3.43
介電正切 (10 GHz)		0.0031	0.0031	0.0032	0.0031	0.0028	0.0035

【0199】 [表 3]

		實施例 A-14	實施例 A-15	實施例 A-16	實施例 A-17	實施例 A-18	實施例 A-19
多層聚醯亞胺膜的種類		A-14	A-15	A-16	A-17	A-18	A-19
多層聚醯亞胺 膜中使用的聚 醯胺酸溶液的 種類	熱塑性聚醯亞胺層	A-4	A-4	A-4	A-4	A-4	A-4
	非熱塑性聚醯亞胺層	A-14	A-16	A-17	A-18	A-19	A-20
	熱塑性聚醯亞胺層	A-4	A-4	A-4	A-4	A-4	A-4
CTE[ppm/K]		22	22	22	22	19	22
吸濕率[重量%]		0.56	0.54	0.52	0.54	0.53	0.56
介電常數 (10 GHz)		3.38	3.57	3.48	3.46	3.48	3.52
介電正切 (10 GHz)		0.0034	0.0031	0.0033	0.0030	0.0030	0.0035

## 【0200】 [表 4]

		實施例 A-20	實施例 A-21	參考例 A-1	參考例 A-2
多層聚醯亞胺膜的種類		A-20	A-21	A-22	A-23
多層聚醯亞胺膜中 使用的聚醯胺酸溶 液的種類	熱塑性聚醯亞胺層	A-4	A-4	A-4	A-4
	非熱塑性聚醯亞胺層	A-21	A-22	A-23	A-24
	熱塑性聚醯亞胺層	A-4	A-4	A-4	A-4
CTE[ppm/K]		22	28	32	18
吸濕率[重量%]		0.59	0.53	0.54	0.70
介電常數 (10 GHz)		3.85	3.56	3.42	3.54
介電正切 (10 GHz)		0.0037	0.0030	0.0032	0.0050

## 【0201】 [實施例 A-22～實施例 A-23]

除了使用表 5 中所示的聚醯胺酸溶液以外，與實施例 A-1 同樣地獲得實施例 A-22～實施例 A-23 的多層聚醯亞胺膜 A-24～多層聚醯亞胺膜 A-25。求出所得的多層聚醯亞胺膜 A-24～多層聚醯亞胺膜 A-25 的 CTE、吸濕率、介電常數、介電正切。將各測定結果示於表 5 中。

## 【0202】 [表 5]

		實施例 A-22	實施例 A-23
多層聚醯亞胺膜的種類		A-24	A-25
多層聚醯亞胺膜中使用的 聚醯胺酸溶液的種類	熱塑性聚醯亞胺層	A-4	A-4
	非熱塑性聚醯亞胺層	A-25	A-26
	熱塑性聚醯亞胺層	A-4	A-4
CTE[ppm/K]		17	24
吸濕率[重量%]		0.54	0.46
介電常數 (10 GHz)		3.48	3.43
介電正切 (10 GHz)		0.0034	0.0030

**【0203】**（合成例 B-1）

於氮氣流下，在反應槽中投入 66.727 重量份的 m-TB（0.314 莫耳份）及 520.681 重量份的 TPE-R（1.781 莫耳份）以及聚合後的固體成分濃度成為 12 重量%的量的 DMAc，於室溫下進行攪拌並加以溶解。其次，於添加 46.620 重量份的 PMDA（0.214 莫耳份）及 565.972 重量份的 BPDA（1.924 莫耳份）後，在室溫下繼續攪拌 3 小時並進行聚合反應，而獲得聚醯胺酸溶液 B-1。聚醯胺酸溶液 B-1 的溶液黏度為 1,420 cps。

**【0204】** 其次，於將聚醯胺酸溶液 B-1 以硬化後的厚度成為約 25  $\mu\text{m}$  的方式均勻地塗佈於厚度為 12  $\mu\text{m}$  的電解銅箔的單面（表面粗糙度 Rz：2.1  $\mu\text{m}$ ）後，在 120°C 下進行加熱乾燥並去除溶媒。進而，於 30 分鐘以內自 120°C 至 360°C 為止進行階段性的熱處理，完成醯亞胺化。對於所得的金屬張積層板，使用氯化鐵水溶液來將銅箔蝕刻去除，而製備聚醯亞胺膜 B-1（熱塑性、Tg：256°C、吸濕率：0.36 重量%）。另外，構成聚醯亞胺膜 B-1 的聚醯亞胺的醯亞胺基濃度為 26.4 重量%。

**【0205】**（合成例 B-2）

於氮氣流下，在反應槽中投入 22.538 重量份的 m-TB（0.106 莫耳份）及 589.682 重量份的 TPE-R（2.017 莫耳份）以及聚合後的固體成分濃度成為 12 重量%的量的 DMAc，於室溫下進行攪拌並加以溶解。其次，於添加 141.722 重量份的 PMDA（0.650 莫耳份）及 446.058 重量份的 BPDA（1.516 莫耳份）後，在室溫下繼

續攪拌 3 小時並進行聚合反應，而獲得聚醯胺酸溶液 B-2。聚醯胺酸溶液 B-2 的溶液黏度為 1,510 cps。

【0206】 其次，於將聚醯胺酸溶液 B-2 以硬化後的厚度成為約 25  $\mu\text{m}$  的方式均勻地塗佈於厚度為 12  $\mu\text{m}$  的電解銅箔的單面（表面粗糙度  $R_z$ ：2.1  $\mu\text{m}$ ）後，在 120°C 下進行加熱乾燥並去除溶媒。進而，於 30 分鐘以內自 120°C 至 360°C 為止進行階段性的熱處理，完成醯亞胺化。對於所得的金屬張積層板，使用氯化鐵水溶液來將銅箔蝕刻去除，而製備聚醯亞胺膜 B-2（熱塑性、 $T_g$ ：242°C、吸濕率：0.35 重量%）。另外，構成聚醯亞胺膜 B-2 的聚醯亞胺的醯亞胺基濃度為 26.5 重量%。

【0207】 （合成例 B-3）

於氮氣流下，在反應槽中投入 45.398 重量份的 m-TB（0.214 莫耳份）及 562.630 重量份的 TPE-R（1.925 莫耳份）以及聚合後的固體成分濃度成為 12 重量%的量的 DMAc，於室溫下進行攪拌並加以溶解。其次，於添加 142.733 重量份的 PMDA（0.654 莫耳份）及 449.239 重量份的 BPDA（1.527 莫耳份）後，在室溫下繼續攪拌 3 小時並進行聚合反應，而獲得聚醯胺酸溶液 B-3。聚醯胺酸溶液 B-3 的溶液黏度為 1,550 cps。

【0208】 其次，於將聚醯胺酸溶液 B-3 以硬化後的厚度成為約 25  $\mu\text{m}$  的方式均勻地塗佈於厚度為 12  $\mu\text{m}$  的電解銅箔的單面（表面粗糙度  $R_z$ ：2.1  $\mu\text{m}$ ）後，在 120°C 下進行加熱乾燥並去除溶媒。進而，於 30 分鐘以內自 120°C 至 360°C 為止進行階段性的熱處理，



完成醯亞胺化。對於所得的金屬張積層板，使用氯化鐵水溶液來將銅箔蝕刻去除，而製備聚醯亞胺膜 B-3（熱塑性、 $T_g$ ：240°C、吸濕率：0.31 重量%）。另外，構成聚醯亞胺膜 B-3 的聚醯亞胺的醯亞胺基濃度為 26.9 重量%。

**【0209】**（合成例 B-4）

於氮氣流下，在反應槽中投入 68.586 重量份的 m-TB（0.323 莫耳份）及 535.190 重量份的 TPE-R（1.831 莫耳份）以及聚合後的固體成分濃度成為 12 重量%的量的 DMAc，於室溫下進行攪拌並加以溶解。其次，於添加 143.758 重量份的 PMDA（0.659 莫耳份）及 452.466 重量份的 BPDA（1.538 莫耳份）後，在室溫下繼續攪拌 3 小時並進行聚合反應，而獲得聚醯胺酸溶液 B-4。聚醯胺酸溶液 B-4 的溶液黏度為 1,580 cps。

**【0210】** 其次，於將聚醯胺酸溶液 B-4 以硬化後的厚度成為約 25  $\mu\text{m}$  的方式均勻地塗佈於厚度為 12  $\mu\text{m}$  的電解銅箔的單面（表面粗糙度  $R_z$ ：2.1  $\mu\text{m}$ ）後，在 120°C 下進行加熱乾燥並去除溶媒。進而，於 30 分鐘以內自 120°C 至 360°C 為止進行階段性的熱處理，完成醯亞胺化。對於所得的金屬張積層板，使用氯化鐵水溶液來將銅箔蝕刻去除，而製備聚醯亞胺膜 B-4（熱塑性、 $T_g$ ：240°C、吸濕率：0.29 重量%）。另外，構成聚醯亞胺膜 B-4 的聚醯亞胺的醯亞胺基濃度為 27.1 重量%。

**【0211】**（合成例 B-5）

於氮氣流下，在反應槽中投入 92.110 重量份的 m-TB（0.434

莫耳份) 及 507.352 重量份的 TPE-R (1.736 莫耳份) 以及聚合後的固體成分濃度成為 12 重量%的量的 DMAc, 於室溫下進行攪拌並加以溶解。其次, 於添加 144.798 重量份的 PMDA (0.664 莫耳份) 及 455.740 重量份的 BPDA (1.549 莫耳份) 後, 在室溫下繼續攪拌 3 小時並進行聚合反應, 而獲得聚醯胺酸溶液 B-5。聚醯胺酸溶液 B-5 的溶液黏度為 1,610 cps。

【0212】 其次, 於將聚醯胺酸溶液 B-5 以硬化後的厚度成為約 25  $\mu\text{m}$  的方式均勻地塗佈於厚度為 12  $\mu\text{m}$  的電解銅箔的單面 (表面粗糙度 Rz : 2.1  $\mu\text{m}$ ) 後, 在 120°C 下進行加熱乾燥並去除溶媒。進而, 於 30 分鐘以內自 120°C 至 360°C 為止進行階段性的熱處理, 完成醯亞胺化。對於所得的金屬張積層板, 使用氯化鐵水溶液來將銅箔蝕刻去除, 而製備聚醯亞胺膜 B-5 (熱塑性、Tg : 244°C、吸濕率 : 0.27 重量%)。另外, 構成聚醯亞胺膜 B-5 的聚醯亞胺的醯亞胺基濃度為 27.4 重量%。

【0213】 (合成例 B-6)

於氮氣流下, 在反應槽中投入 140.193 重量份的 m-TB (0.660 莫耳份) 及 450.451 重量份的 TPE-R (1.541 莫耳份) 以及聚合後的固體成分濃度成為 12 重量%的量的 DMAc, 於室溫下進行攪拌並加以溶解。其次, 於添加 146.924 重量份的 PMDA (0.674 莫耳份) 及 462.431 重量份的 BPDA (1.572 莫耳份) 後, 在室溫下繼續攪拌 3 小時並進行聚合反應, 而獲得聚醯胺酸溶液 B-6。聚醯胺酸溶液 B-6 的溶液黏度為 1,720 cps。

