(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 116178713 A
(43)申请公布日 2023.05.30

(21)申请号 202211483712.4
(22)申请日 2022.11.24
(30)优先权数据
2021-192535 2021.11.26 JP
(71)申请人 住友化学株式会社
地址 日本东京都
(72)发明人 塚田洋行 小沼勇辅 高田敦弘 桑崎直人
(74)专利代理机构 北京市金杜律师事务所 11256
专利代理师 焦成美
(51)Int.Cl.
C08G 73/10(2006.01)
C08J 5/18(2006.01)
C08L 79/08(2006.01)
H05K 1/03(2006.01)
B32B 27/28(2006.01)
B32B 15/08(2006.01)
B32B 15/00(2006.01)

权利要求书3页 说明书44页 附图3页

(54)发明名称

聚酰亚胺系膜

(57)摘要

本发明涉及聚酰亚胺系膜。一种聚酰亚胺系膜,其包含含有来自四羧酸酐的结构单元(A)和来自二胺的结构单元(B)的聚酰亚胺系树脂,所述聚酰亚胺系膜的式1所定义的面内取向指数为58以上。式1中,FWHM表示在2θ=16°的方位角分布中、在与前述膜的ND方向对应的方位角处出现的峰的半峰宽,所述方位角分布是通过透射法X射线衍射测定的二维衍射图像的解析得到的,所述二维衍射图像是与前述膜的TD方向平行地射入X射线而测定的。面内取向指数=[(180-FWHM)/180]×100(式1)。

CN 116178713 A

1.聚酰亚胺系膜,其包含含有来自四羧酸酐的结构单元(A)和来自二胺的结构单元(B)的聚酰亚胺系树脂,所述聚酰亚胺系膜的式1所定义的面内取向指数为58以上,

面内取向指数＝[(180-FWHM)/180]×100(式1)

式1中,FWHM表示在2θ＝16°的方位角分布中、在与所述膜的ND方向对应的方位角处出现的峰的半峰宽,所述方位角分布是通过透射法X射线衍射测定的二维衍射图像的解析得到的,所述二维衍射图像是与所述膜的TD方向平行地射入X射线而测定的。

2.如权利要求1所述的聚酰亚胺系膜,所述聚酰亚胺系膜的由式2表示的分子周期性指数为7.0以上,

分子周期性指数＝I(16°)/I(min)(式2)

式2中,I(16°)表示通过反射法X射线衍射测定而得到的衍射强度分布中$2\theta_1$＝15.5～16.5°处的衍射强度的最大值,

I(min)表示通过反射法X射线衍射测定而得到的衍射强度分布中$2\theta_1$＝20～30°处的衍射强度的最小值。

3.如权利要求1或2所述的聚酰亚胺系膜,所述聚酰亚胺系膜的由式3定义的面内各向异性指数A为0.8以上1.2以下,由式4定义的面内各向异性指数B大于1.1,

面内各向异性指数A＝I(MD)/I(TD)(式3)

面内各向异性指数B＝I(MAX)/I(MIN)(式4)

式3及式4中,在$2\theta_2$＝16°的方位角分布中,I(MD)表示与所述膜的MD方向对应的衍射强度,I(TD)表示与TD方向对应的衍射强度,I(MAX)表示衍射强度的最大值,I(MIN)表示衍射强度的最小值,所述方位角分布是通过透射法X射线衍射测定的二维衍射图像的解析得到的,所述二维衍射图像是与所述膜的ND方向平行地射入X射线而测定的。

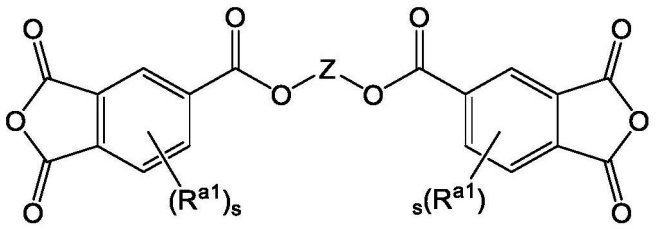
4.如权利要求1～3中任一项所述的聚酰亚胺系膜,其中,所述结构单元(A)包含来自含有酯键的四羧酸酐的结构单元(A1)。

5.如权利要求1～4中任一项所述的聚酰亚胺系膜,其中,所述结构单元(A)包含来自含有联苯骨架的四羧酸酐的结构单元(A2)。

6.如权利要求5所述的聚酰亚胺系膜,其中,所述结构单元(A)满足式(X)的关系,

(除所述结构单元(A1)及所述结构单元(A2)以外的来自四羧酸酐的结构单元的含量)/(所述结构单元(A1)及所述结构单元(A2)的总量)<1.1(X)。

7.如权利要求4～6中任一项所述的聚酰亚胺系膜,其中,所述结构单元(A1)为来自式(a1)表示的四羧酸酐的结构单元(a1),



(a1)

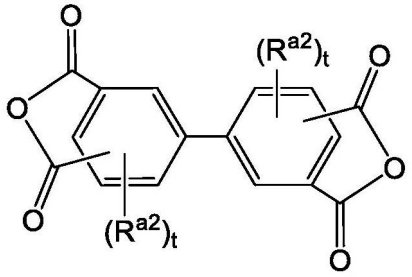
式(a1)中,Z表示2价有机基团,

R^{a1}彼此独立地表示卤素原子、或者可具有卤素原子的烷基、烷氧基、芳基或芳基氧基,

s彼此独立地表示0～3的整数。

8.如权利要求5～7中任一项所述的聚酰亚胺系膜,其中,所述结构单元(A2)为来自式

(a2)表示的四羧酸酐的结构单元(a2)，



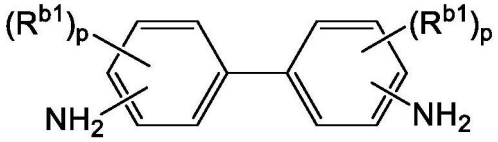
(a2)

式(a2)中，R^{a2}彼此独立地表示卤素原子、或者可具有卤素原子的烷基、烷氧基、芳基或芳基氧基，

t彼此独立地表示0～3的整数。

9.如权利要求1～8中任一项所述的聚酰亚胺系膜，其中，所述结构单元(B)包含来自含有联苯骨架的二胺的结构单元(B1)。

10.如权利要求9所述的聚酰亚胺系膜，其中，所述结构单元(B1)为来自式(b1)表示的二胺的结构单元(b1)，



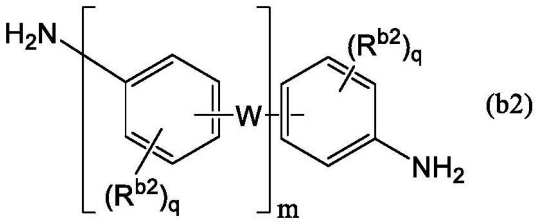
(b1)

式(b1)中，R^{b1}彼此独立地表示卤素原子、或者可具有卤素原子的烷基、烷氧基、芳基或芳基氧基，

p表示0～4的整数。

11.如权利要求9或10所述的聚酰亚胺系膜，其中，相对于所述结构单元(B)的总量而言，所述结构单元(B1)的含量大于30摩尔%。

12.如权利要求1～11中任一项所述的聚酰亚胺系膜，其中，所述结构单元(B)包含来自式(b2)表示的二胺的结构单元(b2)，



(b2)

式(b2)中，R^{b2}彼此独立地表示卤素原子、或者可具有卤素原子的烷基、烷氧基、芳基或芳基氧基，R^{b2}中包含的氢原子彼此独立地可以被卤素原子取代，

W彼此独立地表示-O-、$-CH_2-$、$-CH_2-CH_2-$、$-CH(CH_3)-$、$-C(CH_3)_2-$、$-C(CF_3)_2-$、-COO-、-OOC-、$-SO_2-$、-S-、-CO-或$-N(R^c)-$，R^c表示氢原子、可被卤素原子取代的碳原子数1～12的一价烃基，

m表示0～4的整数，

q彼此独立地表示0～4的整数。

13.如权利要求12所述的聚酰亚胺系膜，其中，所述结构单元(b2)中，m为3，W彼此独立地表示-O-或$-C(CH_3)_2-$。

14.如权利要求1～13中任一项所述的聚酰亚胺系膜，所述聚酰亚胺系膜的10GHz时的

介质损耗角正切小于0.004。

15.如权利要求1～14中任一项所述的聚酰亚胺系膜，其中，所述聚酰亚胺系树脂的280℃时的储能弹性模量小于3×10^{8}Pa。

16.如权利要求1～15中任一项所述的聚酰亚胺系膜，其中，所述聚酰亚胺系树脂的玻璃化转变温度为200～290℃。

17.如权利要求1～16中任一项所述的聚酰亚胺系膜，所述聚酰亚胺系膜的厚度为5～100μm。

18.层叠膜，其中，在权利要求1～17中任一项所述的聚酰亚胺系膜的一面或两面包含金属箔层。

19.柔性印刷电路基板，其包含权利要求1～17中任一项所述的聚酰亚胺系膜。

20.权利要求1～17中任一项所述的聚酰亚胺系膜的制造方法，其包括下述工序：

将包含来自四羧酸酐的结构单元和来自二胺的结构单元的聚酰亚胺树脂前体溶液涂敷于基材上的工序；以及

通过200℃以上500℃以下的热处理来对聚酰亚胺树脂前体进行酰亚胺化的工序。

聚酰亚胺系膜

技术领域

[0001] 涉及可在能应对高频带用的印刷电路基板、天线基板的基板材料等中利用的聚酰亚胺系膜及其制造方法、以及包含该聚酰亚胺系膜的层叠膜及柔性印刷电路基板。

背景技术

[0002] 柔性印刷电路基板(以下,有时记载为FPC)薄且轻量,具有挠性,因此能实现立体性的、高密度的安装,被用于移动电话、硬盘等许多电子设备中,有助于其小型化、轻量化。以往,在FPC中,广泛使用了耐热性、机械物性、电绝缘性优异的聚酰亚胺树脂,例如,作为用于FPC的覆铜层叠板(以下,有时省略为CCL)等覆金属层叠板,已知有在单层或多层的聚酰亚胺膜的一面或两面具有铜箔层的层叠体。

[0003] 近年来,被称为5G的第五代移动通信系统正在彻底地普及(例如专利文献1)。

[0004] 专利文献1:日本特开2021-161285号公报

发明内容

[0005] 但是,在应用了以往所使用的聚酰亚胺材料的覆金属层叠板中,在对用于5G通信的高频信号进行传输时,传输损耗大,产生电信号的损耗、信号的延迟时间变长等不良情况。因此,以传输损耗的降低为目的而研究了介质损耗角正切(以下,有时记载为Df)及相对介电常数(以下,有时记载为Dk)低的聚酰亚胺膜,但并未发现相对介电常数及介质损耗角正切充分低的聚酰亚胺膜。

[0006] 因此,本发明的目的在于提供:能形成高频带中的传输损耗低的CCL等覆金属层叠板的、Df低的聚酰亚胺系膜及其制造方法;以及包含该聚酰亚胺系膜的层叠膜及柔性印刷电路基板。

[0007] 本申请的发明人为了解决上述课题而进行了深入研究,结果发现,通过以特定的条件调整聚酰亚胺系树脂的高次结构,可得到降低了Df的聚酰亚胺系膜,从而完成了本发明。即,本发明提供以下的优选方式。

[0008] [1]聚酰亚胺系膜,其包含含有来自四羧酸酐的结构单元(A)和来自二胺的结构单元(B)的聚酰亚胺系树脂,所述聚酰亚胺系膜的式1所定义的面内取向指数为58以上。

[0009] 面内取向指数=[(180-FWHM)/180]×100(式1)

[0010] [式1中,FWHM表示在2θ=16°的方位角分布中、在与前述膜的ND方向对应的方位角处出现的峰的半峰宽,所述方位角分布是通过透射法X射线衍射测定的二维衍射图像的解析得到的,所述二维衍射图像是与前述膜的TD方向平行地射入X射线而测定的。]

[0011] [2]如[1]所述的聚酰亚胺系膜,所述聚酰亚胺系膜的由式2表示的分子周期性指数为7.0以上。

[0012] 分子周期性指数=I(16°)/I(min)(式2)

[0013] [式2中,I(16°)表示通过反射法X射线衍射测定而得到的衍射强度分布中$2\theta_1$=15.5～16.5°处的衍射强度的最大值,

[0014] I(min)表示通过反射法X射线衍射测定而得到的衍射强度分布中$2\theta_1$＝20～30°处的衍射强度的最小值。]

[0015] [3]如[1]或[2]所述的聚酰亚胺系膜,所述聚酰亚胺系膜的由式3定义的面内各向异性指数A为0.8以上1.2以下,由式4定义的面内各向异性指数B大于1.1。

[0016] 面内各向异性指数A＝I(MD)/I(TD) (式3)

[0017] 面内各向异性指数B＝I(MAX)/I(MIN) (式4)

[0018] [式3及式4中,在$2\theta_2$＝16°的方位角分布中,I(MD)表示与前述膜的MD方向对应的衍射强度,I(TD)表示与TD方向对应的衍射强度,I(MAX)表示衍射强度的最大值,I(MIN)表示衍射强度的最小值,所述方位角分布是通过透射法X射线衍射测定的二维衍射图像的解析得到的,所述二维衍射图像是与前述膜的ND方向平行地射入X射线而测定的。]

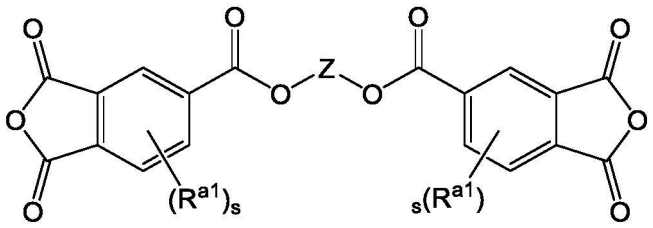
[0019] [4]如[1]～[3]中任一项所述的聚酰亚胺系膜,其中,前述结构单元(A)包含来自含有酯键的四羧酸酐的结构单元(A1)。

[0020] [5]如[1]～[4]中任一项所述的聚酰亚胺系膜,其中,前述结构单元(A)包含来自含有联苯骨架的四羧酸酐的结构单元(A2)。

[0021] [6]如[5]所述的聚酰亚胺系膜,其中,前述结构单元(A)满足式(X)的关系。

[0022] (除前述结构单元(A1)及前述结构单元(A2)以外的来自四羧酸酐的结构单元的含量)/(前述结构单元(A1)及前述结构单元(A2)的总量)<1.1(X)

[0023] [7]如[4]～[6]中任一项所述的聚酰亚胺系膜,其中,前述结构单元(A1)为来自式(a1)表示的四羧酸酐的结构单元(a1)。

[0024] 

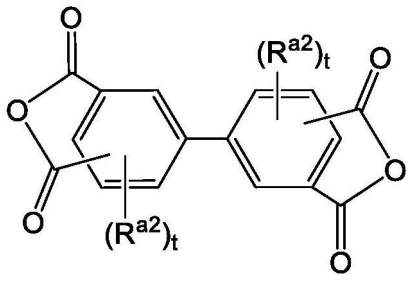
(a1)

[0025] [式(a1)中,Z表示2价有机基团,

[0026] R^{a1}彼此独立地表示卤素原子、或者可具有卤素原子的烷基、烷氧基、芳基或芳基氧基,

[0027] s彼此独立地表示0～3的整数]

[0028] [8]如[5]～[7]中任一项所述的聚酰亚胺系膜,其中,前述结构单元(A2)为来自式(a2)表示的四羧酸酐的结构单元(a2)。

[0029] 