【0214】 其次，於將聚醯胺酸溶液 B-6 以硬化後的厚度成為約 25  $\mu\text{m}$  的方式均勻地塗佈於厚度為 12  $\mu\text{m}$  的電解銅箔的單面（表面粗糙度  $R_z$ ：2.1  $\mu\text{m}$ ）後，在 120°C 下進行加熱乾燥並去除溶媒。進而，於 30 分鐘以內自 120°C 至 360°C 為止進行階段性的熱處理，完成醯亞胺化。對於所得的金屬張積層板，使用氯化鐵水溶液來將銅箔蝕刻去除，而製備聚醯亞胺膜 B-6（熱塑性、 $T_g$ ：248°C、吸濕率：0.27 重量%）。另外，構成聚醯亞胺膜 B-6 的聚醯亞胺的醯亞胺基濃度為 27.8 重量%。

【0215】 （合成例 B-7）

於氮氣流下，在反應槽中投入 73.427 重量份的 APAB（0.322 莫耳份）及 532.900 重量份的 TPE-R（1.823 莫耳份）以及聚合後的固體成分濃度成為 12 重量%的量的 DMAc，於室溫下進行攪拌並加以溶解。其次，於添加 143.143 重量份的 PMDA（0.656 莫耳份）及 450.530 重量份的 BPDA（1.531 莫耳份）後，在室溫下繼續攪拌 3 小時並進行聚合反應，而獲得聚醯胺酸溶液 B-7。聚醯胺酸溶液 B-7 的溶液黏度為 1,280 cps。

【0216】 其次，於將聚醯胺酸溶液 B-7 以硬化後的厚度成為約 25  $\mu\text{m}$  的方式均勻地塗佈於厚度為 12  $\mu\text{m}$  的電解銅箔的單面（表面粗糙度  $R_z$ ：2.1  $\mu\text{m}$ ）後，在 120°C 下進行加熱乾燥並去除溶媒。進而，於 30 分鐘以內自 120°C 至 360°C 為止進行階段性的熱處理，完成醯亞胺化。對於所得的金屬張積層板，使用氯化鐵水溶液來將銅箔蝕刻去除，而製備聚醯亞胺膜 B-7（熱塑性、 $T_g$ ：239°C、

吸濕率：0.31 重量%)。另外，構成聚醯亞胺膜 B-7 的聚醯亞胺的醯亞胺基濃度為 27.0 重量%。

**【0217】** (合成例 B-8)

於氮氣流下，在反應槽中投入 68.586 重量份的 m-TB (0.323 莫耳份) 及 535.190 重量份的 APB (1.831 莫耳份) 以及聚合後的固體成分濃度成為 12 重量%的量的 DMAc，於室溫下進行攪拌並加以溶解。其次，於添加 143.758 重量份的 PMDA (0.659 莫耳份) 及 452.466 重量份的 BPDA (1.538 莫耳份) 後，在室溫下繼續攪拌 3 小時並進行聚合反應，而獲得聚醯胺酸溶液 B-8。聚醯胺酸溶液 B-8 的溶液黏度為 1,190 cps。

**【0218】** 其次，於將聚醯胺酸溶液 B-8 以硬化後的厚度成為約 25  $\mu\text{m}$  的方式均勻地塗佈於厚度為 12  $\mu\text{m}$  的電解銅箔的單面(表面粗糙度 Rz：2.1  $\mu\text{m}$ ) 後，在 120°C 下進行加熱乾燥並去除溶媒。進而，於 30 分鐘以內自 120°C 至 360°C 為止進行階段性的熱處理，完成醯亞胺化。對於所得的金屬張積層板，使用氯化鐵水溶液來將銅箔蝕刻去除，而製備聚醯亞胺膜 B-8 (熱塑性、Tg：235°C、吸濕率：0.31 重量%)。另外，構成聚醯亞胺膜 B-8 的聚醯亞胺的醯亞胺基濃度為 27.1 重量%。

**【0219】** (合成例 B-9)

於氮氣流下，在反應槽中投入 58.109 重量份的 m-TB (0.274 莫耳份) 及 636.745 重量份的 BAPP (1.551 莫耳份) 以及聚合後的固體成分濃度成為 12 重量%的量的 DMAc，於室溫下進行攪拌

並加以溶解。其次，於添加 121.798 重量份的 PMDA (0.558 莫耳份) 及 383.348 重量份的 BPDA (1.303 莫耳份) 後，在室溫下繼續攪拌 3 小時並進行聚合反應，而獲得聚醯胺酸溶液 B-9。聚醯胺酸溶液 B-9 的溶液黏度為 1,780 cps。

**【0220】** 其次，於將聚醯胺酸溶液 B-9 以硬化後的厚度成為約 25  $\mu\text{m}$  的方式均勻地塗佈於厚度為 12  $\mu\text{m}$  的電解銅箔的單面 (表面粗糙度  $R_z$ : 2.1  $\mu\text{m}$ ) 後，在 120°C 下進行加熱乾燥並去除溶媒。進而，於 30 分鐘以內自 120°C 至 360°C 為止進行階段性的熱處理，完成醯亞胺化。對於所得的金屬張積層板，使用氯化鐵水溶液來將銅箔蝕刻去除，而製備聚醯亞胺膜 B-9 (熱塑性、 $T_g$ : 278°C、吸濕率: 0.34 重量%)。另外，構成聚醯亞胺膜 B-9 的聚醯亞胺的醯亞胺基濃度為 22.6 重量%。

**【0221】** (合成例 B-10)

於氮氣流下，在反應槽中投入 70.552 重量份的 m-TB (0.332 莫耳份) 及 550.530 重量份的 TPE-R (1.883 莫耳份) 以及聚合後的固體成分濃度成為 12 重量%的量的 DMAc，於室溫下進行攪拌並加以溶解。其次，於添加 246.465 重量份的 PMDA (1.130 莫耳份) 及 332.454 重量份的 BPDA (1.130 莫耳份) 後，在室溫下繼續攪拌 3 小時並進行聚合反應，而獲得聚醯胺酸溶液 B-10。聚醯胺酸溶液 B-10 的溶液黏度為 2,330 cps。

**【0222】** 其次，於將聚醯胺酸溶液 B-10 以硬化後的厚度成為約 25  $\mu\text{m}$  的方式均勻地塗佈於厚度為 12  $\mu\text{m}$  的電解銅箔的單面 (表

面粗糙度  $R_z$  : 2.1  $\mu\text{m}$  ) 後，在 120°C 下進行加熱乾燥並去除溶媒。進而，於 30 分鐘以內自 120°C 至 360°C 為止進行階段性的熱處理，完成醯亞胺化。對於所得的金屬張積層板，使用氯化鐵水溶液來將銅箔蝕刻去除，而製備聚醯亞胺膜 B-10 (熱塑性、 $T_g$  : 276°C、吸濕率 : 0.41 重量%)。另外，構成聚醯亞胺膜 B-10 的聚醯亞胺的醯亞胺基濃度為 28.0 重量%。

#### 【0223】 (合成例 B-11)

於氮氣流下，在反應槽中投入 616.353 重量份的 TPE-R( 2.108 莫耳份) 及聚合後的固體成分濃度成為 12 重量%的量的 DMAc，於室溫下進行攪拌並加以溶解。其次，於添加 140.726 重量份的 PMDA ( 0.645 莫耳份) 及 442.921 重量份的 BPDA ( 1.505 莫耳份) 後，在室溫下繼續攪拌 3 小時並進行聚合反應，而獲得聚醯胺酸溶液 B-11。聚醯胺酸溶液 B-11 的溶液黏度為 1,530 cps。

【0224】 其次，於將聚醯胺酸溶液 B-11 以硬化後的厚度成為約 25  $\mu\text{m}$  的方式均勻地塗佈於厚度為 12  $\mu\text{m}$  的電解銅箔的單面 (表面粗糙度  $R_z$  : 2.1  $\mu\text{m}$  ) 後，在 120°C 下進行加熱乾燥並去除溶媒。進而，於 30 分鐘以內自 120°C 至 360°C 為止進行階段性的熱處理，完成醯亞胺化。對於所得的金屬張積層板，使用氯化鐵水溶液來將銅箔蝕刻去除，而製備聚醯亞胺膜 B-11 (熱塑性、 $T_g$  : 244°C、吸濕率 : 0.39 重量%)。另外，構成聚醯亞胺膜 B-11 的聚醯亞胺的醯亞胺基濃度為 26.5 重量%。

#### 【0225】 (合成例 B-12)

於氮氣流下，在反應槽中投入 240.725 重量份的 m-TB ( 1.134 莫耳份 ) 及 331.485 重量份的 TPE-R ( 1.134 莫耳份 ) 以及聚合後的固體成分濃度成為 12 重量%的量的 DMAc，於室溫下進行攪拌並加以溶解。其次，於添加 151.369 重量份的 PMDA ( 0.694 莫耳份 ) 及 476.421 重量份的 BPDA ( 1.619 莫耳份 ) 後，在室溫下繼續攪拌 3 小時並進行聚合反應，而獲得聚醯胺酸溶液 B-12。聚醯胺酸溶液 B-12 的溶液黏度為 3,240 cps。

【0226】 其次，於將聚醯胺酸溶液 B-12 以硬化後的厚度成為約 25  $\mu\text{m}$  的方式均勻地塗佈於厚度為 12  $\mu\text{m}$  的電解銅箔的單面 ( 表面粗糙度 Rz : 2.1  $\mu\text{m}$  ) 後，在 120°C 下進行加熱乾燥並去除溶媒。進而，於 30 分鐘以內自 120°C 至 360°C 為止進行階段性的熱處理，完成醯亞胺化。對於所得的金屬張積層板，使用氯化鐵水溶液來將銅箔蝕刻去除，而製備聚醯亞胺膜 B-12 ( 熱塑性、Tg : 260°C、吸濕率 : 0.28 重量% )。另外，構成聚醯亞胺膜 B-12 的聚醯亞胺的醯亞胺基濃度為 28.7 重量%。

【0227】 ( 合成例 B-13 )

於氮氣流下，在反應槽中投入 596.920 重量份的 m-TB ( 2.812 莫耳份 ) 及 91.331 重量份的 TPE-R ( 0.312 莫耳份 ) 以及聚合後的固體成分濃度成為 15 重量%的量的 DMAc，於室溫下進行攪拌並加以溶解。其次，於添加 268.495 重量份的 PMDA ( 1.231 莫耳份 ) 及 543.255 重量份的 BPDA ( 1.846 莫耳份 ) 後，在室溫下繼續攪拌 3 小時並進行聚合反應，而獲得聚醯胺酸溶液 B-13。聚醯胺酸

溶液 B-13 的溶液黏度為 27,310 cps。

【0228】 其次，於將聚醯胺酸溶液 B-13 以硬化後的厚度成為約 25  $\mu\text{m}$  的方式均勻地塗佈於厚度為 12  $\mu\text{m}$  的電解銅箔的單面（表面粗糙度 Rz：2.1  $\mu\text{m}$ ）後，在 120°C 下進行加熱乾燥並去除溶媒。進而，於 30 分鐘以內自 120°C 至 360°C 為止進行階段性的熱處理，完成醯亞胺化。對於所得的金屬張積層板，使用氯化鐵水溶液來將銅箔蝕刻去除，而製備聚醯亞胺膜 B-13（非熱塑性、Tg：305°C、吸濕率：0.52 重量%）。另外，構成聚醯亞胺膜 B-13 的聚醯亞胺的醯亞胺基濃度為 31.2 重量%。

【0229】 （合成例 B-14）

於氮氣流下，在反應槽中投入 606.387 重量份的 m-TB（2.856 莫耳份）及 92.779 重量份的 TPE-R（0.317 莫耳份）以及聚合後的固體成分濃度成為 15 重量%的量的 DMAc，於室溫下進行攪拌並加以溶解。其次，於添加 340.941 重量份的 PMDA（1.563 莫耳份）及 459.892 重量份的 BPDA（1.563 莫耳份）後，在室溫下繼續攪拌 3 小時並進行聚合反應，而獲得聚醯胺酸溶液 B-14。聚醯胺酸溶液 B-14 的溶液黏度為 29,100 cps。

【0230】 其次，於將聚醯胺酸溶液 B-14 以硬化後的厚度成為約 25  $\mu\text{m}$  的方式均勻地塗佈於厚度為 12  $\mu\text{m}$  的電解銅箔的單面（表面粗糙度 Rz：2.1  $\mu\text{m}$ ）後，在 120°C 下進行加熱乾燥並去除溶媒。進而，於 30 分鐘以內自 120°C 至 360°C 為止進行階段性的熱處理，完成醯亞胺化。對於所得的金屬張積層板，使用氯化鐵水溶液來



將銅箔蝕刻去除，而製備聚醯亞胺膜 B-14（非熱塑性、 $T_g$ ：322 °C、吸濕率：0.57 重量%）。另外，構成聚醯亞胺膜 B-14 的聚醯亞胺的醯亞胺基濃度為 31.8 重量%。

**【0231】**（合成例 B-15）

於氮氣流下，在反應槽中投入 685.370 重量份的 m-TB（3.228 莫耳份）及聚合後的固體成分濃度成為 15 重量%的量的 DMAc，於室溫下進行攪拌並加以溶解。其次，於添加 346.815 重量份的 PMDA（1.590 莫耳份）及 467.815 重量份的 BPDA（1.590 莫耳份）後，在室溫下繼續攪拌 3 小時並進行聚合反應，而獲得聚醯胺酸溶液 B-15。聚醯胺酸溶液 B-15 的溶液黏度為 29,900 cps。

**【0232】** 其次，於將聚醯胺酸溶液 B-15 以硬化後的厚度成為約 25  $\mu\text{m}$  的方式均勻地塗佈於厚度為 12  $\mu\text{m}$  的電解銅箔的單面（表面粗糙度  $R_z$ ：2.1  $\mu\text{m}$ ）後，在 120°C 下進行加熱乾燥並去除溶媒。進而，於 30 分鐘以內自 120°C 至 360°C 為止進行階段性的熱處理，完成醯亞胺化。對於所得的金屬張積層板，使用氯化鐵水溶液來將銅箔蝕刻去除，而製備聚醯亞胺膜 B-15（非熱塑性、 $T_g$ ：332 °C、吸濕率：0.63 重量%）。另外，構成聚醯亞胺膜 B-15 的聚醯亞胺的醯亞胺基濃度為 32.4 重量%。

**【0233】**（合成例 B-16）

於氮氣流下，在反應槽中投入 603.059 重量份的 m-TB（2.841 莫耳份）、46.135 重量份的 TPE-Q（0.158 莫耳份）及 54.368 重量份的雙苯胺-M（0.158 莫耳份）以及聚合後的固體成分濃度成為

15 重量%的量的 DMAc，於室溫下進行攪拌並加以溶解。其次，於添加 339.070 重量份的 PMDA（1.555 莫耳份）及 457.368 重量份的 BPDA（1.555 莫耳份）後，在室溫下繼續攪拌 3 小時並進行聚合反應，而獲得聚醯胺酸溶液 B-16。聚醯胺酸溶液 B-16 的溶液黏度為 29,800 cps。

【0234】 其次，於將聚醯胺酸溶液 B-16 以硬化後的厚度成為約 25  $\mu\text{m}$  的方式均勻地塗佈於厚度為 12  $\mu\text{m}$  的電解銅箔的單面（表面粗糙度 Rz：2.1  $\mu\text{m}$ ）後，在 120°C 下進行加熱乾燥並去除溶媒。進而，於 30 分鐘以內自 120°C 至 360°C 為止進行階段性的熱處理，完成醯亞胺化。對於所得的金屬張積層板，使用氯化鐵水溶液來將銅箔蝕刻去除，而製備聚醯亞胺膜 B-16（非熱塑性、Tg：322°C、吸濕率：0.61 重量%）。另外，構成聚醯亞胺膜 B-16 的聚醯亞胺的醯亞胺基濃度為 31.6 重量%。

【0235】（合成例 B-17）

於氮氣流下，在反應槽中投入 598.899 重量份的 m-TB（2.821 莫耳份）、45.817 重量份的 TPE-Q（0.157 莫耳份）及 64.339 重量份的 BAPP（0.157 莫耳份）以及聚合後的固體成分濃度成為 15 重量%的量的 DMAc，於室溫下進行攪拌並加以溶解。其次，於添加 336.731 重量份的 PMDA（1.544 莫耳份）及 454.214 重量份的 BPDA（1.544 莫耳份）後，在室溫下繼續攪拌 3 小時並進行聚合反應，而獲得聚醯胺酸溶液 B-17。聚醯胺酸溶液 B-17 的溶液黏度為 29,200 cps。

【0236】 其次，於將聚醯胺酸溶液 B-17 以硬化後的厚度成為約 25  $\mu\text{m}$  的方式均勻地塗佈於厚度為 12  $\mu\text{m}$  的電解銅箔的單面（表面粗糙度  $R_z$ ：2.1  $\mu\text{m}$ ）後，在 120°C 下進行加熱乾燥並去除溶媒。進而，於 30 分鐘以內自 120°C 至 360°C 為止進行階段性的熱處理，完成醯亞胺化。對於所得的金屬張積層板，使用氯化鐵水溶液來將銅箔蝕刻去除，而製備聚醯亞胺膜 B-17（非熱塑性、 $T_g$ ：324°C、吸濕率：0.58 重量%）。另外，構成聚醯亞胺膜 B-17 的聚醯亞胺的醯亞胺基濃度為 31.4 重量%。

【0237】 （合成例 B-18）

於氮氣流下，在反應槽中投入 606.387 重量份的 m-TB（2.856 莫耳份）及 92.779 重量份的 TPE-Q（0.317 莫耳份）以及聚合後的固體成分濃度成為 15 重量%的量的 DMAc，於室溫下進行攪拌並加以溶解。其次，於添加 340.941 重量份的 PMDA（1.563 莫耳份）及 459.892 重量份的 BPDA（1.563 莫耳份）後，在室溫下繼續攪拌 3 小時並進行聚合反應，而獲得聚醯胺酸溶液 B-18。聚醯胺酸溶液 B-18 的溶液黏度為 32,800 cps。

【0238】 其次，於將聚醯胺酸溶液 B-18 以硬化後的厚度成為約 25  $\mu\text{m}$  的方式均勻地塗佈於厚度為 12  $\mu\text{m}$  的電解銅箔的單面（表面粗糙度  $R_z$ ：2.1  $\mu\text{m}$ ）後，在 120°C 下進行加熱乾燥並去除溶媒。進而，於 30 分鐘以內自 120°C 至 360°C 為止進行階段性的熱處理，完成醯亞胺化。對於所得的金屬張積層板，使用氯化鐵水溶液來將銅箔蝕刻去除，而製備聚醯亞胺膜 B-18（非熱塑性、 $T_g$ ：330

°C、吸濕率：0.59 重量%)。另外，構成聚醯亞胺膜 B-18 的聚醯亞胺的醯亞胺基濃度為 31.8 重量%。

**【0239】** (合成例 B-19)

於氮氣流下，在反應槽中投入 616.159 重量份的 m-TB (2.902 莫耳份) 及 94.275 重量份的 TPE-R (0.322 莫耳份) 以及聚合後的固體成分濃度成為 15 重量%的量的 DMAc，於室溫下進行攪拌並加以溶解。其次，於添加 415.723 重量份的 PMDA (1.906 莫耳份) 及 373.843 重量份的 BPDA (1.271 莫耳份) 後，在室溫下繼續攪拌 3 小時並進行聚合反應，而獲得聚醯胺酸溶液 B-19。聚醯胺酸溶液 B-19 的溶液黏度為 31,500 cps。

**【0240】** 其次，於將聚醯胺酸溶液 B-19 以硬化後的厚度成為約 25  $\mu\text{m}$  的方式均勻地塗佈於厚度為 12  $\mu\text{m}$  的電解銅箔的單面 (表面粗糙度 Rz : 2.1  $\mu\text{m}$ ) 後，在 120°C 下進行加熱乾燥並去除溶媒。進而，於 30 分鐘以內自 120°C 至 360°C 為止進行階段性的熱處理，完成醯亞胺化。對於所得的金屬張積層板，使用氯化鐵水溶液來將銅箔蝕刻去除，而製備聚醯亞胺膜 B-19 (非熱塑性、Tg : 342 °C、吸濕率：0.56 重量%)。另外，構成聚醯亞胺膜 B-19 的聚醯亞胺的醯亞胺基濃度為 32.3 重量%。

**【0241】** (合成例 B-20)

於氮氣流下，在反應槽中投入 626.252 重量份的 m-TB (2.950 莫耳份) 及 95.819 重量份的 TPE-R (0.328 莫耳份) 以及聚合後的固體成分濃度成為 15 重量%的量的 DMAc，於室溫下進行攪拌並

加以溶解。其次，於添加 492.954 重量份的 PMDA ( 2.260 莫耳份 ) 及 284.975 重量份的 BPDA ( 0.969 莫耳份 ) 後，在室溫下繼續攪拌 3 小時並進行聚合反應，而獲得聚醯胺酸溶液 B-20。聚醯胺酸溶液 B-20 的溶液黏度為 34,100 cps。

【0242】 其次，於將聚醯胺酸溶液 B-20 以硬化後的厚度成為約 25  $\mu\text{m}$  的方式均勻地塗佈於厚度為 12  $\mu\text{m}$  的電解銅箔的單面 ( 表面粗糙度  $R_z$  : 2.1  $\mu\text{m}$  ) 後，在 120°C 下進行加熱乾燥並去除溶媒。進而，於 30 分鐘以內自 120°C 至 360°C 為止進行階段性的熱處理，完成醯亞胺化。對於所得的金屬張積層板，使用氯化鐵水溶液來將銅箔蝕刻去除，而製備聚醯亞胺膜 B-20 ( 非熱塑性、 $T_g$  : 364 °C、吸濕率 : 0.68 重量 % )。另外，構成聚醯亞胺膜 B-20 的聚醯亞胺的醯亞胺基濃度為 32.9 重量 %。

【0243】 ( 合成例 B-21 )