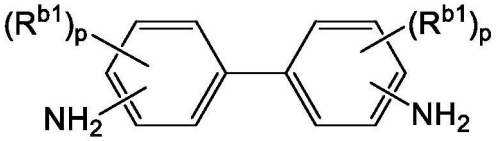
(a2)

[0030] [式(a2)中,R^{a2}彼此独立地表示卤素原子、或者可具有卤素原子的烷基、烷氧基、芳基或芳基氧基,

[0031] t彼此独立地表示0～3的整数]

[0032] [9]如[1]～[8]中任一项所述的聚酰亚胺系膜，其中，前述结构单元(B)包含来自含有联苯骨架的二胺的结构单元(B1)。

[0033] [10]如[9]所述的聚酰亚胺系膜，其中，前述结构单元(B1)为来自式(b1)表示的二胺的结构单元(b1)。

[0034] 

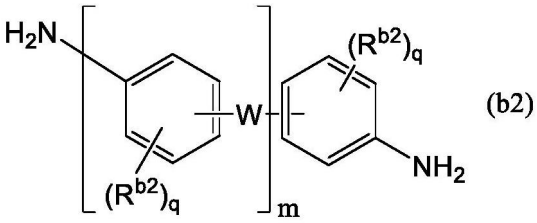
(b1)

[0035] [式(b1)中，R^{b1}彼此独立地表示卤素原子、或者可具有卤素原子的烷基、烷氧基、芳基或芳基氧基，

[0036] p表示0～4的整数]

[0037] [11]如[9]或[10]所述的聚酰亚胺系膜，其中，相对于前述结构单元(B)的总量而言，前述结构单元(B1)的含量大于30摩尔%。

[0038] [12]如[1]～[11]中任一项所述的聚酰亚胺系膜，其中，前述结构单元(B)包含来自式(b2)表示的二胺的结构单元(b2)。

[0039] 

(b2)

[0040] [式(b2)中，R^{b2}彼此独立地表示卤素原子、或者可具有卤素原子的烷基、烷氧基、芳基或芳基氧基，R^{b2}中包含的氢原子彼此独立地可以被卤素原子取代，

[0041] W彼此独立地表示-O-、$-CH_2-$、$-CH_2-CH_2-$、$-CH(CH_3)-$、$-C(CH_3)_2-$、$-C(CF_3)_2-$、-COO-、-OOC-、$-SO_2-$、-S-、-CO-或$-N(R^c)-$，R^c表示氢原子、可被卤素原子取代的碳原子数1～12的一价烃基，m表示0～4的整数，

[0042] q彼此独立地表示0～4的整数]

[0043] [13]如[12]所述的聚酰亚胺系膜，其中，前述结构单元(b2)中，m为3，W彼此独立地表示-O-或$-C(CH_3)_2-$。

[0044] [14]如[1]～[13]中任一项所述的聚酰亚胺系膜，所述聚酰亚胺系膜的10GHz时的介质损耗角正切小于0.004。

[0045] [15]如[1]～[14]中任一项所述的聚酰亚胺系膜，其中，前述聚酰亚胺系树脂的280℃时的储能弹性模量小于3×10^8Pa。

[0046] [16]如[1]～[15]中任一项所述的聚酰亚胺系膜，其中，前述聚酰亚胺系树脂的玻璃化转变温度为200～290℃。

[0047] [17]如[1]～[16]中任一项所述的聚酰亚胺系膜，所述聚酰亚胺系膜的厚度为5～100μm。

[0048] [18]层叠膜，其中，在[1]～[17]中任一项所述的聚酰亚胺系膜的一面或两面包含金属箔层。

[0049] [19]柔性印刷电路基板，其包含[1]～[17]中任一项所述的聚酰亚胺系膜。

[0050] [20][1]～[17]中任一项所述的聚酰亚胺系膜的制造方法，其包括下述工序：

[0051] 将包含来自四羧酸酐的结构单元和来自二胺的结构单元的聚酰亚胺树脂前体溶液涂敷于基材上的工序;以及

[0052] 通过200℃以上500℃以下的热处理来对聚酰亚胺树脂前体进行酰亚胺化的工序。

[0053] 发明效果

[0054] 根据本发明,可以提供能形成高频带中的传输损耗低的CCL等覆金属层叠体的、Df低的聚酰亚胺系膜。

附图说明

[0055] [图1]图1为用于对通过透射法X射线衍射测定来求出面内取向指数的方法进行说明的概略图。

[0056] [图2]图2为示出实施例4的聚酰亚胺系膜的通过透射法X射线衍射测定而得到的方位角分布的图。

[0057] [图3]图3为用于对通过反射法X射线衍射测定来求出分子周期性指数的方法进行说明的概略图。

[0058] [图4]图4为示出实施例4的聚酰亚胺系膜的通过反射法X射线衍射测定而得到的衍射强度分布的图。

[0059] [图5]图5为用于对通过透射法X射线衍射测定来求出面内各向异性指数的方法进行说明的概略图。

[0060] [图6]图6为示出实施例4的聚酰亚胺系膜的通过透射法X射线衍射测定而得到的方位角分布的图。

[0061] 附图标记说明

[0062] 1a、1b、1c・・・测定用试验片

[0063] 2a、2b、2c・・・X射线源

[0064] 3a、3b、3c・・・检测器

[0065] 4・・・在将方位角180～360°的范围内的最小强度作为基准时成为存在于270°处的峰强度的二分之一强度的位置

[0066] 5・・・4的位置的峰的宽度

[0067] 6・・・试样保持器

[0068] 7・・・连接2b和3b的检测位置而成的线

[0069] 8・・・$2\theta_1$＝15.5～16.5°的范围内的衍射强度的最大值

[0070] 9・・・$2\theta_1$＝20°～30°处的衍射强度的最小值

[0071] 10・・・方位角0°处的衍射强度

[0072] 11・・・方位角90°处的衍射强度

[0073] 12・・・方位角180°处的衍射强度

[0074] 13・・・方位角0～360°的范围内的最小值

[0075] 14・・・方位角270°处的衍射强度

[0076] 15・・・方位角0～360°的范围内的最大值

[0077] 16・・・方位角360°处的衍射强度

具体实施方式

[0078] [聚酰亚胺系膜]

[0079] (面内取向指数)

[0080] 本发明的聚酰亚胺系膜包含含有来自四羧酸酐的结构单元(A)和来自二胺的结构单元(B)的聚酰亚胺系树脂,所述聚酰亚胺系膜的下述式1所定义的面内取向指数(也简称为面内取向指数)为58以上。

[0081] 面内取向指数＝[(180-FWHM)/180]×100(式1)

[0082] [式1中,FWHM表示在2θ＝16°的方位角分布中、在与前述膜的ND方向对应的方位角处出现的峰的半峰宽,所述方位角分布是通过透射法X射线衍射测定的二维衍射图像的解析得到的,所述二维衍射图像是与前述膜的TD方向平行地射入X射线而测定的。]

[0083] 对于面内取向指数而言,可以通过透射法X射线测定来测定FWHM,将所得到的FWHM的值代入至式1中从而求出。

[0084] 使用图1及图2,在下文中对FWHM的测定方法进行说明。图1为用于对通过透射法X射线衍射测定来求出面内取向指数的方法进行说明的概略图。需要说明的是,图1中,测定用试验片的例如纵横比等的大小等为了使说明容易理解而进行了调整,并没有限定。

[0085] 首先,对膜进行切削及/或重叠从而准备测定用试验片。测定用试验片的大小只要为可获得充分的分辨率及衍射强度的大小,就没有限定,但可以优选MD方向的宽度为0.5～3cm、TD方向的宽度为0.5～2mm、ND方向的厚度为100μm以上。ND方向的厚度的上限可以优选为2mm以下。该厚度可以通过将多张膜重叠而得到。接着,如图1所示,以X射线的照射方向与膜的TD方向平行的方式,在X射线装置上设置测定用试验片1a。然后,从X射线源2a向测定用试验片1a射入X射线,利用检测器3a得到二维衍射图像。针对所得到的二维衍射图像,使用在不设置测定用试验片1a的情况下取得的二维衍射图像(空气空白)进行校正。进而,由二维衍射图像,以方位角分布的0°和180°与测定用试验片1a的MD方向对应、方位角分布的90°和270°与测定用试验片1a的ND方向对应的方式得到衍射角2θ＝16°的方位角分布。各方位角的衍射强度使用2θ＝15.5～16.5°的范围内的衍射强度的平均值。

[0086] 求出在所得到的方位角分布(方位角β＝0～360°)中存在于90°和270°处的峰的半峰宽,将2个半峰宽的平均值作为FWHM。需要说明的是,半峰宽表示存在于90°或270°处的峰强度、与该峰强度的方位角-90°～该峰强度的方位角+90°的范围内的最小强度之间的中央的强度位置处的峰宽度(即,在将该最小强度作为基准时成为存在于90°或270°处的峰强度的二分之一强度的位置的峰宽度)。例如,在图2所示的方位角分布中,存在于与ND方向对应的270°处的峰的半峰宽为:以180～360°的范围内的最小强度为基准而成为二分之一强度的由图2中的4示出的位置的、由图2中的5示出的峰的宽度。

[0087] 需要说明的是,本说明书中,MD方向为膜面内与制造时的机械行进方向平行的方向,TD方向为与前述机械行进方向垂直的方向,ND方向为膜的厚度方向、即相对于膜面内呈垂直的方向。对于膜面内的MD方向及TD方向而言,其方向不明确的情况下,利用以下的方法来确定。

[0088] 在通过透射法X射线测定而从ND方向照射X射线从而测定的2θ＝16°的方位角分布中,将衍射强度最强的方位角作为MD方向。

[0089] 另外,上述X射线装置可以设定为以下的测定条件。

[0090] • X射线源:Cu-Kα射线

[0091] • 电压:40kV

[0092] • 电流:20mA

[0093] • 照相机长度:70mm

[0094] • 曝光时间:10分钟

[0095] • 光束直径:0.25mm

[0096] 在2θ＝16°的方位角分布中,在ND方向上出现的峰越尖锐,则FWHM的值越小,式中的面内取向指数会越大。

[0097] 本说明书中,有时将聚酰亚胺记载为PI。

[0098] 本申请的发明人发现,包含含有来自四羧酸酐的结构单元(A)和来自二胺的结构单元(B)的聚酰亚胺系树脂的PI系膜中,式1所定义的面内取向指数为58以上时,出乎意料地能够降低PI系膜的Df。

[0099] X射线衍射测定中的衍射峰显示具有与其衍射角2θ对应的距离的周期性的结构,其峰强度强的情况下,表示具有周期性的结构的成分多、或者该成分的周期性具有更高的规则性。另外,其衍射峰在特定的方位角处被强烈检测到的情况下,表示周期性的结构沿该方位角方向形成、或者分子主链沿与方位角垂直的方向取向。

[0100] 已知在PI系膜的X射线测定中,反映出PI系树脂的分子链的高次结构中的多种周期性,例如检测到图4所示那样的许多衍射峰。

[0101] 若式1所定义的面内取向指数为58以上,则沿膜平面进行了取向的PI系树脂以一定程度存在,它们在膜垂直方向上保持相当于衍射角2θ＝16°的距离而分布。推断在PI系树脂形成了这样的规则性的高次结构的情况下,基于某些理由而抑制了树脂的分子链的旋转运动,降低了PI系膜的Df。

[0102] 另一方面,若式1所定义的面内取向指数小于58,则不能充分抑制树脂的分子链的旋转运动,无法充分降低PI系膜的Df。

[0103] 本发明的PI系膜中,面内取向指数优选为60以上,更优选为62以上,进一步优选为64以上,进一步更优选为66以上,特别优选为68以上,特别更优选为69以上。若面内取向指数为上述的下限以上,则容易降低PI膜的Df。面内取向指数的上限优选为95以下,更优选为90以下,进一步优选为85以下,进一步更优选为80以下。若面内取向指数为上述的上限以下,则将相对介电常数保持在低水平,并且容易抑制极端的机械强度的各向异性,除此之外,还容易提高耐弯曲性。面内取向指数可以利用上述的方法求出,例如可以利用实施例中记载的方法求出。

[0104] 面内取向指数可通过适宜地调整构成PI系树脂的结构单元的种类及它们的构成、以及PI系树脂的分子量、及涂敷・酰亚胺化条件等制造方法来进行调整,例如可以通过采用后述的说明中优选的方式、尤其是记载了Df降低等提高介电特性的内容的方式等而调整至上述范围内。例如,可以通过使用后述的优选的PI系树脂的结构单元及其含量、后述的优选的PI系树脂前体溶液中包含的溶剂、后述的优选的酰亚胺化条件等而适宜地调整。另外,若使PI系树脂中含有酯键,则存在面内取向指数变高的倾向,若使PI系树脂中柔软的成分变多,则存在面内取向指数容易降低的倾向。

[0105] (分子周期性指数)

[0106] 本发明的一个实施方式中，优选本发明的PI系膜的由下述式2表示的分子周期性指数为7.0以上。

[0107] 分子周期性指数＝I(16°)/I(min)(式2)

[0108] [式2中，I(16°)表示通过反射法X射线衍射测定而得到的衍射强度分布中$2\theta_1$＝15.5～16.5°处的衍射强度的最大值，

[0109] I(min)表示通过反射法X射线衍射测定而得到的衍射强度分布中$2\theta_1$＝20～30°处的衍射强度的最小值。]

[0110] 对于分子周期性指数而言，通过反射法X射线衍射测定来测定I(16°)及I(min)，代入至式2中从而求出。

[0111] 使用图3及图4，在下文中对I(16°)及I(min)的测定方法进行说明。图3为用于对通过反射法X射线衍射测定来求出分子周期性指数的方法进行说明的概略图。需要说明的是，图3中，测定用试验片的例如纵横比等的大小等为了使说明容易理解而进行了调整，并没有限定。

[0112] 首先，对膜进行切削及/或重叠从而准备测定用试验片。测定用试验片的大小只要为可获得充分的分辨率及衍射强度的大小，就没有限定，但可以优选MD方向的宽度为0.5cm～5cm、TD方向的宽度为0.5cm～5cm。接着，如图3所示，以膜的ND方向与试样保持器6表面的法线方向(与该表面垂直的方向)平行、并且在将试样保持器6设置于X射线装置时、连接X射线源2b和检测器3b的检测位置而成的线7与膜的MD方向平行的方式，将测定用试样1b贴附于试样保持器6。接着，在维持线7与MD方向平行的同时，在衍射角$2\theta_1$＝5～30°的范围内实施膜表面的反射测定，得到膜的衍射分布A。

[0113] 进一步对膜进行切削及/或重叠，得到另外的测定用试验片。接着，如图3所示，以膜的ND方向与试样保持器6表面的法线方向(与该表面垂直的方向)平行、并且在将试样保持器6设置于X射线装置时、连接X射线源2b和检测器3b的检测位置而成的线7与膜的TD方向平行的方式，将测定用试样1b贴附于试样保持器6。接着，在$2\theta_1$＝5～30°的范围内实施膜表面的反射测定，得到膜的衍射分布B。对于各衍射分布而言，减去背景从而进行空白校正。将经空白校正的衍射分布A与衍射分布B的平均值作为该膜的衍射强度分布。根据膜的衍射强度分布，将$2\theta_1$＝15.5～16.5°的范围内的衍射强度的最大值作为I(16°)，将$2\theta_1$＝20～30°处的衍射强度的最小值作为I(min)。例如，在图4所示的衍射强度分布中，I(16°)为$2\theta_1$＝15.5～16.5°的范围内的衍射强度的最大值(图中的8)，I(min)为$2\theta_1$＝20～30°处的衍射强度的最小值(图中的9)。

[0114] 另外，上述X射线装置可以设定为以下的测定条件。

[0115] • X射线源：Cu-Kα射线

[0116] • 管电压：40kV

[0117] • 管电流：150mA

[0118] • 发散狭缝：1°

[0119] • 散射狭缝：1°

[0120] • 受光狭缝：0.15mm

[0121] • 发散纵向限制狭缝：10mm

[0122] • 测定范围：$2\theta_1$＝5～30°

[0123] • 测定步距:0.02°

[0124] • 扫描速度:0.5°/分钟

[0125] • 试样保持器:铝试样板

[0126] 若由式2表示的分子周期性指数为7.0以上,则能够进一步降低PI系膜的Df。

[0127] 推断若PI系树脂保持相当于衍射角$2\theta_1$=16°的距离而分布,则基于某些理由而抑制了树脂的分子链的旋转运动,降低了PI系膜的Df,而推断若分子周期性指数变为7.0以上,则不依赖于分子链的朝向,这样的保持一定距离而排列的成分变多,因此成为低Df。

[0128] 本发明的PI系膜中,分子周期性指数优选为7.1以上,更优选为7.3以上,进一步优选为7.5以上,进一步更优选为7.7以上,特别优选为7.8以上。若分子周期性指数为上述的下限以上,则容易降低PI系膜的Df。分子周期性指数的上限优选为20以下,更优选为15以下,进一步优选为12以下,进一步更优选为10以下。若分子周期性指数为上述的上限以下,则容易提高耐弯曲性。分子周期性指数可以利用上述的方法求出,例如可以利用实施例中记载的方法求出。

[0129] 分子周期性指数可通过适宜地调整构成PI系树脂的结构单元的种类及它们的构成、以及PI系树脂的分子量、及酰亚胺化条件等制造方法来进行调整,例如可以通过采用后述的说明中优选的方式、尤其是记载了Df降低等提高介电特性的内容的方式等而调整至上述范围内。例如,可以通过使用后述的优选的PI系树脂的结构单元及其含量、后述的优选的PI系树脂前体溶液中包含的溶剂、后述的优选的酰亚胺化条件等而适宜地调整。另外,若使PI系树脂中含有酯键,则存在分子周期性指数变高的倾向,若PI系树脂中柔软的成分变多,则存在分子周期性指数容易降低的倾向。

[0130] (面内各向异性指数)

[0131] 本发明的一个实施方式中,优选本发明的PI系膜的由下述式3定义的面内各向异性指数A为0.8以上1.2以下,由下述式4定义的面内各向异性指数B大于1.1。

[0132] 面内各向异性指数A=I(MD)/I(TD) (式3)

[0133] 面内各向异性指数B=I(MAX)/I(MIN) (式4)

[0134] [式3及式4中,在衍射角$2\theta_2$=16°的方位角分布中,I(MD)表示与前述膜的MD方向对应的衍射强度,I(TD)表示与TD方向对应的衍射强度,I(MAX)表示衍射强度的最大值,I(MIN)表示衍射强度的最小值,所述方位角分布是通过透射法X射线衍射测定的二维衍射图像的解析得到的,所述二维衍射图像是与前述膜的ND方向平行地射入X射线而测定的。]

[0135] 对于面内各向异性指数A及B而言,通过透射法X射线衍射测定来测定I(MD)、I(TD)、I(MAX)及I(MIN),代入至式3及式4中从而求出。

[0136] 使用图5及图6,在下文中对I(MD)、I(TD)、I(MAX)及I(MIN)的测定方法进行说明。图5为用于对通过透射法X射线衍射测定来求出面内各向异性指数的方法进行说明的概略图。需要说明的是,图5中,测定用试验片的例如纵横比等为了使说明容易理解而进行了调整,并没有限定。

[0137] 首先,对膜进行切削及/或重叠从而准备测定用试验片。测定用试验片的大小只要为可获得充分的分辨率及衍射强度的大小,就没有限定,但可以优选MD方向的宽度为0.5cm～3cm、TD方向的宽度为0.5cm～3cm。ND方向的宽度可以优选调整为0.1mm～2mm。接着,如图5所示,以X射线的照射方向与膜的ND方向平行的方式,在X射线装置上设置测定用试验片

1c。然后，从X射线源2c向测定用试验片1c射入X射线，利用检测器3c得到二维衍射图像。针对所得到的二维衍射图像，使用在不设置测定用试验片1c的情况下取得的二维衍射图像(空气空白)进行校正。进而，由二维衍射图像，以方位角分布的0°和180°与测定用试验片1c的MD方向对应、方位角分布的90°和270°与测定用试验片1c的TD方向对应的方式得到$2\theta_2$＝16°的方位角分布。各方位角的衍射强度使用$2\theta_2$＝15.5～16.5°的范围内的衍射强度的平均值。

[0138] 在所得到的方位角分布(方位角β_1＝0～360°)中，求出0°和180°的衍射强度，将其平均值作为I(MD)，求出90°和270°的衍射强度，将其平均值作为I(TD)。另外，在上述所得到的方位角分布(β_1＝0～360°)中，将0～360°的范围内的衍射强度的最大值作为I(MAX)，将衍射强度的最小值作为I(MIN)。例如，在图6所示的方位角分布中，I(MD)为0°处的衍射强度10与180°处的衍射强度12的平均值，I(TD)为90°处的衍射强度11与270°处的衍射强度14的平均值，I(MAX)为0～360°的范围内的最大值(图中的15)，I(MIN)为0～360°的范围内的最小值(图中的13)。

[0139] 另外，上述X射线装置可以设定为以下的测定条件。

[0140] • X射线源:Cu-Kα射线

[0141] • 照相机长度:70mm

[0142] • 曝光时间:10分钟

[0143] • 电压:40kV

[0144] • 电流:20mA

[0145] • 光束直径:0.25mm

[0146] 本申请的发明人发现，包含含有来自四羧酸酐的结构单元(A)和来自二胺的结构单元(B)的PI系树脂的PI系膜中，式3所定义的面内各向异性指数A为0.8以上1.2以下，并且由式4定义的面内各向异性指数B大于1.1时，出乎意料地能够进一步降低PI系膜的Df。

[0147] 面内各向异性指数A表示MD方向和TD方向的树脂的分子链的取向及其规则性的程度的比率，面内各向异性指数A越接近于1，表示MD与TD的各向异性之差越小。面内各向异性指数A为0.8以上1.2以下的情况下，有成为具有在膜的面内呈各向同性的物性的膜、容易形成在热、机械上也呈各向同性的膜物性的倾向，作为印刷基板来进行加工时的操作变得容易。另一方面，面内各向异性指数B表示方位角分布中衍射强度最强的方向与最弱的方向的衍射强度的比率。认为尽管面内各向异性指数A为0.8以上1.2以下、面内各向异性指数B仍大于1.1的原因是，作为PI系树脂本身的性质，形成了具有相当于衍射角$2\theta_2$＝16°的距离的高次结构，推断在这样的结构中，树脂的分子链的旋转运动容易被抑制，因此降低了PI系膜的Df。

[0148] 本发明的PI系膜中，面内各向异性指数A优选为0.8以上，更优选为0.83以上，进一步优选为0.87以上，进一步更优选为0.9以上，特别优选为0.93以上，特别更优选为0.97以上，优选为1.2以下，更优选为1.17以下，进一步优选为1.13以下，进一步更优选为1.1以下，特别优选为1.07以下，特别更优选为1.03以下。若面内各向异性指数A在上述的范围内，则容易形成在热、机械上也呈各向同性的膜物性，容易提高作为印刷基板来进行加工时的操作性。

[0149] 本发明的PI系膜中，面内各向异性指数B优选为1.12以上，更优选为1.15以上，进

一步优选为1.17以上，进一步更优选为1.2以上。若面内各向异性指数B为上述的下限以上，则容易降低PI系膜的Df。面内各向异性指数B的上限优选为3.0以下，更优选为2.5以下，进一步优选为2.0以下，进一步更优选为1.7以下，特别优选为1.5以下。面内各向异性指数可以利用上述的方法求出，例如可以利用实施例中记载的方法求出。

[0150] 面内各向异性指数A及B可通过适宜地调整构成PI系树脂的结构单元的种类及它们的构成、以及PI系树脂的分子量、及酰亚胺化条件等制造方法来进行调整，例如可以通过采用后述的说明中优选的方式、尤其是记载了Df降低等提高介电特性的内容的方式等而调整至上述范围内。例如，可以通过使用后述的优选的PI系树脂的结构单元及其含量、后述的优选的PI系树脂前体溶液中包含的溶剂、后述的优选的酰亚胺化条件等而适宜地调整。另外，若使PI系树脂中含有酯键，则存在面内各向异性指数B变高的倾向，若PI系树脂中柔软的成分变多，则存在面内各向异性指数B容易降低的倾向。

[0151] 本发明的一个实施方式中，本发明的PI系膜具有低的线膨胀系数(以下，有时记载为CTE)。PI系膜的CTE优选为50ppm/K以下，更优选为40ppm/K以下，进一步优选为30ppm/K以下，进一步更优选为25ppm/K以下，特别优选为21ppm/K以下，优选为0ppm/K以上，更优选为5ppm/K以上，进一步优选为8ppm/K以上，进一步更优选为12ppm/K以上。通过设定为上述的范围，从而铜箔与PI层的CTE相近，因此能够抑制层叠膜的剥落。需要说明的是，CTE例如可以利用热机械分析装置(有时记载为“TMA”)来测定，可利用实施例中记载的方法求出。

[0152] 对于印刷电路，要求传输损耗变小。传输损耗由作为由于利用电介质产生的电场而产生的损耗的介质损耗、与作为因流过导体的电流而产生的损耗的导体损耗之和表示。而且，已知介质损耗与由式(i)表示的指标E近似地成比例。

[0153] $E=Df\times(Dk)^{1/2}$ (i)

[0154] [式(i)中，Df表示介质损耗角正切，Dk表示相对介电常数]

[0155] 在5G用FPC所使用的高频率区域中，存在介质损耗变大的倾向，因此，特别需要前述指标E的值小、能够抑制介质损耗的材料。

[0156] 另一方面，高频信号的电流集中于导体的最表面。因此，导体损耗与相接的电介质的介电特性相关，已知其与$(Dk)^{1/2}$近似地成比例。

[0157] 如上所述，本发明的PI系膜包含含有来自四羧酸酐的结构单元(A)和来自二胺的结构单元(B)的PI系树脂，该PI系树脂的上述面内取向指数为58以上，因此Df及Dk变小，由此，介质损耗的指标E及导体损耗也变小，在包含该PI系膜的电路中，能够降低传输损耗。

[0158] 本发明的一个实施方式中，PI系膜的10GHz时的介质损耗的指标E优选为0.009以下，更优选为0.008以下，进一步优选为0.007以下，特别优选为0.006以下。前述指标E越小，则包含PI系膜而成的电子电路的传输损耗越低，因此，前述指标E的下限没有特别限制，例如可以为0以上。

[0159] 本发明的一个实施方式中，从容易降低包含PI系膜而成的电子电路的传输损耗的观点考虑，PI系膜的10GHz时的Df优选小于0.004，更优选为0.0038以下，进一步优选为0.0035以下，进一步更优选为0.0033以下，尤其优选为0.003以下，尤其更优选为0.0027以下，特别优选为0.0024以下。前述Df越小，则包含PI系膜而成的电子电路的传输损耗越低，因此，前述Df的下限没有特别限制，例如可以为0以上。

[0160] 本发明的一个实施方式中，PI系膜的10GHz时的Dk优选小于3.50，更优选为3.45以

下,进一步优选为3.40以下,进一步更优选为3.38以下,尤其优选为3.36以下。

[0161] PI系膜的Df及Dk可以使用矢量网络分析仪及谐振器来测定,例如可以利用实施例中记载的方法来测定。

[0162] 本发明的一个实施方式中,本发明的PI系膜在依照ASTM标准D2176-16的MIT耐折疲劳试验中的到断裂为止的折弯次数为15,000次以上,优选为20,000次以上,更优选为50,000次以上,进一步优选为100,000次以上,进一步更优选为150,000次以上,特别优选为200,000次以上。若前述折弯次数为上述的下限以上,则即使反复折弯,也能够有效地抑制裂纹、破裂、折痕等的产生。另外,前述折弯次数的上限没有特别限制,例如也可以为10,000,000次以下。需要说明的是,MIT耐折疲劳试验可以使用MIT耐折疲劳试验机进行测定,例如可以利用实施例中记载的方法来测定。

[0163] 本发明的PI系膜的厚度可以根据用途而适宜地选择,优选为5μm以上,更优选为10μm以上,进一步优选为20μm以上,优选为500μm以下,更优选为300μm以下,进一步优选为100μm以下,特别优选为80μm以下,特别更优选为50μm以下。膜的厚度可以使用膜厚计等进行测定。需要说明的是,本发明的膜为多层膜的情况下,上述厚度表示单层部分的厚度。另外,若减小膜厚度,则存在面内取向指数、分子周期性指数容易变大的倾向。

[0164] 本发明的PI系膜可以利用通常在工业上采用的方法而实施电晕放电处理、等离子体处理、臭氧处理等表面处理。

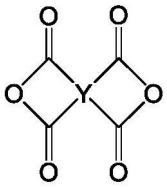
[0165] 本发明的PI系膜的Df低,因此可以合适地用于能应对高频带用的印刷电路基板、天线基板的基板材料等。用于FPC的CCL广泛使用了在单层或多层的PI系树脂的一面或两面具有铜箔层的层叠体。

[0166] <聚酰亚胺系树脂>

[0167] 本发明的PI系膜包含含有来自四羧酸酐的结构单元(A)和来自二胺的结构单元(B)的PI系树脂。本发明中,所谓“来自…的结构单元”,是指“来自于…的结构单元”,例如,“来自四羧酸酐的结构单元(A)”是指“来自于四羧酸酐的结构单元(A)”。

[0168] (来自四羧酸酐的结构单元(A))

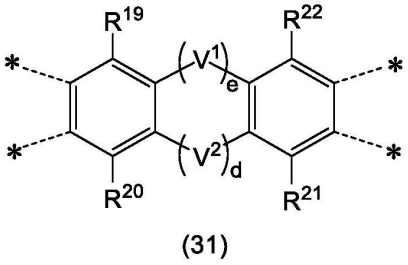
[0169] PI系树脂含有来自四羧酸酐的结构单元(A)(以下,有时简略为结构单元(A))。对于结构单元(A)而言,只要PI系膜的面内取向指数在上述范围内,则没有特别限定,例如,优选为来自式(1)表示的四羧酸酐的结构单元。

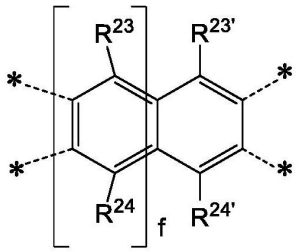
[0170]  (1)

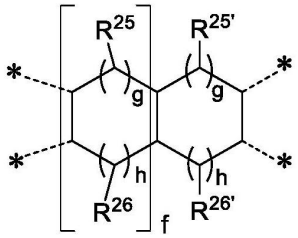
[0171] [式(1)中,Y表示4价有机基团]

[0172] 式(1)中,Y彼此独立地表示4价有机基团,优选表示碳原子数4～40的4价有机基团,更优选表示具有环状结构的碳原子数4～40的4价有机基团。作为环状结构,可举出脂环、芳香环、杂环结构。对于前述有机基团而言,有机基团中的氢原子可以被卤素原子、烃基、烷氧基或卤代烃基取代,在该情况下,这些基团的碳原子数优选为1～8。本发明的PI系树脂可包含多种Y,多种Y彼此可以相同,也可以不同。作为Y,可举出:式(31)～式(40)表示的基团或结构;式(31)～式(40)表示的基团中的氢原子被甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁

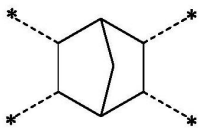
基、异丁基、仲丁基、叔丁基、氟基、氯基或三氟甲基取代而得到的基团；4价的碳原子数1～8的链式烃基等。

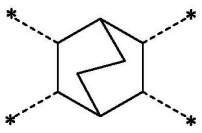

(31)

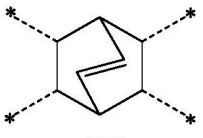

(32)

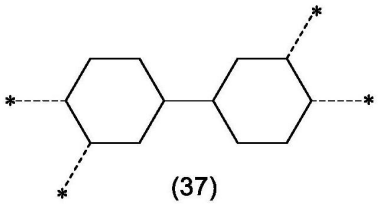

(33)

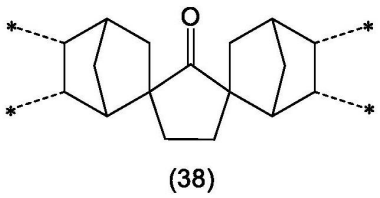
[0173]

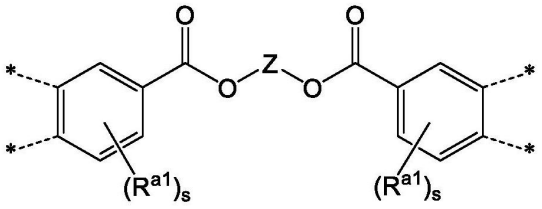

(34)

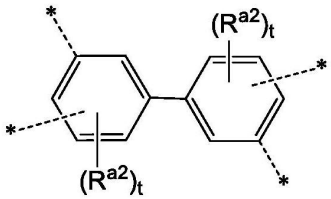

(35)


(36)


(37)

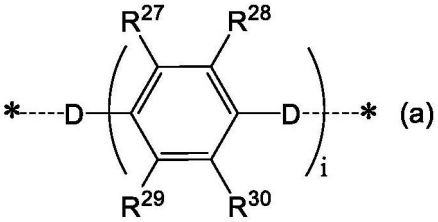

(38)


(39)


(40)

[0174] [式(31)～式(33)中，R^{19}～R^{26}及$R^{23'}$～$R^{26'}$彼此独立地表示氢原子、碳原子数1～6的烷基、碳原子数1～6的烷氧基或碳原子数6～12的芳基，R^{19}～R^{26}及$R^{23'}$～$R^{26'}$中包含的氢原子彼此独立地可以被卤素原子取代，

[0175] V^1及V^2彼此独立地表示单键(其中，排除e+d＝1的情况)、-O-、$-CH_2-$、$-CH_2-CH_2-$、$-CH(CH_3)-$、$-C(CH_3)_2-$、$-C(CF_3)_2-$、$-SO_2-$、-S-、-CO-、$-N(R^j)-$、式(a)，

[0176] 
(a)

[0177] (式(a)中，R^{27}～R^{30}彼此独立地表示氢原子或碳原子数1～6的烷基，

[0178] D彼此独立地表示单键、$-C(CH_3)_2-$或$-C(CF_3)_2-$，

[0179] i表示1～3的整数，

[0180] ＊表示连接键)

[0181] R^j表示氢原子、或可被卤素原子取代的碳原子数1～12的一价烃基，

[0182] e及d彼此独立地表示0～2的整数(其中，e+d不是0)，

[0183] f表示0～3的整数，

[0184] g及h彼此独立地表示0～4的整数，

[0185] 式(39)中，Z表示2价有机基团，

[0186] R^{a1}彼此独立地表示卤素原子、或者可具有卤素原子的烷基、烷氧基、芳基或芳基氧基，

[0187] s彼此独立地表示0～3的整数，

[0188] 式(40)中，R^{a2}彼此独立地表示卤素原子、或者可具有卤素原子的烷基、烷氧基、芳基或芳基氧基，

[0189] t彼此独立地表示0～3的整数，

[0190] ＊表示连接键]。

[0191] 从容易提高PI系膜的机械物性、热物性及介电特性的观点考虑，本发明中的PI系树脂中，作为式(1)中的Y，优选包含选自由式(31)、式(32)、式(33)、式(39)及式(40)表示的结构组成的组中的至少1种结构，更优选包含选自由含有酯键的结构及含有联苯骨架的结构组成的组中的至少1种结构，进一步优选包含选自由式(39)及式(40)表示的结构组成的组中的至少1种结构。需要说明的是，本说明书中，所谓机械物性，是指包括耐弯曲性、耐折性、及弹性模量的机械物性，所谓机械物性提高，例如表示耐弯曲性及/或弹性模量变高。另外，所谓热物性，是指包括玻璃化转变温度(Tg)、CTE、由热导致的变性及劣化少的情况、加热后的变形少的情况的热物性，所谓热物性提高，例如表示Tg变高、及/或CTE变低。另外，所谓介电特性，是指包括Df及Dk的与介电有关的特性，所谓介电特性增高或提高，表示Df及/或Dk降低。

[0192] 式(31)～式(33)中，R^{19}～R^{26}及$R^{23'}$～$R^{26'}$彼此独立地表示氢原子、碳原子数1～6的烷基、碳原子数1～6的烷氧基或碳原子数6～12的芳基。

[0193] 作为碳原子数1～6的烷基，可举出甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、2-甲基丁基、3-甲基丁基、2-乙基丙基、正己基等。

[0194] 作为碳原子数1～6的烷氧基，可举出甲氧基、乙氧基、丙基氧基、异丙基氧基、正丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、戊基氧基、己基氧基及环己基氧基等。

[0195] 作为碳原子数6～12的芳基，可举出苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基及联苯基等。R^{19}～R^{26}及$R^{23'}$～$R^{26'}$中包含的氢原子彼此独立地可以被卤素原子取代，作为该卤素原子，例如可举出氟原子、氯原子、溴原子、碘原子。它们之中，从容易提高PI系膜的机械物性及热物性的观点考虑，R^{19}～R^{26}及$R^{23'}$～$R^{26'}$彼此独立地优选为氢原子或碳原子数1～6的烷基，更优选为氢原子或碳原子数1～3的烷基，进一步优选为氢原子。

[0196] 式(31)中，V^1及V^2彼此独立地表示单键(其中，排除e+d＝1的情况)、-O-、-CH_2-、-CH_2-CH_2-、-CH(CH_3)-、-C(CH_3)$_2$-、-C(CF_3)$_2$-、-SO_2-、-S-、-CO-、-N(R^j)-或式(a)，从容易提高PI系膜的机械物性及热物性的观点考虑，优选表示单键(其中，排除e+d＝1的情况)、-O-、-CH_2-、-C(CH_3)$_2$-、-C(CF_3)$_2$-或-CO-，更优选表示单键(其中，排除e+d＝1的情况)、-O-、-C(CH_3)$_2$-或-C(CF_3)$_2$-。R^j表示氢原子、可被卤素原子取代的碳原子数1～12的一价烃基。作为碳原子数1～12的1价烃基，例如可举出甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁

基、叔丁基、正戊基、2-甲基丁基、3-甲基丁基、2-乙基丙基、正己基、正庚基、正辛基、叔辛基、正壬基及正癸基等，它们可以被卤素原子取代。作为卤素原子，可举出与上述同样的卤素原子。

[0197] 式(31)中，e及d彼此独立地表示0～2的整数(其中，e+d不是0)，从容易降低PI系膜的Df的观点考虑，优选表示0或1。另外，e+d优选表示1。需要说明的是，式(31)中，e为0时，表示2个苯环没有利用V^1进行键合，d为0时，表示2个苯环没有利用V^2进行键合。

[0198] 式(32)及式(33)中，f表示0～3的整数，从容易降低PI系膜的Df的观点考虑，优选表示0或1，更优选表示0。

[0199] 式(33)中，g及h彼此独立地表示0～4的整数，从容易提高PI系膜的机械物性及热物性的观点考虑，优选表示0～2的整数，更优选表示0或1。另外，g+h优选表示0～2的整数。需要说明的是，f为1以上的情况下，多个g及h彼此独立地可以相同，也可以不同。

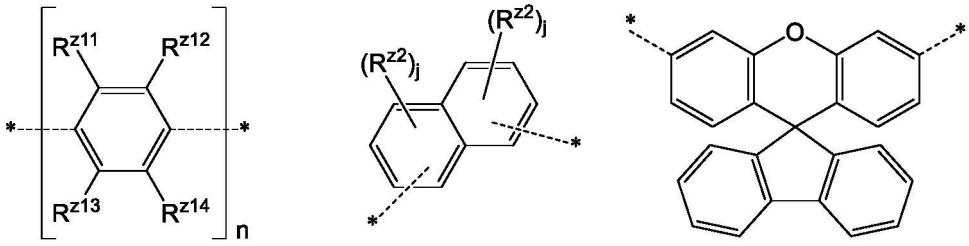
[0200] 式(a)中，R^{27}～R^{30}彼此独立地表示氢原子或碳原子数1～6的烷基。

[0201] 作为碳原子数1～6的烷基，可举出上文中例示的碳原子数1～6的烷基。它们之中，从容易提高PI系膜的机械物性及热物性的观点考虑，R^{27}～R^{30}彼此独立地优选表示氢原子或碳原子数1～3的烷基，更优选表示氢原子。

[0202] 式(a)中，D表示单键、$-C(CH_3)_2-$或$-C(CF_3)_2-$。若D为这样的结构，则容易提高PI系膜的机械物性及热物性。i表示1～3的整数，从容易提高PI系膜的机械物性及热物性的观点考虑，优选为1或2。i为2以上的情况下，多个D及R^{27}～R^{30}彼此独立地可以相同，也可以不同。

[0203] 式(39)中，Z表示2价有机基团，从容易提高PI系膜的机械物性、热物性及介电特性的观点考虑，优选表示碳原子数4～40的2价有机基团，更优选表示具有环状结构的碳原子数4～40的2价有机基团，进一步优选表示具有芳香环的碳原子数4～40的2价有机基团，特别优选表示式(z1)、式(z2)或式(z3)表示的2价有机基团，特别更优选表示式(z1)表示的2价有机基团。

[0204]



(z1) (z2) (z3)

[0205] [式(z1)～式(z3)中，R^{z11}～R^{z14}彼此独立地表示氢原子、或可具有卤素原子的1价烃基，R^{z2}彼此独立地表示可具有卤素原子的1价烃基，n表示1～4的整数，j彼此独立地表示0～3的整数，＊表示连接键]

[0206] 式(z1)中，R^{z11}～R^{z14}彼此独立地表示氢原子、或可具有卤素原子的1价烃基。

[0207] 作为1价烃基，可举出芳香族烃基、脂环族烃基、脂肪族烃基。

[0208] 作为芳香族烃基，例如可举出苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基、联苯基等芳基。

[0209] 作为脂环族烃基，例如可举出环戊基、环己基等环烷基。

[0210] 作为脂肪族烃基，例如可举出甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、2-甲基丁基、3-甲基丁基、2-乙基丙基、正己基、正庚基、正辛基、叔辛基、正壬

基、正癸基等烷基。

[0211] 作为卤素原子，可举出上文中记载的卤素原子。

[0212] 从容易提高PI系膜的机械物性、热物性及介电特性的观点考虑，R^{z11}～R^{z14}彼此独立地优选表示氢原子、或可具有卤素原子的烷基，更优选表示氢原子、或可具有卤素原子的碳原子数1～6的烷基，进一步优选表示氢原子、或可具有卤素原子的碳原子数1～3的烷基，尤其优选表示氢原子。

[0213] 式(z1)中，n表示1～4的整数，从容易降低PI系膜的Df的观点考虑，优选表示1～3的整数，更优选表示1或2，尤其优选表示2。

[0214] 式(z2)中，R^{z2}彼此独立地表示可具有卤素原子的1价烃基，作为1价烃基，可举出上文中例示的1价烃基。从容易提高PI系膜的机械物性、热物性及介电特性的观点考虑，R^{z2}彼此独立地优选表示可具有卤素原子的烷基，更优选表示可具有卤素原子的碳原子数1～6的烷基，进一步优选表示可具有卤素原子的碳原子数1～3的烷基。

[0215] 式(z2)中，j彼此独立地表示0～3的整数，从容易降低PI系膜的Df的观点考虑，优选为0或1，更优选为0。

[0216] 式(39)中，R^{a1}彼此独立地表示卤素原子、或者可具有卤素原子的烷基、烷氧基、芳基或芳基氧基，从容易提高PI系膜的机械物性、热物性及介电特性的观点考虑，优选彼此独立地表示碳原子数1～6的烷基、碳原子数1～6的烷氧基或碳原子数6～12的芳基。

[0217] 作为碳原子数1～6的烷基、碳原子数1～6的烷氧基及碳原子数6～12的芳基，可举出上文中例示的基团。

[0218] R^{a1}中包含的氢原子彼此独立地可以被卤素原子取代，作为卤素原子，可举出上文中例示的卤素原子。它们之中，从容易降低PI系膜的Df的观点考虑，R^{a1}彼此独立地优选表示碳原子数1～6的烷基，更优选表示碳原子数1～3的烷基。

[0219] 式(39)中，s彼此独立地表示0～3的整数，从容易提高PI系膜的机械物性、热物性及介电特性的观点考虑，优选表示0～2的整数，更优选表示0或1。

[0220] 式(40)中，R^{a2}彼此独立地表示卤素原子、或者可具有卤素原子的烷基、烷氧基、芳基或芳基氧基，从容易提高PI系膜的机械物性、热物性及介电特性的观点考虑，优选彼此独立地表示碳原子数1～6的烷基、碳原子数1～6的烷氧基或碳原子数6～12的芳基。