於氮氣流下，在反應槽中投入 517.831 重量份的 m-TB ( 2.439 莫耳份 ) 及 79.230 重量份的 TPE-R ( 0.271 莫耳份 ) 以及聚合後的固體成分濃度成為 15 重量 % 的量的 DMAc，於室溫下進行攪拌並加以溶解。其次，於添加 291.151 重量份的 PMDA ( 1.335 莫耳份 ) 及 611.788 重量份的 TAHQ ( 1.335 莫耳份 ) 後，在室溫下繼續攪拌 3 小時並進行聚合反應，而獲得聚醯胺酸溶液 B-21。聚醯胺酸溶液 B-21 的溶液黏度為 33,200 cps。

【0244】 其次，於將聚醯胺酸溶液 B-21 以硬化後的厚度成為約 25  $\mu\text{m}$  的方式均勻地塗佈於厚度為 12  $\mu\text{m}$  的電解銅箔的單面 ( 表

面粗糙度  $R_z$  : 2.1  $\mu\text{m}$  ) 後，在 120°C 下進行加熱乾燥並去除溶媒。進而，於 30 分鐘以內自 120°C 至 360°C 為止進行階段性的熱處理，完成醯亞胺化。對於所得的金屬張積層板，使用氯化鐵水溶液來將銅箔蝕刻去除，而製備聚醯亞胺膜 B-21 (非熱塑性、 $T_g$  : 296°C、吸濕率 : 0.54 重量%)。另外，構成聚醯亞胺膜 B-21 的聚醯亞胺的醯亞胺基濃度為 26.8 重量%。

**【0245】** (合成例 B-22)

於氮氣流下，在反應槽中投入 587.744 重量份的 m-TB (2.769 莫耳份) 及 89.927 重量份的 TPE-R (0.308 莫耳份) 以及聚合後的固體成分濃度成為 15 重量%的量的 DMAc，於室溫下進行攪拌並加以溶解。其次，於添加 198.275 重量份的 PMDA (0.909 莫耳份) 及 624.054 重量份的 BPDA (2.121 莫耳份) 後，在室溫下繼續攪拌 3 小時並進行聚合反應，而獲得聚醯胺酸溶液 B-22。聚醯胺酸溶液 B-22 的溶液黏度為 26,800 cps。

**【0246】** 其次，於將聚醯胺酸溶液 B-22 以硬化後的厚度成為約 25  $\mu\text{m}$  的方式均勻地塗佈於厚度為 12  $\mu\text{m}$  的電解銅箔的單面 (表面粗糙度  $R_z$  : 2.1  $\mu\text{m}$  ) 後，在 120°C 下進行加熱乾燥並去除溶媒。進而，於 30 分鐘以內自 120°C 至 360°C 為止進行階段性的熱處理，完成醯亞胺化。對於所得的金屬張積層板，使用氯化鐵水溶液來將銅箔蝕刻去除，而製備聚醯亞胺膜 B-22 (非熱塑性、 $T_g$  : 291°C、吸濕率 : 0.59 重量%)。另外，構成聚醯亞胺膜 B-22 的聚醯亞胺的醯亞胺基濃度為 30.7 重量%。

**【0247】**（合成例 B-23）

於氮氣流下，在反應槽中投入 456.183 重量份的 m-TB（2.149 莫耳份）及 269.219 重量份的 TPE-R（0.921 莫耳份）以及聚合後的固體成分濃度成為 15 重量%的量的 DMAc，於室溫下進行攪拌並加以溶解。其次，於添加 329.772 重量份的 PMDA（1.512 莫耳份）及 444.826 重量份的 BPDA（1.512 莫耳份）後，在室溫下繼續攪拌 3 小時並進行聚合反應，而獲得聚醯胺酸溶液 B-23。聚醯胺酸溶液 B-23 的溶液黏度為 26,400 cps。

**【0248】** 其次，於將聚醯胺酸溶液 B-23 以硬化後的厚度成為約 25  $\mu\text{m}$  的方式均勻地塗佈於厚度為 12  $\mu\text{m}$  的電解銅箔的單面（表面粗糙度 Rz：2.1  $\mu\text{m}$ ）後，在 120°C 下進行加熱乾燥並去除溶媒。進而，於 30 分鐘以內自 120°C 至 360°C 為止進行階段性的熱處理，完成醯亞胺化。對於所得的金屬張積層板，使用氯化鐵水溶液來將銅箔蝕刻去除，而製備聚醯亞胺膜 B-23（非熱塑性、Tg：285°C、吸濕率：0.53 重量%）。另外，構成聚醯亞胺膜 B-23 的聚醯亞胺的醯亞胺基濃度為 30.7 重量%。

**【0249】**（合成例 B-24）

於氮氣流下，在反應槽中投入 720.230 重量份的 m-TB（3.393 莫耳份）及聚合後的固體成分濃度成為 15 重量%的量的 DMAc，於室溫下進行攪拌並加以溶解。其次，於添加 583.127 重量份的 PMDA（2.673 莫耳份）及 196.644 重量份的 BPDA（0.668 莫耳份）後，在室溫下繼續攪拌 3 小時並進行聚合反應，而獲得聚醯胺酸

溶液 B-24。聚醯胺酸溶液 B-24 的溶液黏度為 33,600 cps。

【0250】 其次，於將聚醯胺酸溶液 B-24 以硬化後的厚度成為約 25  $\mu\text{m}$  的方式均勻地塗佈於厚度為 12  $\mu\text{m}$  的電解銅箔的單面（表面粗糙度 Rz：2.1  $\mu\text{m}$ ）後，在 120°C 下進行加熱乾燥並去除溶媒。進而，於 30 分鐘以內自 120°C 至 360°C 為止進行階段性的熱處理，完成醯亞胺化。對於所得的金屬張積層板，使用氯化鐵水溶液來將銅箔蝕刻去除，而製備聚醯亞胺膜 B-24（非熱塑性、Tg：400°C 以上、吸濕率：0.78 重量%）。另外，構成聚醯亞胺膜 B-24 的聚醯亞胺的醯亞胺基濃度為 34.2 重量%。

【0251】 [實施例 B-1]

使用多歧管式的 3 層共擠壓多層模具，以聚醯胺酸溶液 B-2/聚醯胺酸溶液 B-18/聚醯胺酸溶液 B-2 的順序的三層結構連續擠壓並塗佈於環狀帶形狀的不鏽鋼製的支持基材上，於 130°C 下進行 3 分鐘加熱乾燥並去除溶媒。其後，自 130°C 至 360°C 為止進行階段性的熱處理，完成醯亞胺化，而製備熱塑性聚醯亞胺層/非熱塑性聚醯亞胺層/熱塑性聚醯亞胺層的厚度分別為 2.0  $\mu\text{m}$ /21  $\mu\text{m}$ /2.0  $\mu\text{m}$  的聚醯亞胺膜 B-1'。藉由刀口法將支持基材上的聚醯亞胺膜 B-1' 剝離，而製備寬度方向的長度為 1100 mm 的長條狀聚醯亞胺膜 B-1。

長條狀聚醯亞胺膜 B-1 的評價結果為如下所述。

CTE：19 ppm/K

面內延遲（RO）：9 nm



寬度方向 (TD 方向) 的面內延遲 (RO) 的偏差 ( $\Delta RO$ ): 2 nm

於溫度 320°C 的環境下、壓力 340 MPa/m<sup>2</sup>、保持期間 15 分鐘  
的加壓前後的面內延遲 (RO) 的變化量: 13 nm

吸濕率: 0.56 重量%

介電常數 (10 GHz): 3.56、介電正切 (10 GHz): 0.0032

**【0252】** [實施例 B-2~實施例 B-18、參考例 B-1~參考例 B-5]

除了使用表 6~表 9 中所示的聚醯胺酸溶液以外，與實施例 B-1 同樣地獲得實施例 B-2~實施例 B-18、參考例 B-1~參考例 B-5 的長條狀聚醯亞胺膜 B-2~長條狀聚醯亞胺膜 B-23。求出所得的長條狀聚醯亞胺膜 B-2~長條狀聚醯亞胺膜 B-23 的 CTE、面內延遲 (RO)、寬度方向 (TD 方向) 的面內延遲 (RO) 的偏差 ( $\Delta RO$ )、於溫度 320°C 的環境下、壓力 340 MPa/m<sup>2</sup>、保持期間 15 分鐘的加壓前後的面內延遲 (RO) 的變化量、吸濕率。將各測定結果示於表 6~表 9 中。

【0253】 [表 6]

		實施例 B-2	實施例 B-3	實施例 B-4	實施例 B-5	實施例 B-6	實施例 B-7
長條狀聚醯亞胺膜的種類		B-2	B-3	B-4	B-5	B-6	B-7
長條聚醯亞 胺膜中使用 的聚醯胺酸 溶液的種類	熱塑性聚醯亞胺層	B-3	B-4	B-5	B-6	B-1	B-7
	非熱塑性聚醯亞胺層	B-18	B-18	B-18	B-18	B-18	B-18
	熱塑性聚醯亞胺層	B-3	B-4	B-5	B-6	B-1	B-7
CTE[ppm/K]		19	19	19	19	19	19
面內延遲 (RO) [nm]		9	10	11	13	9	9
寬度方向(TD 方向)的面內延遲(RO) 的偏差 (ΔRO) [nm]		3	1	2	2	1	1
於溫度 320°C 的環境下、壓力 340 MPa/m <sup>2</sup> 、保持期間 15 分鐘的加壓前 後的面內延遲 (RO) 的變化量[nm]		8	4	4	3	6	4
吸濕率[重量%]		0.53	0.52	0.52	0.51	0.53	0.53
介電常數 (10 GHz)		3.57	3.57	3.57	3.59	3.57	3.59
介電正切 (10 GHz)		0.0032	0.0031	0.0031	0.0031	0.0032	0.0032

【0254】 [表 7]

		實施例 B-8	實施例 B-9	實施例 B-10	實施例 B-11	實施例 B-12	實施例 B-13
長條狀聚醯亞胺膜的種類		B-8	B-9	B-10	B-11	B-12	B-13
長條聚醯亞 胺膜中使用 的聚醯胺酸 溶液的種類	熱塑性聚醯亞胺層	B-8	B-9	B-10	B-4	B-4	B-4
	非熱塑性聚醯亞胺層	B-18	B-18	B-18	B-13	B-14	B-15
	熱塑性聚醯亞胺層	B-8	B-9	B-10	B-4	B-4	B-4
CTE[ppm/K]		19	19	19	19	19	19
面內延遲 (RO) [nm]		10	9	19	6	11	10
寬度方向(TD 方向)的面內延遲(RO) 的偏差 (ΔRO) [nm]		1	1	1	1	2	1
於溫度 320°C 的環境下、壓力 340 MPa/m <sup>2</sup> 、保持期間 15 分鐘的加壓前 後的面內延遲 (RO) 的變化量[nm]		9	3	1	16	5	4
吸濕率[重量%]		0.52	0.57	0.58	0.46	0.51	0.55
介電常數 (10 GHz)		3.58	3.61	3.57	3.48	3.40	3.43
介電正切 (10 GHz)		0.0032	0.0032	0.0033	0.0028	0.0028	0.0035

【0255】 [表 8]