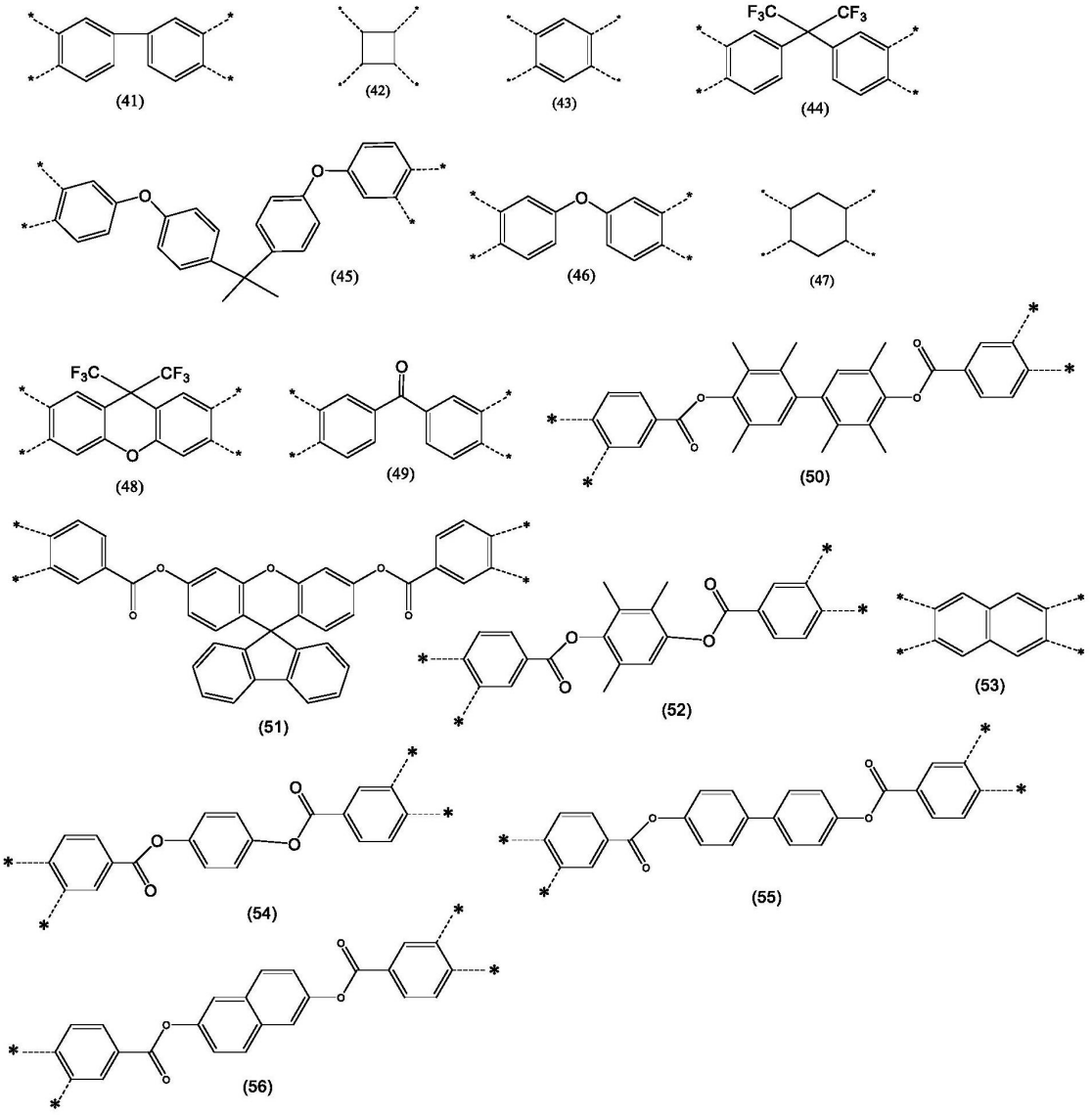
[0221] 作为碳原子数1～6的烷基、碳原子数1～6的烷氧基及碳原子数6～12的芳基，可举出上文中例示的基团。

[0222] R^{a2}中包含的氢原子彼此独立地可以被卤素原子取代，作为卤素原子，可举出上文中例示的卤素原子。它们之中，从容易提高PI系膜的机械物性、热物性及介电特性的观点考虑，作为R^{a2}，彼此独立地优选可举出碳原子数1～6的烷基，更优选可举出碳原子数1～3的烷基。

[0223] 式(40)中，t彼此独立地表示0～3的整数，从容易提高PI系膜的机械物性、热物性及介电特性的观点考虑，优选表示0～2的整数，更优选表示0或1。

[0224] 作为式(31)～式(33)、式(39)及式(40)表示的结构的具体例，可举出式(41)～式(56)表示的结构。需要说明的是，这些式中，*表示连接键。

[0225]



[0226] 本发明的一个实施方式中，包含选自由式(31)～式(33)、式(39)及式(40)表示的结构组成的组中的至少1种作为式(1)中的Y的情况下，相对于结构单元(A)的总摩尔量而言，来自式(1)中的Y由选自由式(31)～式(33)、式(39)及式(40)所示的结构组成的组中的至少1种表示的四羧酸酐的结构单元的比例、尤其是来自式(1)中的Y由选自由式(39)及式(40)所示的结构组成的组中的至少1种表示的四羧酸酐的结构单元的比例优选为30摩尔%以上，更优选为50摩尔%以上，进一步优选为70摩尔%以上，特别优选为90摩尔%以上，优选为100摩尔%以下。若前述比例在上述范围内，则容易降低PI系膜的Df。前述结构单元的比例可以使用例如^{1}H-NMR来测定，或者也可以由原料的投入比算出。

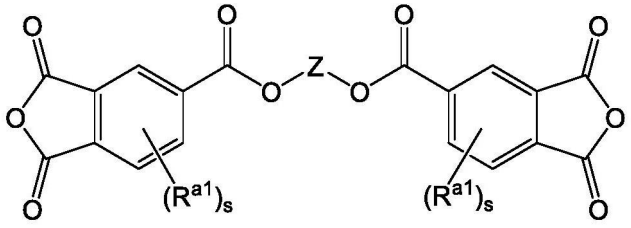
[0227] (来自含有酯键的四羧酸酐的结构单元(A1))

[0228] 本发明的一个实施方式中，结构单元(A)优选包含来自含有酯键的四羧酸酐的结构单元(A1)(以下，有时简略为结构单元(A1))。若结构单元(A)包含前述结构单元(A1)，则具有分子取向性的酯键被引入至PI系树脂中，因此，在将PI系树脂前体溶液涂敷于基材上并对其涂膜进行酰亚胺化的工序中，容易将X射线参数调整至上述范围内，容易降低Df。另外，基于同样的理由，容易降低CTE，容易提高PI系膜的尺寸稳定性。此外，即使酰亚胺化温度为例如350℃以下的低温，Df也容易变低，因此，即使通过以与铜箔的层叠构成对PI系树

脂前体涂膜进行热酰亚胺化来制造该CCL，也容易抑制铜箔表面的劣化，容易得到具有优异的高频特性的CCL。

[0229] 需要说明的是，本说明书中，有时将面内取向指数、分子周期性指数及面内各向异性指数统称为X射线参数。

[0230] 本发明的一个实施方式中，结构单元(A1)只要含有酯键，就没有特别限制，结构单元(A1)中含有的酯键可以为1个，也可以为2个以上，从容易降低PI系膜的Df的观点考虑，优选为来自式(a1)表示的四羧酸酐的结构单元(a1)。

[0231]  (a1)

[0232] [式(a1)中，Z表示2价有机基团，

[0233] R^{a1}彼此独立地表示卤素原子、或者可具有卤素原子的烷基、烷氧基、芳基或芳基氧基，

[0234] s彼此独立地表示0～3的整数]

[0235] 式(a1)中的R^{a1}彼此独立地表示卤素原子、或者可具有卤素原子的烷基、烷氧基、芳基或芳基氧基，从容易降低PI系膜的Df的观点考虑，优选彼此独立地表示碳原子数1～6的烷基、碳原子数1～6的烷氧基或碳原子数6～12的芳基。

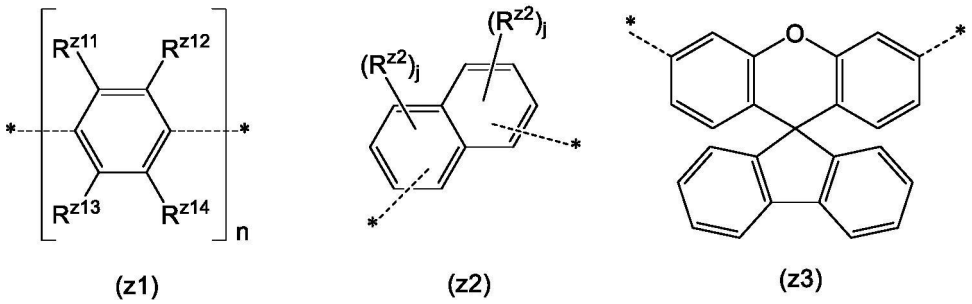
[0236] 作为碳原子数1～6的烷基、碳原子数1～6的烷氧基及碳原子数6～12的芳基，可举出上文中例示的基团。

[0237] R^{a1}中包含的氢原子彼此独立地可以被卤素原子取代，作为卤素原子，可举出上文中例示的卤素原子。

[0238] 它们之中，从容易降低PI系膜的Df的观点考虑，作为R^{a1}，彼此独立地优选可举出碳原子数1～6的烷基，更优选可举出碳原子数1～3的烷基。

[0239] 另外，式(a1)中的s彼此独立地表示0～3的整数，优选表示0或1，更优选表示0。

[0240] 式(a1)中的Z表示2价有机基团，作为2价有机基团，可举出作为式(39)中的2价有机基团而在上文中例示的2价有机基团。它们之中，从容易降低PI系膜的Df的观点考虑，Z优选为式(z1)、式(z2)、式(z3)表示的2价有机基团，更优选为式(z1)表示的2价有机基团。

[0241] 

(z1) (z2) (z3)

[0242] [式(z1)及式(z2)中，R^{z11}～R^{z14}彼此独立地表示氢原子、或可具有卤素原子的1价烃基，

[0243] R^{z2}彼此独立地表示可具有卤素原子的1价烃基，

[0244] n表示1～4的整数，

[0245] j彼此独立地表示0～3的整数，

[0246] ＊表示连接键]

[0247] 本发明的一个实施方式中，式(z1)中的R^{z11}～R^{z14}彼此独立地表示氢原子、或可具有卤素原子的1价烃基。

[0248] 作为1价烃基，可举出上文中例示的1价烃基。

[0249] 从容易降低PI系膜的Df的观点考虑，R^{z11}～R^{z14}彼此独立地优选表示氢原子、或可具有卤素原子的烷基，更优选表示氢原子、或可具有卤素原子的碳原子数为1～6的烷基，进一步优选表示氢原子、或可具有卤素原子的碳原子数为1～3的烷基，特别优选表示氢原子。

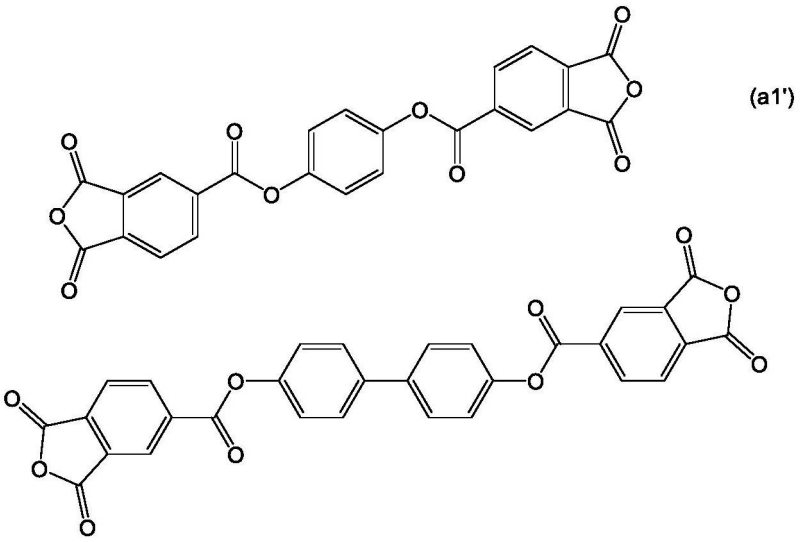
[0250] 本发明的一个实施方式中，式(z2)中的R^{z2}彼此独立地表示可具有卤素原子的1价烃基，作为1价烃基，可举出上文中例示的1价烃基。从容易提高PI系膜的机械物性、热物性及介电特性的观点考虑，R^{z2}彼此独立地优选表示可具有卤素原子的烷基，更优选表示可具有卤素原子的碳原子数1～6的烷基，进一步优选表示可具有卤素原子的碳原子数1～3的烷基。

[0251] 本发明的一个实施方式中，从容易降低PI系膜的Df的观点考虑，式(z1)中的具有R^{z11}～R^{z14}的苯环中，R^{z11}～R^{z14}中的至少1个可以为可具有卤素原子的1价烃基，但优选R^{z11}～R^{z14}全部为氢原子。

[0252] 式(z2)中的j彼此独立地表示0～3。本发明的一个实施方式中，从容易降低PI系膜的Df的观点考虑，j彼此独立地优选为0或1，更优选为0，进一步优选j全部为0。

[0253] 式(z1)中，n表示1～4的整数，从容易降低PI系膜的Df的观点考虑，优选表示1～3的整数，更优选表示1或2，特别优选表示2。

[0254] 本发明的一个优选实施方式中，式(a1)优选由式(a1')或式(a1")表示。

[0255] 

[0256] 若PI系树脂包含来自式(a1)、尤其是式(a1')或式(a1")表示的四羧酸酐的结构单元作为结构单元(A1)，则容易降低所得到的PI系膜的Df。此外，即使酰亚胺化温度为例如350℃以下的低温，Df也容易变低，因此，即使通过以与铜箔的层叠构成对PI系树脂前体涂膜进行热酰亚胺化来制造该CCL，也容易抑制铜箔表面的劣化，容易得到具有优异的高频特性的CCL。

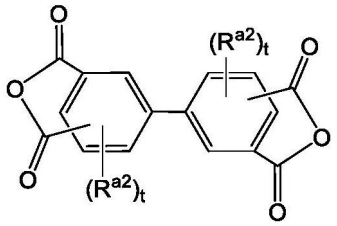
[0257] 本发明的一个实施方式中，相对于结构单元(A)的总量而言，结构单元(A1)的含量优选为10摩尔％以上，更优选为20摩尔％以上，进一步优选为30摩尔％以上，进一步更优选为35摩尔％以上，特别优选为40摩尔％以上。另外，相对于结构单元(A)的总量而言，结构单元(A1)的含量优选为75摩尔％以下，更优选为70摩尔％以下，进一步优选为65摩尔％以下，特别优选为60摩尔％以下。若结构单元(A1)的含量在上述范围内，则容易将X射线参数调整至上述范围内，PI系膜的Df容易降低。前述结构单元的比例可以使用例如^{1}H-NMR来测定，或者也可以由原料的投入比算出。

[0258] (来自含有联苯骨架的四羧酸酐的结构单元(A2))

[0259] 本发明的一个实施方式中，前述结构单元(A)优选包含来自含有联苯骨架的四羧酸酐的结构单元(A2)(以下，有时简略为结构单元(A2))。若结构单元(A)包含前述结构单元(A2)，则容易降低所得到的PI系膜的Df。

[0260] 本发明的一个实施方式中，结构单元(A2)只要含有联苯骨架，就没有特别限制，结构单元(A2)中含有的联苯骨架可以为1个，也可以为2个以上。另外，本发明的一个实施方式中，结构单元(A2)优选为含有联苯骨架、而不含有酯键的结构单元，本说明书中，来自含有酯键及联苯骨架这两者的四羧酸酐的结构单元并非结构单元(A2)，而被分类为来自含有酯键的四羧酸酐的结构单元(A1)。

[0261] 本发明的一个实施方式中，结构单元(A2)优选为来自式(a2)表示的四羧酸酐的结构单元(a2)。

[0262] 

(a2)

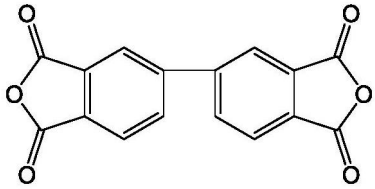
[0263] [式(a2)中，R^{a2}彼此独立地表示卤素原子、或者可具有卤素原子的烷基、烷氧基、芳基或芳基氧基，

[0264] t彼此独立地表示0～3的整数]

[0265] 式(a2)中的R^{a2}彼此独立地表示卤素原子、或者可具有卤素原子的烷基、烷氧基、芳基或芳基氧基，从容易降低PI系膜的Df的观点考虑，优选彼此独立地表示碳原子数1～6的烷基、碳原子数1～6的烷氧基或碳原子数6～12的芳基。作为碳原子数1～6的烷基、碳原子数1～6的烷氧基及碳原子数6～12的芳基，可举出上文中例示的基团。R^{a2}中包含的氢原子彼此独立地可以被卤素原子取代，作为卤素原子，可举出上文中例示的卤素原子。它们之中，从容易降低PI系膜的Df的观点考虑，R^{a2}彼此独立地优选为碳原子数1～6的烷基，更优选为碳原子数1～3的烷基。

[0266] 式(a2)中的在构成联苯骨架的苯环上键合的2个羧酸酐的键合位置没有特别限制，以将2个苯环键合的单键为基准，彼此独立地可以为3,4-、或2,3-，从容易降低PI系膜的Df的观点考虑，优选为3,4-。