		實施例 B-14	實施例 B-15	實施例 B-16	實施例 B-17	實施例 B-18
長條狀聚醯亞胺膜的種類		B-14	B-15	B-16	B-17	B-18
長條聚醯亞 胺膜中使用 的聚醯胺酸 溶液的種類	熱塑性聚醯亞胺層	B-4	B-4	B-4	B-4	B-4
	非熱塑性聚醯亞胺層	B-16	B-17	B-19	B-20	B-21
	熱塑性聚醯亞胺層	B-4	B-4	B-4	B-4	B-4
CTE[ppm/K]		19	19	19	19	19
面內延遲 (RO) [nm]		12	11	16	21	10
寬度方向 (TD 方向) 的面內延遲 (RO) 的偏差 ( $\Delta$ RO) [nm]		2	2	3	1	1
於溫度 320°C 的環境下、壓力 340 MPa/m <sup>2</sup> 、保持期間 15 分鐘的加壓前後 的面內延遲 (RO) 的變化量[nm]		4	5	4	2	18
吸濕率[重量%]		0.54	0.51	0.51	0.62	0.54
介電常數 (10 GHz)		3.38	3.58	3.57	3.48	3.48
介電正切 (10 GHz)		0.0034	0.0030	0.0031	0.0033	0.0042

【0256】 [表 9]

		參考例 B-1	參考例 B-2	參考例 B-3	參考例 B-4	參考例 B-5
長條狀聚醯亞胺膜的種類		B-19	B-20	B-21	B-22	B-23
長條聚醯亞 胺膜中使用 的聚醯胺酸 溶液的種類	熱塑性聚醯亞胺層	B-11	B-12	B-4	B-4	B-4
	非熱塑性聚醯亞胺層	B-18	B-18	B-22	B-23	B-24
	熱塑性聚醯亞胺層	B-11	B-12	B-4	B-4	B-4
CTE[ppm/K]		19	19	28	26	19
面內延遲 (RO) [nm]		9	8	10	9	9
寬度方向 (TD 方向) 的面內延遲 (RO) 的偏差 (ΔRO) [nm]		2	2	2	3	2
於溫度 320°C 的環境下、壓力 340 MPa/m <sup>2</sup> 、保持期間 15 分鐘的加壓前後的 面內延遲 (RO) 的變化量[nm]		23	3	31	27	2
吸濕率[重量%]		0.59	0.51	0.52	0.50	0.72
介電常數 (10 GHz)		3.56	3.60	3.42	3.54	3.54
介電正切 (10 GHz)		0.0032	0.0031	0.0032	0.0028	0.0050

【0257】 [實施例 B-19]

將聚醯胺酸溶液 B-2 以硬化後的厚度成為 2.0 μm 的方式均勻地塗佈於長條狀的銅箔（壓延銅箔、JX 金屬股份有限公司製造、商品名：GHY5-93F-HA-V2 箔、厚度：12 μm、熱處理後的拉伸彈性係數：18 GPa）的表面，在 120°C 下進行 1 分鐘加熱乾燥並去除溶媒。於其上將聚醯胺酸溶液 B-18 以硬化後的厚度成為 21 μm 的方式均勻地進行塗佈後，在 120°C 下進行 3 分鐘加熱乾燥並去除溶媒。進而，於其上將聚醯胺酸溶液 B-2 以硬化後的厚度成為 2.0 μm 的方式均勻地進行塗佈後，在 120°C 下進行 1 分鐘加熱乾燥並去除溶媒。其後，自 130°C 至 360°C 為止進行階段性的熱處理，完成醯

亞胺化，而製備單面銅張積層板 B-1。於所述單面銅張積層板 B-1 的聚醯亞胺層側重疊銅箔，於溫度 320°C、壓力 340 MPa/m<sup>2</sup> 的條件下進行 15 分鐘熱壓接，而製備兩面銅張積層板 B-1。

流延面側剝離強度：◎，壓接面側剝離強度：○。

**【0258】 [實施例 B-20～實施例 B-36、參考例 B-6～參考例 B-10]**

除了使用表 10～表 13 中所示的聚醯胺酸溶液以外，與實施例 B-19 同樣地獲得實施例 B-20～實施例 B-36、參考例 B-6～參考例 B-10 的兩面銅張積層板 B-2～兩面銅張積層板 B-23。求出所得的兩面銅張積層板 B-2～兩面銅張積層板 B-23 的流延面側剝離強度、壓接面側剝離強度。將各測定結果示於表 10～表 13 中。

**【0259】 [表 10]**

		實施例 B-20	實施例 B-21	實施例 B-22	實施例 B-23	實施例 B-24	實施例 B-25
兩面銅張積層板的種類		B-2	B-3	B-4	B-5	B-6	B-7
聚醯胺酸溶 液的種類	熱塑性聚醯亞胺層	B-3	B-4	B-5	B-6	B-1	B-7
	非熱塑性聚醯亞胺 層	B-18	B-18	B-18	B-18	B-18	B-18
	熱塑性聚醯亞胺層	B-3	B-4	B-5	B-6	B-1	B-7
流延面側剝離強度		◎	◎	◎	○	◎	◎
壓接面側剝離強度		◎	◎	◎	△	○	◎

【0260】 [表 11]

		實施例 B-26	實施例 B-27	實施例 B-28	實施例 B-29	實施例 B-30	實施例 B-31
兩面銅張積層板的種類		B-8	B-9	B-10	B-11	B-12	B-13
聚醯胺酸溶 液的種類	熱塑性聚醯 亞胺層	B-8	B-9	B-10	B-4	B-4	B-4
	非熱塑性聚 醯亞胺層	B-18	B-18	B-18	B-13	B-14	B-15
	熱塑性聚醯 亞胺層	B-8	B-9	B-10	B-4	B-4	B-4
流延面側剝離強度		◎	△	△	◎	◎	◎
壓接面側剝離強度		◎	△	△	◎	◎	◎

【0261】 [表 12]

		實施例 B-32	實施例 B-33	實施例 B-34	實施例 B-35	實施例 B-36
兩面銅張積層板的種類		B-14	B-15	B-16	B-17	B-18
聚醯胺酸溶液 的種類	熱塑性聚醯亞 胺層	B-4	B-4	B-4	B-4	B-4
	非熱塑性聚醯 亞胺層	B-16	B-17	B-19	B-20	B-21
	熱塑性聚醯亞 胺層	B-4	B-4	B-4	B-4	B-4
流延面側剝離強度		◎	◎	◎	◎	◎
壓接面側剝離強度		◎	◎	◎	◎	◎

【0262】 [表 13]

		參考例 B-6	參考例 B-7	參考例 B-8	參考例 B-9	參考例 B-10
兩面銅張積層板的種類		B-19	B-20	B-21	B-22	B-23
聚醯胺酸溶液 的種類	熱塑性聚醯亞 胺層	B-11	B-12	B-4	B-4	B-4
	非熱塑性聚醯 亞胺層	B-18	B-18	B-22	B-23	B-24
	熱塑性聚醯亞 胺層	B-11	B-12	B-4	B-4	B-4
流延面側剝離強度		◎	Δ	◎	◎	◎
壓接面側剝離強度		◎	×	◎	◎	◎

## 【0263】 (合成例 C-1)

於氮氣流下，在反應槽中投入 606.387 重量份的 m-TB (2.856 莫耳份) 及 92.779 重量份的 TPE-R (0.317 莫耳份) 以及聚合後的固體成分濃度成為 15 重量%的量的 DMAc，於室溫下進行攪拌並加以溶解。其次，於添加 340.941 重量份的 PMDA (1.563 莫耳份) 及 459.892 重量份的 BPDA (1.563 莫耳份) 後，在室溫下繼續攪拌 3 小時並進行聚合反應，而製備聚醯胺酸溶液 C-1。聚醯胺酸溶液 C-1 的溶液黏度為 29,100 cps。

## 【0264】 (合成例 C-2)

於氮氣流下，在反應槽中投入 606.387 重量份的 m-TB (2.856 莫耳份) 及 92.779 重量份的 TPE-Q (0.317 莫耳份) 以及聚合後的固體成分濃度成為 15 重量%的量的 DMAc，於室溫下進行攪拌並加以溶解。其次，於添加 340.941 重量份的 PMDA (1.563 莫耳



份)及 459.892 重量份的 BPDA (1.563 莫耳份)後,在室溫下繼續攪拌 3 小時並進行聚合反應,而製備聚醯胺酸溶液 C-2。聚醯胺酸溶液 C-2 的溶液黏度為 32,800 cps。

**【0265】** (合成例 C-3)

於氮氣流下,在反應槽中投入 616.159 重量份的 m-TB (2.902 莫耳份)及 94.275 重量份的 TPE-R (0.322 莫耳份)以及聚合後的固體成分濃度成為 15 重量%的量的 DMAc,於室溫下進行攪拌並加以溶解。其次,於添加 415.723 重量份的 PMDA (1.906 莫耳份)及 373.843 重量份的 BPDA (1.271 莫耳份)後,在室溫下繼續攪拌 3 小時並進行聚合反應,而製備聚醯胺酸溶液 C-3。聚醯胺酸溶液 C-3 的溶液黏度為 31,500 cps。

**【0266】** (合成例 C-4)

於氮氣流下,在反應槽中投入 637.503 重量份的 m-TB (3.003 莫耳份)及 64.882 重量份的 BAPP (0.158 莫耳份)以及聚合後的固體成分濃度成為 15 重量%的量的 DMAc,於室溫下進行攪拌並加以溶解。其次,於添加 339.571 重量份的 PMDA (1.557 莫耳份)及 458.044 重量份的 BPDA (1.557 莫耳份)後,在室溫下繼續攪拌 3 小時並進行聚合反應,而製備聚醯胺酸溶液 C-4。聚醯胺酸溶液 C-4 的溶液黏度為 24,100 cps。

**【0267】** (合成例 C-5)

於氮氣流下,在反應槽中投入 591.594 重量份的 m-TB (2.787 莫耳份)及 127.109 重量份的 BAPP (0.310 莫耳份)以及聚合後

的固體成分濃度成為 15 重量%的量的 DMAc，於室溫下進行攪拌並加以溶解。其次，於添加 332.624 重量份的 PMDA（1.525 莫耳份）及 448.673 重量份的 BPDA（1.525 莫耳份）後，在室溫下繼續攪拌 3 小時並進行聚合反應，而製備聚醯胺酸溶液 C-5。聚醯胺酸溶液 C-5 的溶液黏度為 23,200 cps。

**【0268】**（合成例 C-6）

於氮氣流下，在反應槽中投入 641.968 重量份的 m-TB（3.024 莫耳份）及 54.830 重量份的雙苯胺-M（0.159 莫耳份）以及聚合後的固體成分濃度成為 15 重量%的量的 DMAc，於室溫下進行攪拌並加以溶解。其次，於添加 341.950 重量份的 PMDA（1.568 莫耳份）及 461.252 重量份的 BPDA（1.568 莫耳份）後，在室溫下繼續攪拌 3 小時並進行聚合反應，而製備聚醯胺酸溶液 C-6。聚醯胺酸溶液 C-6 的溶液黏度為 26,500 cps。