[0267] 本发明的一个优选实施方式中，式(a2)优选由式(a2')表示。

[0268]  (a2')

[0269] 若PI系树脂包含来自式(a2)、尤其是式(a2')表示的四羧酸酐的结构单元作为结构单元(A2),则容易降低所得到的PI系膜的Df。此外,即使酰亚胺化温度为例如350℃以下的低温,Df也容易变低,因此,即使通过以与铜箔的层叠构成对PI系树脂前体涂膜进行热酰亚胺化来制造该CCL,也容易抑制铜箔表面的劣化,容易得到具有优异的高频特性的CCL。

[0270] 本发明的一个实施方式中,相对于结构单元(A)的总量而言,结构单元(A2)的含量优选为25摩尔%以上,更优选为30摩尔%以上,进一步优选为35摩尔%以上,特别优选为40摩尔%以上。另外,相对于结构单元(A)的总量而言,结构单元(A2)的含量优选为90摩尔%以下,更优选为80摩尔%以下,进一步优选为70摩尔%以下,特别优选为60摩尔%以下。若结构单元(A2)的含量在上述范围内,则容易将X射线参数调整至上述范围内,PI系膜的Df容易降低。前述结构单元的比例可以使用例如^{1}H-NMR来测定,或者也可以由原料的投入比算出。

[0271] (结构单元(A3))

[0272] 本发明的一个实施方式中,结构单元(A)可以包含除结构单元(A1)及结构单元(A2)以外的来自四羧酸酐的结构单元(A3)(以下,有时简略为结构单元(A3))。

[0273] 需要说明的是,本说明书中,所谓"除结构单元(A1)及结构单元(A2)以外的来自四羧酸酐的结构单元(A3)",是指不属于结构单元(A1)及结构单元(A2)中任一者的来自四羧酸酐的结构单元,所谓"结构单元(A3)的含量",在存在多种结构单元(A3)的情况下,是指结构单元(A3)的总量。

[0274] 本发明的一个实施方式中,作为结构单元(A3),可举出来自不含有酯键及联苯骨架中任一者的四羧酸酐的结构单元、例如来自式(1)中的Y由式(31)～式(38)表示的四羧酸酐的结构单元,从容易降低PI系膜的Df的观点考虑,优选为来自式(1)中的Y由式(42)～式(49)或式(53)表示的四羧酸酐的结构单元,更优选为来自式(1)中的Y由式(42)、式(46)、式(49)、式(43)或式(53)表示的四羧酸酐的结构单元,更优选为来自式(1)中的Y由式(42)、式(46)、式(49)或式(53)表示的四羧酸酐的结构单元。

[0275] 本发明的一个实施方式中,包含结构单元(A3)的情况下,其含量相对于结构单元(A)的总量而言可以为例如0.01～55摩尔%、或0.01～40摩尔%,优选为40摩尔%以下,更优选为35摩尔%以下,进一步优选为30摩尔%以下,特别优选为25摩尔%以下,另外,通常为0.01摩尔%以上,优选为10摩尔%以上。若结构单元(A3)的含量在上述范围内,则容易将X射线参数调整至上述范围内,PI系膜的Df容易降低。前述结构单元的比例可以使用例如^{1}H-NMR来测定,或者也可以由原料的投入比算出。

[0276] 本发明的一个实施方式中,包含结构单元(A3)、优选来自式(1)中的Y由式(32)表示的四羧酸酐的结构单元、更优选来自式(1)中的Y由f＝0的式(32)表示的四羧酸酐的结构单元的情况下,其含量相对于结构单元(A)的总量而言优选为10摩尔%以上,更优选为20摩尔%以上,进一步优选为30摩尔%以上,特别优选为40摩尔%以上,优选为90摩尔%以下,更优选为80摩尔%以下,进一步优选为70摩尔%以下,特别优选为60摩尔%以下。若该含量

在上述范围内，则容易将X射线参数调整至上述范围内，PI系膜的Df容易降低。前述结构单元的比例可以使用例如^{1}H-NMR来测定，或者也可以由原料的投入比算出。

[0277] 本发明的一个实施方式中，结构单元(A)包含结构单元(A1)及(A2)的情况下，结构单元(A)优选满足式(X)的关系。

[0278] (结构单元(A3)的总量)/(结构单元(A1)及结构单元(A2)的总量)<1.1(X)

[0279] 结构单元(A)满足式(X)的关系的情况下，即，式(X)的左边的值小于1.1、特别是小于0.67时，容易降低所得到的PI系膜的Df，另外，能够得到与机械物性的均衡性优异的PI系膜。

[0280] 本发明的一个实施方式中，从容易降低PI系膜的Df的观点考虑，式(X)的左边的值优选为0.6以下，更优选为0.5以下，进一步优选为0.4以下，特别优选为0.3以下。另外，式(X)的左边的值的下限没有特别限制，可以为0以上。

[0281] 本发明的一个实施方式中，从容易降低PI系膜的Df的观点考虑，结构单元(A)优选包含来自式(a2)表示的四羧酸酐的结构单元、及/或、来自式(1)中的Y由f＝0的式(32)表示的四羧酸酐的结构单元。本发明的一个实施方式中，从容易降低PI系膜的Df的观点考虑，结构单元(A)优选包含选自由来自式(a1)表示的四羧酸酐的结构单元、来自式(a2)表示的四羧酸酐的结构单元、及来自式(1)中的Y由f＝0的式(32)表示的四羧酸酐的结构单元组成的组中的至少1种，更优选除来自式(a1)表示的四羧酸酐的结构单元之外还包含来自式(a2)表示的四羧酸酐的结构单元及/或来自式(1)中的Y由f＝0的式(32)表示的四羧酸酐的结构单元。

[0282] (来自二胺的结构单元(B))

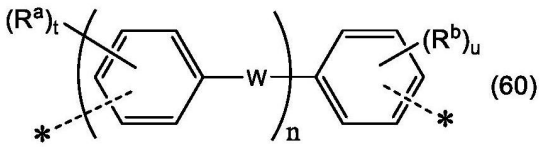
[0283] PI系树脂含有来自二胺的结构单元(B)(以下，有时简略为结构单元(B))。对于结构单元(B)而言，只要PI系膜的面内取向指数在上述范围内，就没有特别限制，例如，优选为来自式(2)表示的二胺的结构单元。

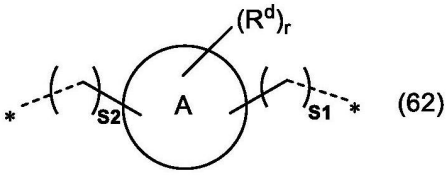
[0284] H_2N-X-NH_2 (2)

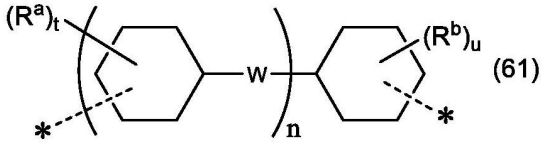
[0285] [式(2)中，X表示2价有机基团]

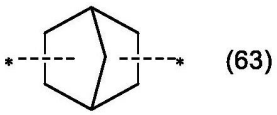
[0286] 式(2)中，X表示2价有机基团，优选表示碳原子数2～100的2价有机基团。作为2价有机基团，例如可举出2价的芳香族基团、2价的脂肪族基团等，作为2价的脂肪族基团，例如可举出2价的非环式脂肪族基团或2价的环式脂肪族基团。它们之中，从容易提高PI系膜的机械物性及热物性的观点考虑，优选为2价的环式脂肪族基团及2价的芳香族基团，更优选为2价的芳香族基团。对于2价有机基团而言，有机基团中的氢原子可以被卤素原子、烃基、烷氧基或卤代烃基取代，在该情况下，这些基团的碳原子数优选为1～8。需要说明的是，本说明书中，2价的芳香族基团是具有芳香族基团的2价有机基团，可以在其结构的一部分中包含脂肪族基团或其他取代基。另外，2价的脂肪族基团是具有脂肪族基团的2价有机基团，可以在其结构的一部分中包含其他取代基，但不包含芳香族基团。

[0287] 本发明的一个实施方式中，PI系树脂可包含多种X，多种X彼此可以相同，也可以不同。作为式(2)中的X，例如可举出：式(60)～式(65)表示的基团(结构)；式(60)～式(65)表示的基团中的氢原子被甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、氟基、氯基或三氟甲基取代而得到的基团等。

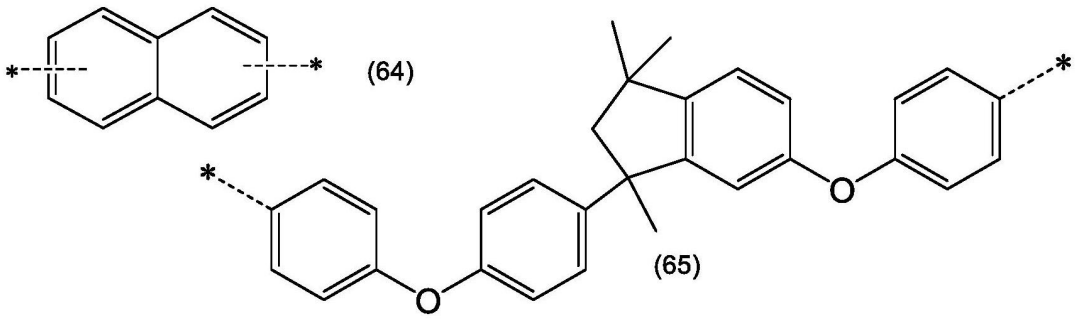

(60)


(62)


(61)


(63)

[0288]


(64)

(65)

[0289] [式(60)及式(61)中,R^a及R^b彼此独立地表示卤素原子、或者可具有卤素原子的烷基、烷氧基、芳基或芳基氧基,R^a及R^b中包含的氢原子彼此独立地可以被卤素原子取代,

[0290] W彼此独立地表示单键、-O-、-CH_2-、-CH_2-CH_2-、-CH(CH_3)-、-C(CH_3)$_2$-、-C(CF_3)$_2$-、-COO-、-OOC-、-SO_2-、-S-、-CO-或-N(R^c)-,R^c表示氢原子、可被卤素原子取代的碳原子数1～12的一价烃基,

[0291] t表示0～4的整数,u表示0～4的整数,n表示0～4的整数,

[0292] 式(62)中,环A表示碳原子数3～8的环烷烃环,

[0293] R^d表示碳原子数1～20的烷基,

[0294] r表示0以上且为(环A的碳原子数-2)以下的整数,

[0295] S1及S2彼此独立地表示0～20的整数,

[0296] 式(60)～式(65)中,*表示连接键。]

[0297] 作为式(2)中的X的其他例子,例如,可举出亚乙基、1,3-亚丙基、1,4-亚丁基(tramethylene group)、1,5-亚戊基、1,6-亚己基、1,2-亚丙基、1,2-丁烷二基、1,3-丁烷二基、1,12-十二烷二基、2-甲基-1,2-丙烷二基、2-甲基-1,3-丙烷二基等直链状或支链状亚烷基等2价的非环式脂肪族基团。2价的非环式脂肪族基团中的氢原子可以被卤素原子取代,碳原子可以被杂原子、例如氧原子、氮原子等替换。

[0298] 它们之中,从容易提高PI系膜的机械物性、热物性及介电特性的观点考虑,本发明中的PI系树脂中,作为式(2)中的X,优选包含式(60)及式(61)表示的结构,更优选包含式(60)表示的结构。

[0299] 式(60)及式(61)中,各苯环或各环己烷环的连接键可以以-W-或者将各苯环或各环己烷环连接的单键为基准而分别键合于邻位、间位或对位、或者α位、β位或γ位中的任意位置,从容易降低PI系膜的Df的观点、及容易提高尺寸稳定性的观点考虑,可以优选键合于间位或对位、或者β位或γ位,可以更优选键合于对位或γ位。

[0300] R^a及R^b彼此独立地表示卤素原子、或者可具有卤素原子的烷基、烷氧基、芳基或芳基氧基，优选表示卤素原子、或者可具有卤素原子的烷基、烷氧基或芳基，更优选表示卤素原子、碳原子数1～6的烷基、碳原子数1～6的烷氧基、或碳原子数6～12的芳基。作为碳原子数1～6的烷基、碳原子数1～6的烷氧基、及碳原子数6～12的芳基，可举出上文中例示的基团。R^a及R^b中包含的氢原子彼此独立地可以被卤素原子取代，作为该卤素原子，例如可举出氟原子、氯原子、溴原子、碘原子。从容易降低PI系膜的Df、容易提高尺寸稳定性的观点考虑，R^a及R^b彼此独立地优选为碳原子数1～6的烷基或碳原子数1～6的氟代烷基，从容易提高与铜箔等基材的粘接性的观点考虑，更优选为不含有氟的碳原子数1～6的烷基，进一步优选为不含有氟的碳原子数1～3的烷基，特别优选为甲基。

[0301] 式(60)及式(61)中，t及u彼此独立地为0～4的整数，从容易降低PI系膜的Df、容易提高尺寸稳定性的观点考虑，优选为0～2的整数，更优选为0或1。

[0302] 式(60)及式(61)中，W彼此独立地表示单键、-O-、$-CH_2-$、$-CH_2-CH_2-$、$-CH(CH_3)-$、$-C(CH_3)_2-$、$-C(CF_3)_2-$、-COO-、-OOC-、$-SO_2-$、-S-、-CO-或$-N(R^c)-$，从容易降低PI系膜的Df、容易提高尺寸稳定性的观点考虑，优选表示-O-、$-CH_2-$、$-C(CH_3)_2-$、$-C(CF_3)_2-$、-COO-、-OOC-或-CO-，从容易进一步提高与铜箔等基材的粘接性的观点考虑，更优选表示单键、-O-、$-CH_2-$或$-C(CH_3)_2-$，进一步优选表示-O-或$-C(CH_3)_2-$。R^c表示氢原子、可被卤素原子取代的碳原子数1～12的一价烃基。作为碳原子数1～12的一价烃基，可举出上文中例示的碳原子数1～12的一价烃基。

[0303] 式(60)及式(61)中，n为0～4的整数，从容易降低PI系膜的Df、容易提高尺寸稳定性的观点考虑，优选为0～3的整数，更优选为1～3。n为2以上的情况下，多个W、R^a、及t彼此可以相同或不同，以-W-为基准的各苯环的连接键的位置也可以相同或不同。