**【0269】**（合成例 C-7）

於氮氣流下，在反應槽中投入 538.432 重量份的 m-TB（2.536 莫耳份）及 185.359 重量份的 TPE-R（0.634 莫耳份）以及聚合後的固體成分濃度成為 15 重量%的量的 DMAc，於室溫下進行攪拌並加以溶解。其次，於添加 408.690 重量份的 PMDA（1.874 莫耳份）及 367.519 重量份的 BPDA（1.249 莫耳份）後，在室溫下繼續攪拌 3 小時並進行聚合反應，而製備聚醯胺酸溶液 C-7。聚醯胺酸溶液 C-7 的溶液黏度為 31,100 cps。

**【0270】**（合成例 C-8）

於氮氣流下，在反應槽中投入 674.489 重量份的 m-TB( 3.177 莫耳份) 及聚合後的固體成分濃度成為 15 重量%的量的 DMAc，於室溫下進行攪拌並加以溶解。其次，於添加 273.047 重量份的 PMDA ( 1.252 莫耳份) 及 552.465 重量份的 BPDA ( 1.878 莫耳份) 後，在室溫下繼續攪拌 3 小時並進行聚合反應，而製備聚醯胺酸溶液 C-8。聚醯胺酸溶液 C-8 的溶液黏度為 26,400 cps。

**【0271】** (合成例 C-9)

於氮氣流下，在反應槽中投入 463.290 重量份的 m-TB( 2.182 莫耳份) 及 273.414 重量份的 TPE-R ( 0.935 莫耳份) 以及聚合後的固體成分濃度成為 15 重量%的量的 DMAc，於室溫下進行攪拌並加以溶解。其次，於添加 401.891 重量份的 PMDA ( 1.843 莫耳份) 及 361.405 重量份的 BPDA ( 1.228 莫耳份) 後，在室溫下繼續攪拌 3 小時並進行聚合反應，而製備聚醯胺酸溶液 C-9。聚醯胺酸溶液 C-9 的溶液黏度為 29,000 cps。

**【0272】** (合成例 C-10)

於氮氣流下，在反應槽中投入 589.033 重量份的 m-TB( 2.775 莫耳份) 及 111.762 重量份的 APAB ( 0.490 莫耳份) 以及聚合後的固體成分濃度成為 15 重量%的量的 DMAc，於室溫下進行攪拌並加以溶解。其次，於添加 420.798 重量份的 PMDA ( 1.929 莫耳份) 及 378.407 重量份的 BPDA ( 1.286 莫耳份) 後，在室溫下繼續攪拌 3 小時並進行聚合反應，而製備聚醯胺酸溶液 C-10。聚醯胺酸溶液 C-10 的溶液黏度為 22,700 cps。

**【0273】**（合成例 C-11）

於氮氣流下，在反應槽中投入 500.546 重量份的 m-TB( 2.358 莫耳份) 及 229.756 重量份的 TPE-R ( 0.786 莫耳份) 以及聚合後的固體成分濃度成為 15 重量%的量的 DMAc，於室溫下進行攪拌並加以溶解。其次，於添加 405.262 重量份的 PMDA ( 1.858 莫耳份) 及 364.436 重量份的 BPDA ( 1.239 莫耳份) 後，在室溫下繼續攪拌 3 小時並進行聚合反應，而製備聚醯胺酸溶液 C-11。聚醯胺酸溶液 C-11 的溶液黏度為 29,600 cps。

**【0274】**（合成例 C-12）

於氮氣流下，在反應槽中投入 779.571 重量份的 BAPP( 1.899 莫耳份) 及聚合後的固體成分濃度成為 12 重量%的量的 DMAc，於室溫下進行攪拌並加以溶解。其次，於添加 420.430 重量份的 PMDA ( 1.928 莫耳份) 後，在室溫下繼續攪拌 3 小時並進行聚合反應，而製備聚醯胺酸溶液 C-12。聚醯胺酸溶液 C-12 的溶液黏度為 2,210 cps。

**【0275】**（合成例 C-13）

於氮氣流下，在反應槽中投入 616.159 重量份的 m-TB( 2.902 莫耳份) 及 94.275 重量份的 APB ( 0.322 莫耳份) 以及聚合後的固體成分濃度成為 15 重量%的量的 DMAc，於室溫下進行攪拌並加以溶解。其次，於添加 415.723 重量份的 PMDA ( 1.906 莫耳份) 及 373.843 重量份的 BPDA ( 1.271 莫耳份) 後，在室溫下繼續攪拌 3 小時並進行聚合反應，而製備聚醯胺酸溶液 C-13。聚醯胺酸

溶液 C-13 的溶液黏度為 12,700 cps。

**【0276】**（合成例 C-14）

於氮氣流下，在反應槽中投入 628.877 重量份的 m-TB( 2.962 莫耳份) 及 65.261 重量份的 3,3'-DAPM ( 0.329 莫耳份) 以及聚合後的固體成分濃度成為 15 重量%的量的 DMAc，於室溫下進行攪拌並加以溶解。其次，於添加 424.303 重量份的 PMDA ( 1.945 莫耳份) 及 381.559 重量份的 BPDA ( 1.297 莫耳份) 後，在室溫下繼續攪拌 3 小時並進行聚合反應，而製備聚醯胺酸溶液 C-14。聚醯胺酸溶液 C-14 的溶液黏度為 31,400 cps。

**【0277】**（合成例 C-15）

於氮氣流下，在反應槽中投入 613.786 重量份的 m-TB( 2.891 莫耳份)、28.652 重量份的 DTAm ( 0.161 莫耳份) 及 46.956 重量份的 TPE-Q ( 0.161 莫耳份) 以及聚合後的固體成分濃度成為 15 重量%的量的 DMAc，於室溫下進行攪拌並加以溶解。其次，於添加 345.102 重量份的 PMDA ( 1.582 莫耳份) 及 465.504 重量份的 BPDA ( 1.582 莫耳份) 後，在室溫下繼續攪拌 3 小時並進行聚合反應，而製備聚醯胺酸溶液 C-15。聚醯胺酸溶液 C-15 的溶液黏度為 24,400 cps。

**【0278】**（合成例 C-16）

於氮氣流下，在反應槽中投入 607.034 重量份的 m-TB( 2.859 莫耳份)、44.840 重量份的 BAPM ( 0.159 莫耳份) 及 46.439 重量份的 TPE-Q ( 0.159 莫耳份) 以及聚合後的固體成分濃度成為 15

重量%的量的 DMAc，於室溫下進行攪拌並加以溶解。其次，於添加 341.305 重量份的 PMDA（1.565 莫耳份）及 460.383 重量份的 BPDA（1.565 莫耳份）後，在室溫下繼續攪拌 3 小時並進行聚合反應，而製備聚醯胺酸溶液 C-16。聚醯胺酸溶液 C-16 的溶液黏度為 27,100 cps。

**【0279】**（合成例 C-17）

於氮氣流下，在反應槽中投入 603.059 重量份的 m-TB（2.841 莫耳份）、54.368 重量份的雙苯胺-P（0.158 莫耳份）及 46.135 重量份的 TPE-Q（0.158 莫耳份）以及聚合後的固體成分濃度成為 15 重量%的量的 DMAc，於室溫下進行攪拌並加以溶解。其次，於添加 339.070 重量份的 PMDA（1.555 莫耳份）及 457.368 重量份的 BPDA（1.555 莫耳份）後，在室溫下繼續攪拌 3 小時並進行聚合反應，而製備聚醯胺酸溶液 C-17。聚醯胺酸溶液 C-17 的溶液黏度為 29,200 cps。

**【0280】**（合成例 C-18）

於氮氣流下，在反應槽中投入 599.272 重量份的 m-TB（2.823 莫耳份）、63.445 重量份的 DTBAB（0.157 莫耳份）及 45.845 重量份的 TPE-Q（0.157 莫耳份）以及聚合後的固體成分濃度成為 15 重量%的量的 DMAc，於室溫下進行攪拌並加以溶解。其次，於添加 336.941 重量份的 PMDA（1.545 莫耳份）及 454.497 重量份的 BPDA（1.545 莫耳份）後，在室溫下繼續攪拌 3 小時並進行聚合反應，而製備聚醯胺酸溶液 C-18。聚醯胺酸溶液 C-18 的溶液黏度

為 28,800 cps。

**【0281】**（合成例 C-19）

於氮氣流下，在反應槽中投入 610.050 重量份的 m-TB( 2.874 莫耳份) 及 52.104 重量份的雙苯胺-M (0.151 莫耳份) 以及聚合後的固體成分濃度成為 15 重量%的量的 DMAc，於室溫下進行攪拌並加以溶解。其次，於添加 399.526 重量份的 NTCDA ( 1.490 莫耳份) 及 438.320 重量份的 BPDA ( 1.490 莫耳份) 後，在室溫下繼續攪拌 3 小時並進行聚合反應，而製備聚醯胺酸溶液 C-19。聚醯胺酸溶液 C-19 的溶液黏度為 29,200 cps。

**【0282】**（合成例 C-20）

於氮氣流下，在反應槽中投入 560.190 重量份的 m-TB( 2.639 莫耳份) 及 33.503 重量份的 BAPP (0.082 莫耳份) 以及聚合後的固體成分濃度成為 15 重量%的量的 DMAc，於室溫下進行攪拌並加以溶解。其次，於添加 292.237 重量份的 PMDA ( 1.340 莫耳份) 及 614.071 重量份的 TAHQ ( 1.340 莫耳份) 後，在室溫下繼續攪拌 3 小時並進行聚合反應，而製備聚醯胺酸溶液 C-20。聚醯胺酸溶液 C-20 的溶液黏度為 26,100 cps。

**【0283】** [實施例 C-1]

於將聚醯胺酸溶液 C-1 以硬化後的厚度成為約 25  $\mu\text{m}$  的方式均勻地塗佈於厚度為 12  $\mu\text{m}$  的電解銅箔的單面（表面粗糙度 Rz：0.6  $\mu\text{m}$ ）後，在 120°C 下進行加熱乾燥並去除溶媒。進而，於 30 分鐘以內自 120°C 至 360°C 為止進行階段性的熱處理，完成醯亞胺

化。使用氯化鐵水溶液來將銅箔蝕刻去除，而製備聚醯亞胺膜 C-1 (CTE : 18.1 ppm/K、Tg : 322°C、吸濕率 : 0.57 重量%、霧度 : 74.5%、膜伸長率 : 48%、介電常數 : 3.42、介電正切 : 0.0028)。

**【0284】** [實施例 C-2~實施例 C-9 及參考例 C-1~參考例 C-2]

除了使用表 14 及表 15 中所示的聚醯胺酸溶液以外，與實施例 C-1 同樣地製備聚醯亞胺膜 C-2~聚醯亞胺膜 C-11。關於聚醯亞胺膜 C-2~聚醯亞胺膜 C-11，求出 CTE、Tg、吸濕率、霧度、膜伸長率、介電常數及介電正切。將該些測定結果示於表 14 及表 15 中。

**【0285】** [表 14]

	實施例 C-2	實施例 C-3	實施例 C-4	實施例 C-5	實施例 C-6	實施例 C-7
聚醯胺酸溶液的種類	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7
聚醯亞胺膜的種類	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7
CTE[ppm/K]	17.0	15.6	16.1	22.3	15.8	23.8
吸濕率[重量%]	0.54	0.61	0.59	0.60	0.60	0.58
Tg[°C]	330	342	318	312	322	314
霧度[%]	67.6	67.8	71.4	73.5	68.9	74.7
膜伸長率[%]	33	42	35	37	31	42
介電常數	3.50	3.54	3.40	3.50	3.39	3.50
介電正切 ( $\times 10^{-4}$ )	32	34	31	32	35	31



## 【0286】 [表 15]

	參考例 C-1	參考例 C-2	實施例 C-8	實施例 C-9
聚醯胺酸溶液的種類	C-8	C-9	C-10	C-11
聚醯亞胺膜的種類	C-8	C-9	C-10	C-11
CTE[ppm/K]	15.8	32.7	32.2	26.1
吸濕率[重量%]	0.60	0.57	0.59	0.58
Tg[°C]	314	296	340	307
霧度[%]	73.6	79.9	87.0	77.8
膜伸長率[%]	22	47	30	44
介電常數	3.47	3.54	3.49	3.52
介電正切 ( $\times 10^{-4}$ )	31	29	33	30

## 【0287】 [實施例 C-10]

除了使用聚醯胺酸溶液 C-11 並自 120°C 至 360°C 為止進行 5 小時階段性的熱處理以外，與實施例 C-1 同樣地製備聚醯亞胺膜 C-12 (CTE: 10.2 ppm/K、Tg: 307°C、吸濕率: 0.61 重量%、霧度: 74.2%、膜伸長率: 41%)。

## 【0288】 [實施例 C-11]

於將聚醯胺酸溶液 C-15 以硬化後的厚度成為約 2  $\mu\text{m}$  ~ 3  $\mu\text{m}$  的方式均勻地塗佈於厚度為 12  $\mu\text{m}$  的電解銅箔的單面 (表面粗糙度 Rz: 0.6  $\mu\text{m}$ ) 後，在 120°C 下進行加熱乾燥並去除溶媒。其次，於其上將聚醯胺酸溶液 C-1 以硬化後的厚度成為約 21  $\mu\text{m}$  的方式均勻地進行塗佈，在 120°C 下進行加熱乾燥並去除溶媒。進而，於其上將聚醯胺酸溶液 C-15 以硬化後的厚度成為約 2  $\mu\text{m}$  ~ 3  $\mu\text{m}$  的方式均勻地進行塗佈後，在 120°C 下進行加熱乾燥並去除溶媒。如

此，於形成三層聚醯胺酸層後，自 120°C 至 360°C 為止進行 30 分鐘階段性的熱處理，完成醯亞胺化，而製備金屬張積層板 C-11。未確認到金屬張積層板 C-11 中的聚醯亞胺層的膨脹等不良狀況。

**【0289】** [實施例 C-12～實施例 C-17]

除了使用聚醯胺酸溶液 C-2～聚醯胺酸溶液 C-7 來代替聚醯胺酸溶液 C-1 以外，與實施例 C-11 同樣地製備金屬張積層板 C-12～金屬張積層板 C-17。於金屬張積層板 C-12～金屬張積層板 C-17 中的任一者中均未確認到聚醯亞胺層的膨脹等不良狀況。

**【0290】** (參考例 C-3)

除了實施例 C-11 中的自 120°C 至 360°C 為止進行 15 分鐘階段性的熱處理以外，與實施例 C-11 同樣地製備金屬張積層板，但於聚醯亞胺層中確認到膨脹。

**【0291】** [實施例 C-18～實施例 C-20]

除了使用聚醯胺酸溶液 C-4～聚醯胺酸溶液 C-6 來代替實施例 C-11 中的聚醯胺酸溶液 C-1 並自 120°C 至 360°C 為止進行 15 分鐘階段性的熱處理以外，與實施例 C-11 同樣地製備金屬張積層板 C-18～金屬張積層板 C-20。於金屬張積層板 C-18～金屬張積層板 C-20 的任一者中均未確認到聚醯亞胺層的膨脹等不良狀況。

**【0292】** (參考例 C-4～參考例 C-6)

除了使用聚醯胺酸溶液 C-2、聚醯胺酸溶液 C-3 及聚醯胺酸溶液 C-7 來代替實施例 C-11 中的聚醯胺酸溶液 C-1 並自 120°C 至 360°C 為止進行 15 分鐘階段性的熱處理以外，與實施例 C-11 同樣

地製備金屬張積層板，但於任一金屬張積層板中於聚醯亞胺層中均確認到膨脹。

**【0293】 [實施例 C-21～實施例 C-26]**

除了使用表 16 中所示的聚醯胺酸溶液以外，與實施例 C-1 同樣地製備聚醯亞胺膜 C-13～聚醯亞胺膜 C-18。關於聚醯亞胺膜 C-13～聚醯亞胺膜 C-18，求出 CTE、T<sub>g</sub>、介電常數及介電正切。將該些測定結果示於表 16 中。

**【0294】 [表 16]**

	實施例 C-21	實施例 C-22	實施例 C-23	實施例 C-24	實施例 C-25	實施例 C-26
聚醯胺酸溶液的種類	C-13	C-14	C-15	C-16	C-17	C-18
聚醯亞胺膜的種類	C-13	C-14	C-15	C-16	C-17	C-18
CTE[ppm/K]	20.0	14.8	16.3	18.0	17.5	19.9
T <sub>g</sub> [°C]	322	334	340	320	332	320
介電常數	3.41	3.41	3.70	3.62	3.60	3.66
介電正切 (×10 <sup>-4</sup> )	39	38	34	32	33	32

**【0295】 [實施例 C-27～實施例 C-30]**

除了使用聚醯胺酸溶液 C-15～聚醯胺酸溶液 C-18 來代替實施例 C-11 中的聚醯胺酸溶液 C-1 並自 120°C 至 360°C 為止進行 15 分鐘階段性的熱處理以外，與實施例 C-11 同樣地製備金屬張積層板 C-27～金屬張積層板 C-30。於金屬張積層板 C-27～金屬張積層板 C-30 的任一者中均未確認到聚醯亞胺層的膨脹等不良狀況。

**【0296】 (參考例 C-7～參考例 C-8)**

除了使用聚醯胺酸溶液 C-13 及聚醯胺酸溶液 C-14 來代替實施例 C-11 中的聚醯胺酸溶液 C-1 並自 120°C 至 360°C 為止進行 15 分鐘階段性的熱處理以外，與實施例 C-11 同樣地製備金屬張積層板，但於任一金屬張積層板中於聚醯亞胺層中均確認到膨脹。

**【0297】 [實施例 C-31～實施例 C-32]**

除了使用表 17 中所示的聚醯胺酸溶液以外，與實施例 C-1 同樣地製備聚醯亞胺膜 C-19～聚醯亞胺膜 C-20。關於聚醯亞胺膜 C-19～聚醯亞胺膜 C-20，求出 CTE、T<sub>g</sub>、介電常數及介電正切。將該些測定結果示於表 17 中。

**【0298】 [表 17]**

	實施例 C-31	實施例 C-32
聚醯胺酸溶液的種類	C-19	C-20
聚醯亞胺膜的種類	C-19	C-20
CTE[ppm/K]	5.4	14.1
T <sub>g</sub> [°C]	>400	304
介電常數	3.51	3.45
介電正切 (×10 <sup>-4</sup> )	35	30

**【0299】** 以上，以例示的目的來對本發明的實施形態進行了詳細說明，但本發明並不受到所述實施形態制約，可進行各種變形。

**【0300】** 本申請案主張基於 2016 年 9 月 29 日提出申請的日本專利申請 2016-191786 號、2016 年 9 月 29 日提出申請的日本專利申請 2016-191787 號、2016 年 12 月 28 日提出申請的日本專利申請 2016-256927 號及 2016 年 12 月 28 日提出申請的日本專利申請

2016-256928 號的優先權，且將所述申請的全部內容引用至本申請案中。

**【符號說明】**

**【0301】**

無

## 【發明申請專利範圍】

【請求項 1】一種聚醯亞胺膜，其於包含非熱塑性聚醯亞胺的非熱塑性聚醯亞胺層的至少一面具有包含熱塑性聚醯亞胺的熱塑性聚醯亞胺層，且所述聚醯亞胺膜的特徵在於滿足下述條件（a-i）～條件（a-iv）：

（a-i）構成所述非熱塑性聚醯亞胺層的非熱塑性聚醯亞胺為芳香族四羧酸殘基及芳香族二胺殘基，且

相對於所述芳香族四羧酸殘基的 100 莫耳份，

由 3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐（BPDA）所衍生的四羧酸殘基（BPDA 殘基）及由 1,4-伸苯基雙(偏苯三甲酸單酯)二酐（TAHQ）所衍生的四羧酸殘基（TAHQ 殘基）中的至少一種以及由均苯四甲酸二酐（PMDA）所衍生的四羧酸殘基（PMDA 殘基）及 2,3,6,7-萘四羧酸二酐（NTCDA）所衍生的四羧酸殘基（NTCDA 殘基）中的至少一種的合計為 80 莫耳份以上，

所述 BPDA 殘基及所述 TAHQ 殘基中的至少一種、與所述 PMDA 殘基及所述 NTCDA 殘基中的至少一種的莫耳比{（BPDA 殘基+TAHQ 殘基）/（PMDA 殘基+NTCDA 殘基）}處於 0.6～1.3 的範圍內；

（a-ii）構成所述熱塑性聚醯亞胺層的熱塑性聚醯亞胺為芳香族四羧酸殘基及芳香族二胺殘基，且

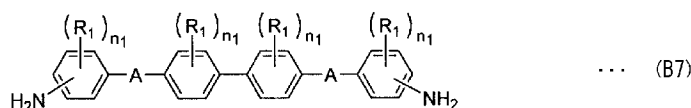
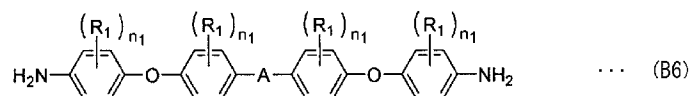
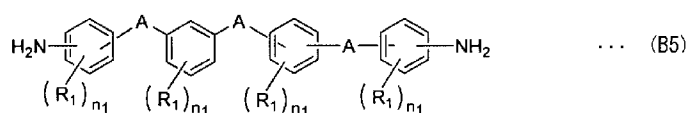
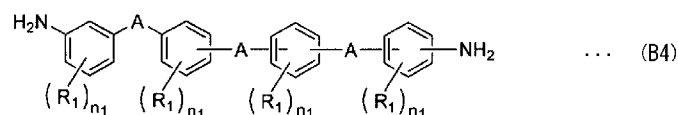
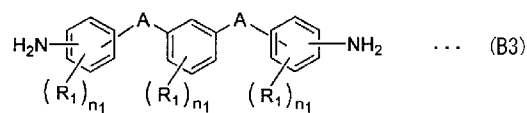
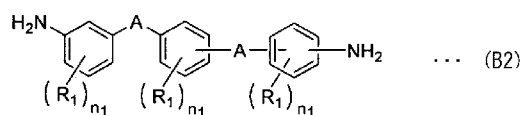
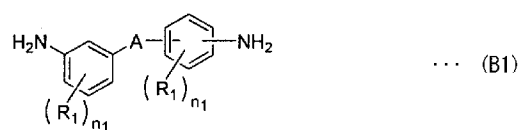
相對於所述芳香族二胺殘基的 100 莫耳份，