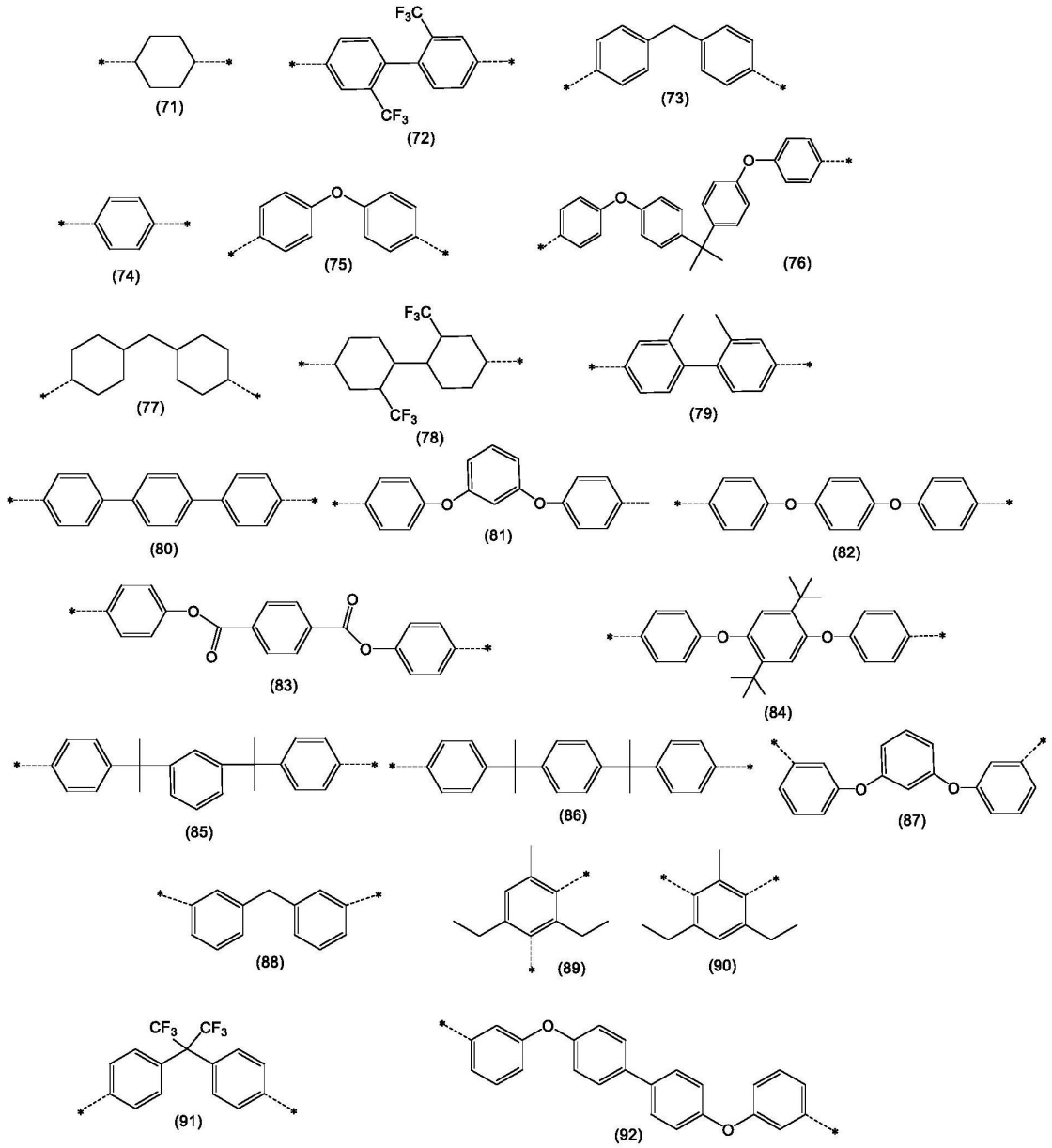
[0304] 本发明中的PI系树脂包含2种以上的式(60)及式(61)表示的结构作为式(2)中的X的情况下，一个式(60)及式(61)中的W、n、R^a、R^b、t及u彼此独立地可以与另一个式(60)及式(61)中的W、n、R^a、R^b、t及u相同或不同。

[0305] 式(62)中，环A表示碳原子数3～8的环烷烃环。作为环烷烃环，例如可举出环丙烷环、环丁烷环、环戊烷环、环己烷环、环庚烷环、环辛烷环，优选可举出碳原子数4～6的环烷烃环。环A中，各连接键可以彼此相邻，也可以不相邻。例如，环A为环己烷环的情况下，2个连接键可以处于α位、β位或γ位的位置关系，可以优选处于β位或γ位的位置关系。

[0306] 式(62)中的R^d表示碳原子数1～20的烷基。作为碳原子数1～20的烷基，可举出作为R^7～R^{18}中的碳原子数1～20的烃基而在上文中例示的基团，优选表示碳原子数1～10的烷基。式(62)中的r表示0以上且为“环A的碳原子数-2”以下的整数。r优选为0以上，优选为4以下。式(62)中的S1及S2彼此独立地表示0～20的整数。S1及S2彼此独立地优选为0以上，更优选为2以上，优选为15以下。

[0307] 作为式(60)～式(62)表示的结构的具体例，可举出式(71)～式(92)表示的结构。需要说明的是，这些式中，＊表示连接键。

[0308]



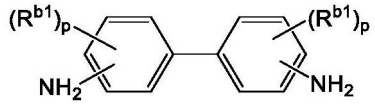
[0309] 本发明的优选实施方式中，包含至少1个来自式(60)及式(61)表示的二胺的结构单元作为式(2)中的X的情况下，相对于结构单元(B)的总摩尔量而言，来自式(2)中的X由式(60)及式(61)表示的二胺的结构单元的比例、尤其是来自式(60)中n为1且W表示单键的二胺的结构单元的比例优选为25摩尔%以上，更优选大于30摩尔%，进一步优选为50摩尔%以上，进一步更优选为70摩尔%以上，特别优选为90摩尔%以上，优选为100摩尔%以下。若来自式(2)中的X由式(60)及式(61)表示的二胺的结构单元的比例、尤其是来自式(60)中至少1个W表示单键的二胺的结构单元的比例在上述的范围内，则容易降低PI系膜的Df，容易提高尺寸稳定性。前述结构单元的比例可以使用例如^{1}H-NMR来测定，或者也可以由原料的投入比算出。

[0310] (来自含有联苯骨架的二胺的结构单元(B1))

[0311] 本发明的一个实施方式中，结构单元(B)优选包含来自含有联苯骨架的二胺的结构单元(B1)(以下，有时简略为结构单元(B1))。对于结构单元(B)包含前述结构单元(B1)的PI系树脂而言，所得到的PI系膜的Df容易降低，因此容易降低包含所得到的PI系膜的电路

的传输损耗。

[0312] 本发明的一个实施方式中，结构单元(B1)只要含有联苯骨架，就没有特别限制，结构单元(B1)中含有的联苯骨架可以为1个，也可以为2个以上。本发明的一个实施方式中，从容易降低PI系膜的Df的观点考虑，结构单元(B1)优选为来自式(b1)表示的二胺的结构单元(b1)。

[0313] 

(b1)

[0314] [式(b1)中，R^{b1}彼此独立地表示卤素原子、或者可具有卤素原子的烷基、烷氧基、芳基或芳基氧基，

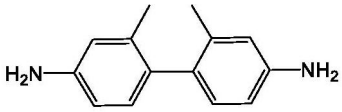
[0315] p表示0～4的整数]

[0316] 式(b1)中，R^{b1}彼此独立地表示卤素原子、或者可具有卤素原子的烷基、烷氧基、芳基或芳基氧基，从容易降低PI系膜的Df、容易提高尺寸稳定性的观点考虑，优选彼此独立地表示卤素原子、或者可具有卤素原子的烷基、烷氧基或芳基，更优选表示卤素原子、碳原子数1～6的烷基、碳原子数1～6的烷氧基、或碳原子数6～12的芳基。作为碳原子数1～6的烷基、碳原子数1～6的烷氧基、及碳原子数6～12的芳基，可举出上文中例示的基团。R^{b1}中包含的氢原子彼此独立地可以被卤素原子取代，作为该卤素原子，可举出与上述同样的卤素原子。从容易降低PI系膜的Df、容易提高尺寸稳定性的观点考虑，R^{b1}彼此独立地优选为碳原子数1～6的烷基或碳原子数1～6的氟代烷基，从容易提高与铜箔等基材的粘接性的观点考虑，更优选为不含有氟的碳原子数1～6的烷基，进一步优选为不含有氟的碳原子数1～3的烷基，特别优选为甲基。

[0317] 式(b1)中，p彼此独立地表示0～4的整数，从容易降低PI系膜的Df、容易提高尺寸稳定性的观点考虑，优选为0～2的整数，更优选为0或1。

[0318] 式(b1)中，与各苯环键合的-NH_2基可以以将各苯环连接的单键为基准而分别键合于邻位、间位或对位、或者α位、β位或γ位中的任意位置，从容易降低PI系膜的Df的观点、及容易提高尺寸稳定性的观点考虑，可以优选键合于间位或对位、或者β位或γ位，可以更优选键合于对位或γ位。

[0319] 本发明的一个优选实施方式中，式(b1)优选由式(b1')表示。

[0320] 

(b1')

[0321] 若PI系树脂包含来自式(b1)、尤其是式(b1')表示的二胺的结构单元作为结构单元(B1)，则所得到的PI系膜的Df容易降低。此外，即使酰亚胺化温度为例如350℃以下的低温，Df也容易变低，因此，即使通过以与铜箔的层叠构成对PI系树脂前体涂膜进行热酰亚胺化来制造该CCL，也容易抑制铜箔表面的劣化，容易得到具有优异的高频特性的CCL。

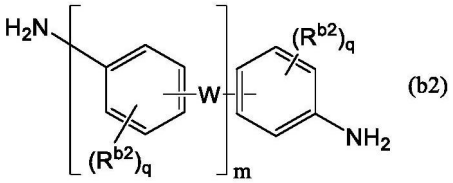
[0322] 本发明的一个实施方式中，相对于结构单元(B)的总量而言，结构单元(B1)(优选为结构单元(b1))的含量优选为25摩尔％以上，更优选大于30摩尔％，进一步优选为40摩尔％以上，进一步更优选为60摩尔％以上，特别优选为70摩尔％以上，特别更优选为80摩尔％以上，进一步特别优选为90摩尔％以上。若结构单元(B1)(优选为结构单元(b1))的含量为上述下限以上，则容易降低Df。另外，结构单元(B1)(优选为结构单元(b1))的含量的上

限没有特别限制，可以相对于结构单元(B)的总量而言为100摩尔%以下。前述结构单元的比例可以使用例如^{1}H-NMR来测定，或者也可以由原料的投入比算出。

[0323] (结构单元(B2))

[0324] 本发明的一个实施方式中，结构单元(B)优选包含来自具有2个以上的芳香环、并且各芳香环介由2价有机基团而键合的二胺的结构单元(B2)(以下，有时简略为结构单元(B2))。作为结构单元(B2)中的2价有机基团，例如，可举出可具有卤素原子的亚烷基、-O-、-COO-、-OOC-、-SO_2-、-S-、-CO-或-N(R^c)-等，R^c表示氢原子、可被卤素原子取代的碳原子数1～12的一价烃基。它们之中，作为结构单元(B2)中的2价有机基团，优选为-O-、-CH_2-、-CH_2-CH_2-、-CH(CH_3)-、-C(CH_3)$_2$-、-C(CF_3)$_2$-、-COO-、-OOC-、-SO_2-、-S-、-CO-或-N(R^c)-。

[0325] 本发明的一个实施方式中，结构单元(B)优选包含来自式(b2)表示的二胺的结构单元(b2)(以下，有时简略为结构单元(b2))作为结构单元(B2)。

[0326] 

(b2)

[0327] [式(b2)中，R^{b2}彼此独立地表示卤素原子、或者可具有卤素原子的烷基、烷氧基、芳基或芳基氧基，

[0328] W彼此独立地表示-O-、-CH_2-、-CH_2-CH_2-、-CH(CH_3)-、-C(CH_3)$_2$-、-C(CF_3)$_2$-、-COO-、-OOC-、-SO_2-、-S-、-CO-或-N(R^c)-，R^c表示氢原子、可被卤素原子取代的碳原子数1～12的一价烃基，m表示1～4的整数，

[0329] q彼此独立地表示0～4的整数]

[0330] 若结构单元(B)包含前述结构单元(B2)、尤其是结构单元(b2)，则所得到的PI系膜的Df容易降低，结果，容易降低包含所得到的PI系膜而成的电子电路的传输损耗。

[0331] 式(b2)中，R^{b2}彼此独立地表示卤素原子、或者可具有卤素原子的烷基、烷氧基、芳基或芳基氧基，优选表示卤素原子、碳原子数1～6的烷基、碳原子数1～6的烷氧基、或碳原子数6～12的芳基。作为碳原子数1～6的烷基、碳原子数1～6的烷氧基、及碳原子数6～12的芳基，可举出上文中例示的基团。R^{b2}中包含的氢原子彼此独立地可以被卤素原子取代，作为该卤素原子，可举出与上述同样的卤素原子。从容易降低PI系膜的Df、容易提高尺寸稳定性的观点考虑，R^{b2}彼此独立地优选为碳原子数1～6的烷基或碳原子数1～6的氟代烷基，从容易提高与铜箔等基材的粘接性的观点考虑，更优选为不含有氟的碳原子数1～6的烷基，进一步优选为不含有氟的碳原子数1～3的烷基，特别优选为甲基。

[0332] 式(b2)中，q彼此独立地表示0～4的整数，从容易降低PI系膜的Df、容易提高尺寸稳定性的观点考虑，优选为0～2的整数，更优选为0或1。

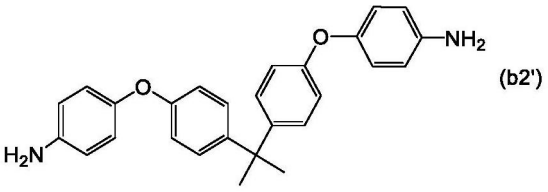
[0333] 式(b2)中，W彼此独立地表示-O-、-CH_2-、-CH_2-CH_2-、-CH(CH_3)-、-C(CH_3)$_2$-、-C(CF_3)$_2$-、-COO-、-OOC-、-SO_2-、-S-、-CO-或-N(R^c)-，从容易降低PI系膜的Df、容易提高尺寸稳定性的观点考虑，优选表示-O-、-CH_2-、-C(CH_3)$_2$-、-C(CF_3)$_2$-、-COO-、-OOC-或-CO-，从容易进一步提高与铜箔等基材的粘接性的观点考虑，更优选表示-O-、-CH_2-或-C(CH_3)$_2$-，进一步优选表示-O-或-C(CH_3)$_2$-。R^c表示氢原子、可被卤素原子取代的碳原子数1～12的一价烃基。作为碳原子数1～12的1价烃基，可举出上文中例示的碳原子数1～12的1价烃基，它们可以

被卤素原子取代。作为卤素原子，可举出与上述同样的卤素原子。

[0334] 式(b2)中，m为1～4的整数，从容易降低PI系膜的Df、容易提高尺寸稳定性的观点考虑，优选为1～3的整数，更优选为2或3。式(b2)中，多个W、R^{b2}、及q彼此可以相同或不同，以各苯环的-NH_2为基准的-W-的位置也可以相同或不同。

[0335] 式(b2)中，-W-可以以各苯环的-NH_2为基准而分别键合于邻位、间位或对位、或者α位、β位或γ位中的任意位置，从容易降低PI系膜的Df的观点、及容易提高尺寸稳定性的观点考虑，可以优选键合于间位或对位、或者β位或γ位，可以更优选键合于对位或γ位。

[0336] 本发明的一个实施方式中，从容易降低PI系膜的Df的观点、及容易提高PI系膜与铜箔的粘接性的观点考虑，优选式(b2)中m为3、并且W彼此独立地表示-O-或-$C(CH_3)_2$-，更优选式(b2)由式(b2')表示。

[0337] 

[0338] 若PI系树脂包含结构单元(b2)、尤其是来自式(b2')表示的二胺的结构单元，则容易降低280℃时的储能弹性模量(以下，有时记载为280℃时的E')，作为结果，有PI系膜的Df容易降低的倾向，另外，容易得到与铜箔的粘接性优异的PI系膜。此外，即使酰亚胺化温度为例如350℃以下的低温，Df也容易变低，因此，即使通过以与铜箔的层叠构成对PI系树脂前体涂膜进行热酰亚胺化来制造该CCL，也容易抑制铜箔表面的劣化，容易得到具有优异的高频特性的CCL。

[0339] 本发明的一个实施方式中，结构单元(b2)可以在来自式(b2')表示的二胺的结构单元之外、或者代替该结构单元而包含来自式(b2)中m为1且W表示-O-的二胺的结构单元。