由選自下述通式（B1）～通式（B7）表示的二胺化合物中的

至少一種二胺化合物所衍生的二胺殘基為 70 莫耳份以上，且由下述通式 (A1) 表示的二胺化合物所衍生的二胺殘基為 1 莫耳份以上且 30 莫耳份以下的範圍內；

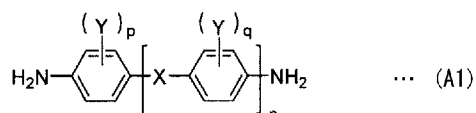
(a-iii) 熱膨脹係數為 10 ppm/K ~ 30 ppm/K 的範圍內；

(a-iv) 10 GHz 下的介電正切 (Df) 為 0.004 以下，



式 (B1) ~ 式 (B7) 中， $\text{R}_1$  獨立地表示碳數 1~6 的一價烴基或烷氧基，連結基 A 獨立地表示選自 -O-、-S-、-CO-、-SO-、

-SO<sub>2</sub>-、-COO-、-CH<sub>2</sub>-、-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-NH-或-CONH-中的二價基，  
n<sub>1</sub> 獨立地表示 0~4 的整數；其中，自式 (B3) 中去除與式 (B2)  
重複者，自式 (B5) 中去除與式 (B4) 重複者，



式 (A1) 中，連結基 X 表示單鍵或-COO-，Y 獨立地表示氫、  
碳數 1~3 的一價烴基或烷氧基，n 表示 0~2 的整數，p 及 q 獨立  
地表示 0~4 的整數。

**【請求項 2】**如請求項 1 所述的聚醯亞胺膜，其中相對於構成所述  
非熱塑性聚醯亞胺層的非熱塑性聚醯亞胺中的芳香族二胺殘基的  
100 莫耳份，由所述通式 (A1) 表示的二胺化合物所衍生的二胺  
殘基為 80 莫耳份以上。

**【請求項 3】**如請求項 1 所述的聚醯亞胺膜，其中相對於構成所述  
熱塑性聚醯亞胺層的熱塑性聚醯亞胺中的所述芳香族二胺殘基的  
100 莫耳份，由選自所述通式 (B1) ~ 通式 (B7) 表示的二胺化  
合物中的至少一種二胺化合物所衍生的二胺殘基為 70 莫耳份以上  
且 99 莫耳份以下的範圍內。

**【請求項 4】**一種聚醯亞胺膜，其於包含非熱塑性聚醯亞胺的非熱



塑性聚醯亞胺層的至少一面具有包含熱塑性聚醯亞胺的熱塑性聚醯亞胺層，且所述聚醯亞胺膜的特徵在於滿足下述條件（b-i）～條件（b-iv）：

（b-i）熱膨脹係數為 10 ppm/K～30 ppm/K 的範圍內；

（b-ii）構成所述非熱塑性聚醯亞胺層的非熱塑性聚醯亞胺為芳香族四羧酸殘基及芳香族二胺殘基，且

相對於所述芳香族四羧酸殘基的 100 莫耳份，

由選自 3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐（BPDA）及 1,4-伸苯基雙(偏苯三甲酸單酯)二酐（TAHQ）中的至少一種四羧酸二酐所衍生的四羧酸殘基為 30 莫耳份以上且 60 莫耳份以下的範圍內，

由均苯四甲酸二酐（PMDA）所衍生的四羧酸殘基為 40 莫耳份以上且 70 莫耳份以下的範圍內；

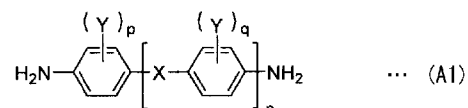
（b-iii）相對於構成所述非熱塑性聚醯亞胺層的非熱塑性聚醯亞胺中的芳香族二胺殘基的 100 莫耳份，

由下述通式（A1）表示的二胺化合物所衍生的二胺殘基為 80 莫耳份以上；

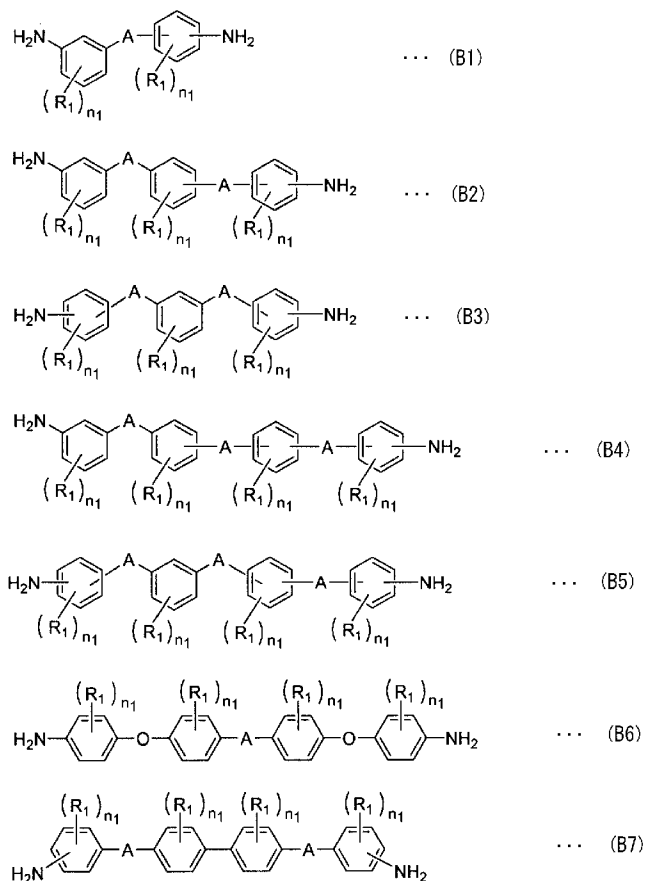
（b-iv）構成所述熱塑性聚醯亞胺層的熱塑性聚醯亞胺為包含芳香族四羧酸殘基及芳香族二胺殘基者，且相對於所述芳香族二胺殘基的 100 莫耳份，

由選自下述通式（B1）～通式（B7）表示的二胺化合物中的至少一種二胺化合物所衍生的二胺殘基為 70 莫耳份以上且 99 莫耳份以下的範圍內，

由下述通式 (A1) 表示的二胺化合物所衍生的二胺殘基為 1 莫耳份以上且 30 莫耳份以下的範圍內，



式 (A1) 中，連結基 X 表示單鍵或 -COO-，Y 獨立地表示氫、碳數 1~3 的一價烴基或烷氧基，n 表示 0~2 的整數，p 及 q 獨立地表示 0~4 的整數，



式 (B1) ~ 式 (B7) 中， $R_1$  獨立地表示碳數 1~6 的一價烴基或烷氧基，連結基 A 獨立地表示選自 -O-、-S-、-CO-、-SO-、-SO<sub>2</sub>-、-COO-、-CH<sub>2</sub>-、-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-NH- 或 -CONH- 中的二價基， $n_1$  獨立地表示 0~4 的整數；其中，自式 (B3) 中去除與式 (B2) 重複者，自式 (B5) 中去除與式 (B4) 重複者。

**【請求項 5】** 如請求項 1 或請求項 4 所述的聚醯亞胺膜，其中所述非熱塑性聚醯亞胺及所述熱塑性聚醯亞胺的醯亞胺基濃度均為 33 重量% 以下。

**【請求項 6】** 一種聚醯亞胺膜，其具有至少一層非熱塑性聚醯亞胺

層，且所述聚醯亞胺膜的特徵在於滿足下述條件（c-i）～條件（c-iii）：

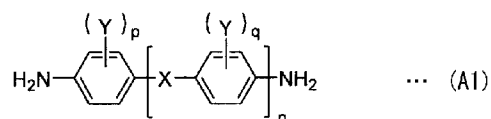
（c-i）構成所述非熱塑性聚醯亞胺層的非熱塑性聚醯亞胺為芳香族四羧酸殘基及芳香族二胺殘基，且

相對於所述芳香族四羧酸殘基的 100 莫耳份，於 30 莫耳份～60 莫耳份的範圍內含有由 3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐及 1,4-伸苯基雙(偏苯三甲酸單酯)二酐中的至少一種所衍生的四羧酸殘基，於 40 莫耳份～70 莫耳份的範圍內含有由均苯四甲酸二酐及 2,3,6,7-萘四羧酸二酐中的至少一種所衍生的四羧酸殘基，

相對於所述芳香族二胺殘基的 100 莫耳份，含有 70 莫耳份以上的由下述通式（A1）表示的二胺化合物所衍生的二胺殘基，且於 2 莫耳份～15 莫耳份的範圍內含有由下述通式（C1）～通式（C4）表示的二胺化合物所衍生的二胺殘基；

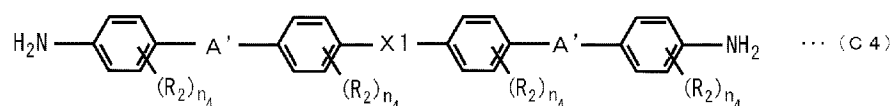
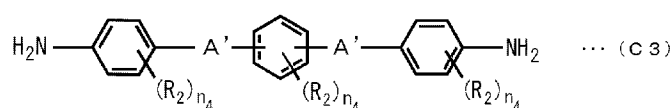
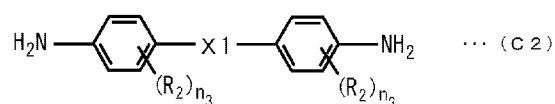
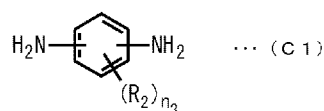
（c-ii）玻璃轉移溫度為 300°C 以上；

（c-iii）10 GHz 下的介電正切（Df）為 0.004 以下，



式（A1）中，連結基 X 表示單鍵或 -COO-，Y 獨立地表示氫、

碳數 1~3 的一價烴基或烷氧基， $n$  表示 1 或 2 的整數， $p$  及  $q$  獨立地表示 0~4 的整數，



式 (C1) ~ 式 (C4) 中， $\text{R}_2$  獨立地表示碳數 1~6 的一價烴基、烷氧基或烷硫基，連結基  $\text{A}'$  獨立地表示選自  $-\text{O}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-$  或  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$  中的二價基，連結基  $\text{X1}$  獨立地表示  $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{C}_4\text{H}_8-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{C}_5\text{H}_{10}-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$  或  $-\text{SO}_2-$ ， $n_3$  獨立地表示 1~4 的整數， $n_4$  獨立地表示 0~4 的整數，但於式 (C3) 中，連結基  $\text{A}'$  不含  $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$  或  $-\text{SO}_2-$  的情況下， $n_4$  的任一者為 1 以上。

**【請求項 7】** 一種銅張積層板，其具備絕緣層，並且於所述絕緣層的至少一個面具備銅箔，且所述銅張積層板的特徵在於：

所述絕緣層包含如請求項 1、請求項 4 或請求項 6 中任一項

所述的聚醯亞胺膜。

【請求項 8】一種電路基板，其是將如請求項 7 所述的銅張積層板的所述銅箔加工成配線而成。