[0340] 本发明的一个实施方式中，相对于结构单元(B)的总量而言，结构单元(B2)的含量优选为0摩尔％以上，更优选为0.3摩尔％以上，进一步优选为0.5摩尔％以上，进一步更优选为0.8摩尔％以上，特别优选为1摩尔％以上，特别更优选为5摩尔％以上，极其优选为8摩尔％以上。若结构单元(B2)的含量为上述下限以上，则容易提高所得到的PI系膜与铜箔等基材的粘接性。另外，相对于结构单元(B)的总量而言，结构单元(B2)的含量的上限优选为75摩尔％以下，更优选为60摩尔％以下，进一步优选为40摩尔％以下，进一步更优选为30摩尔％以下，特别优选为20摩尔％以下。若结构单元(B2)的含量为上述上限以下，则存在CTE等机械物性及介电特性容易提高的倾向。前述结构单元的比例可以使用例如^{1}H-NMR来测定，或者也可以由原料的投入比算出。

[0341] (结构单元(B3))

[0342] PI系树脂可以包含除结构单元(B1)及结构单元(B2)以外的来自二胺的结构单元(B3)(以下，有时简略为结构单元(B3))。作为结构单元(B3)，例如可举出来自式(b2)中的m为0的二胺的结构单元、来自式(2)中的X由式(61)～式(64)表示的二胺的结构单元等，它们之中，优选为来自式(2)中的X由式(74)表示的二胺的结构单元(来自对苯二胺的结构单元)。本说明书中，“除结构单元(B1)及结构单元(B2)以外的来自二胺的结构单元(B3)”是指与结构单元(B1)及结构单元(B2)中任一者均不同的来自二胺的结构单元。

[0343] 本发明的一个实施方式中，结构单元(B)包含结构单元(B3)的情况下，相对于结构

单元(B)的总量而言，结构单元(B3)的含量优选为25摩尔％以下，更优选为20摩尔％以下，进一步优选为10摩尔％以下，优选为0.01摩尔％以上。

[0344] 本发明的一个实施方式中，PI系树脂可以含有例如可利用上述的含卤素原子取代基等来导入的卤素原子、优选氟原子。PI系树脂含有氟原子的情况下，容易降低所得到的PI系膜的相对介电常数。作为优选用于使PI系树脂中含有氟原子的含氟取代基，例如可举出氟基及三氟甲基。

[0345] 另外，本发明的另一个实施方式中，从容易提高所得到的PI系膜与铜箔等基材的粘接性的观点考虑，优选PI系树脂不含有氟原子。另外，若PI系树脂含有氟，则存在减弱分子链间的相互作用的倾向，因此，若PI系树脂不含有氟原子，则存在容易将X射线参数调整至上述范围内、容易降低所得到的PI系膜的Df的倾向。

[0346] PI系树脂含有卤素原子的情况下，以PI系树脂的质量为基准计，PI系树脂中的卤素原子、尤其是氟原子的含量优选为0.1～35质量％，更优选为0.1～30质量％，进一步优选为0.1～20质量％，尤其优选为0.1～10质量％。若卤素原子的含量为上述的下限以上，则容易提高所得到的PI系膜的耐热性及介电特性。若卤素原子的含量为上述的上限以下，则在成本方面是有利的，容易降低PI系膜的CTE，另外，容易进行PI系树脂的合成。

[0347] 本发明的一个实施方式中，PI系树脂的酰亚胺化率优选为90％以上，更优选为93％以上，进一步优选为95％以上，通常为100％以下。从容易提高机械物性、热物性、及介电特性的观点考虑，酰亚胺化率优选为上述的下限以上。酰亚胺化率表示PI系树脂中的酰亚胺键的摩尔量相对于PI系树脂中的来自四羧酸化合物的结构单元的摩尔量的2倍的值而言的比例。需要说明的是，PI系树脂包含三羧酸化合物的情况下，酰亚胺化率表示PI系树脂中的酰亚胺键的摩尔量相对于PI系树脂中的来自四羧酸化合物的结构单元的摩尔量的2倍的值与来自三羧酸化合物的结构单元的摩尔量的合计而言的比例。另外，酰亚胺化率可以利用IR法、NMR法等来求出。

[0348] 本发明的一个实施方式中，PI系树脂的按聚苯乙烯换算的重均分子量(以下，有时将重均分子量记载为Mw)优选为100,000以上，更优选大于100,000，进一步优选为110,000以上，进一步更优选为120,000以上，特别优选为130,000以上，优选为1,000,000以下，更优选为700,000以下，进一步优选为500,000以下，特别优选为300,000以下。若Mw为上述的下限以上，则容易提高耐折性等机械物性。若Mw为上述的上限以下，则从制膜时的加工性的观点来看是有利的。

[0349] 本发明的一个实施方式中，从容易提高耐弯曲性的观点考虑，PI系树脂的Mw与数均分子量(以下，有时将数均分子量记载为Mn)之比(Mw/Mn)按聚苯乙烯换算计优选为3.5以上，更优选为4.0以上，进一步更优选为4.2以上，特别优选为4.5以上，进一步特别优选为4.7以上，优选为8.0以下，更优选为7.0以下，进一步优选为6.0以下，特别优选为5.5以下。需要说明的是，对于Mw及Mn而言，可以进行凝胶渗透色谱(以下，有时记载为GPC)测定，通过按标准聚苯乙烯换算而求出。

[0350] 本发明的一个实施方式中，从容易降低PI系膜的Df的观点考虑，PI系树脂的280℃时的E'优选小于3×10^{8}Pa，更优选为3×10^{8}Pa以下，进一步优选为2×10^{8}Pa以下，进一步更优选为1.5×10^{8}Pa以下，特别优选为1×10^{8}Pa以下，特别更优选为0.8×10^{8}Pa以下。另外，从容易抑制PI系膜的加工时的变形的观点考虑，PI系树脂的280℃时的E'优选为1×10^{4}Pa以

上，更优选为1×10^5Pa以上，进一步优选为1×10^6Pa以上。PI系树脂的E’可以通过动态粘弹性测定来进行测定，例如可以利用实施例中记载的方法来测定。

[0351] PI系树脂的280℃时的E’可通过适宜地调整构成PI系树脂的结构单元的种类及它们的构成、以及PI系树脂的分子量及制造方法、尤其是酰亚胺化条件等来进行调整，例如可通过调整至本说明书中作为优选方式而记载的范围内从而调整至上述范围内。

[0352] 本发明的一个实施方式中，从容易降低所得到的PI系膜的Df的观点考虑，PI系树脂的Tg优选为290℃以下，更优选低于290℃，进一步优选为280℃以下，进一步更优选为275℃以下，特别优选为260℃以下，特别更优选为250℃以下，进一步特别优选为240℃以下。另外，从容易降低PI系膜的Df的观点、及容易提高PI系膜的耐热性的观点考虑，PI系树脂的Tg优选为200℃以上，更优选为202℃以上，进一步优选为205℃以上。PI系树脂的Tg可以通过动态粘弹性测定来进行测定，例如可以利用实施例中记载的方法来测定。

[0353] PI系树脂的Tg可通过适宜地调整构成PI系树脂的结构单元的种类及它们的构成、以及PI系树脂的分子量及制造方法、尤其是酰亚胺化条件等来进行调整，例如可通过调整至后述的说明中作为优选方式而记载的范围内从而调整至上述范围内。

[0354] 本发明的一个实施方式中，若使PI系树脂的280℃时的E’及Tg在上述范围内，则PI系树脂容易形成抑制了旋转运动的理想高次结构，因此，推断可抑制PI系树脂中的极性基团的旋转、减少电能以热运动的方式丧失的情况，由此容易降低PI系膜的Df。

[0355] 另外，作为PI系树脂前体的聚酰胺酸从200℃左右开始酰亚胺化。通常聚酰胺酸的分子结构的自由度高，但在酰亚胺化后，变得相对刚直而分子结构的自由度降低。认为若PI系树脂的Tg优选为200～290℃，则在酰亚胺化的进行过程中，该热酰亚胺化温度超过PI系树脂的Tg，因此，酰胺酸部位与酰亚胺部位同时活动而形成高次结构，因此，树脂整体上容易形成抑制了旋转运动的理想高次结构。另外，认为若优选280℃时的E’小于3×10^8Pa，则在形成高次结构时，酰亚胺部位能够充分柔软地活动，因此，树脂整体上特别容易形成抑制了旋转运动的理想高次结构。其结果是，即使酰亚胺化温度为例如350℃以下的低温，也能够降低Df，因此，即使通过以与铜箔的层叠构成对PI系树脂前体涂膜进行热酰亚胺化来制造该CCL，也能抑制铜箔表面的劣化，因此能够得到具有优异的高频特性的CCL。

[0356] 本发明的一个实施方式中，相对于本发明的PI系膜的质量而言，PI系膜中的PI系树脂的含量优选为60质量％以上，更优选为70质量％以上，进一步优选为80质量％以上，特别优选为90质量％以上。另外，PI系树脂的含量的上限没有特别限制，相对于PI系膜的质量而言，例如为100质量％以下，优选为99质量％以下，更优选为95质量％以下。若PI系树脂的含量在上述范围内，则容易提高机械物性、热物性及介电特性。

[0357] 本发明的PI系膜可以根据需要而包含填料。作为填料，可举出二氧化硅、氧化铝等金属氧化物粒子、碳酸钙等无机盐粒子、氟树脂、环烯烃聚合物等聚合物粒子等。填料可以单独使用或者组合使用2种以上。包含填料的情况下，其含量相对于PI系膜的质量而言优选为50质量％以下，更优选为40质量％以下，进一步优选为30质量％以下，优选为0.01质量％以上。

[0358] 另外，本发明的一个实施方式中，本发明的PI系膜可以根据需要而包含添加剂。作为添加剂，例如可举出抗氧化剂、阻燃剂、交联剂、表面活性剂、相容剂、酰亚胺化催化剂、耐气候剂、润滑剂、抗粘连剂、抗静电剂、防晕剂、无滴剂、颜料等。添加剂可以单独使用或者组

合使用两种以上。各种添加剂的含量可以在不损害本发明的效果的范围内适宜地选择，在包含各种添加剂的情况下，其合计含量相对于PI系膜的质量而言优选为7质量％以下，更优选为5质量％以下，进一步优选为4质量％以下，优选为0.001质量％以上。

[0359] 〔聚酰亚胺系膜的制造方法〕

[0360] 本发明的PI系膜的制造方法没有特别限制，例如可以利用包括以下工序的方法来制造。

[0361] 将包含来自四羧酸酐的结构单元(A)和来自二胺的结构单元(B)的PI系树脂前体溶液涂敷于基材上的工序；以及

[0362] 通过200℃以上500℃以下的热处理来对PI系树脂前体进行酰亚胺化的工序。

[0363] <聚酰亚胺系树脂前体溶液的涂敷工序>

[0364] (PI系树脂前体溶液的制备)

[0365] PI系树脂前体溶液含有包含来自四羧酸酐的结构单元(A)和来自二胺的结构单元(B)的PI系树脂前体、和溶剂，可以通过将前述PI系树脂前体与溶剂混合而制备。另外，本发明的一个实施方式中，也可以将包含通过前述PI系树脂前体的合成而得到的PI系树脂前体的反应液根据需要用溶剂适宜地稀释，以PI系树脂前体溶液的形式使用。

[0366] 本发明中的PI系树脂前体可通过使四羧酸酐与二胺反应而得到。需要说明的是，除了四羧酸化合物以外，还可以使二羧酸化合物、三羧酸化合物进行反应。

[0367] 作为PI系树脂前体的合成中使用的四羧酸酐，例如可举出：芳香族四羧酸二酐等芳香族四羧酸化合物；及脂肪族四羧酸二酐等脂肪族四羧酸化合物等。四羧酸化合物可以单独使用，也可以组合使用2种以上。四羧酸化合物除了二酐以外，还可以为酰氯化合物等四羧酸化合物类似物。

[0368] 作为四羧酸化合物，例如可举出上述式(1)表示的四羧酸酐，优选可举出式(a1)表示的四羧酸酐、式(a2)表示的四羧酸酐、式(1)中的Y由式(32)表示的四羧酸酐。

[0369] 作为四羧酸化合物的具体例，可举出均苯四酸二酐(以下，有时记载为PMDA)、4,4’-(4,4’-异亚丙基二苯氧基)二邻苯二甲酸酐(以下，有时记载为BPADA)、1,4,5,8-萘四甲酸二酐、3,3’,4,4’-联苯四甲酸二酐(以下，有时记载为BPDA)、4,4’-(六氟异亚丙基)二邻苯二甲酸二酐(以下，有时记载为6FDA)、4,4’-氧二邻苯二甲酸二酐(以下，有时记载为ODPA)、2,2’,3,3’-、2,3,3’,4’-或3,3’,4,4’-二苯甲酮四甲酸二酐、2,3’,3,4’-联苯四甲酸二酐、2,2’,3,3’-联苯四甲酸二酐、对亚苯基双(偏苯三酸单酯酸二酐)(以下，有时记载为TAHQ)、偏苯三酸酐与2,2’,3,3’,5,5’-六甲基-4,4’-联苯酚的酯化物(以下，有时记载为TMPBP)、4,4’-双(1,3-二氧代-1,3-二氢异苯并呋喃-5-基羰基氧基)联苯(以下，有时记载为BP-TME)、2,3’,3,4’-二苯基醚四甲酸二酐、双(2,3-二羧基苯基)醚二酐、3,3”,4,4”-对三联苯四甲酸二酐、2,3,3”,4”-对三联苯四甲酸二酐、2,2”,3,3”-对三联苯四甲酸二酐、2,2-双(2,3-二羧基苯基)-丙烷二酐、2,2-双(3,4-二羧基苯基)-丙烷二酐、双(2,3-二羧基苯基)甲烷二酐、双(3,4-二羧基苯基)甲烷二酐、1,1-双(2,3-二羧基苯基)乙烷二酐、1,1-双(3,4-二羧基苯基)乙烷二酐、1,2,7,8-、1,2,6,7-菲四甲酸二酐、1,2,9,10-菲四甲酸二酐、2,2-双(3,4-二羧基苯基)四氟丙烷二酐、1,2,4,5-环己烷四甲酸二酐(以下，有时记载为HPMDA)、2,3,5,6-环己烷四甲酸二酐、2,3,6,7-萘四甲酸二酐、1,2,5,6-萘四甲酸二酐、环戊烷-1,2,3,4-四甲酸二酐、4,4’-双(2,3-二羧基苯氧基)二苯基甲烷二酐、1,2,3,4-环丁

烷四甲酸二酐(以下,有时记载为CBDA)、降冰片烷-2-螺-α'-螺-2"-降冰片烷-5,5',6,6'-四甲酸酐、对亚苯基双(偏苯三酸酯酐)、3,3',4,4'-二苯基砜四甲酸二酐、2,3,6,7-蒽四甲酸二酐、4,8-二甲基-1,2,3,5,6,7-六氢萘-1,2,5,6-四甲酸二酐、2,6-二氯萘-1,4,5,8-四甲酸二酐、2,7-二氯萘-1,4,5,8-四甲酸二酐、2,3,6,7-四氯萘-1,4,5,8-四甲酸二酐、2,3,6,7-四氯萘-2,3,6,7-四甲酸二酐、1,4,5,8-四氯萘-1,4,5,8-四甲酸二酐、1,4,5,8-四氯萘-2,3,6,7-四甲酸二酐、2,3,8,9-苝四甲酸二酐、3,4,9,10-苝四甲酸二酐、4,5,10,11-苝四甲酸二酐、5,6,11,12-苝四甲酸二酐、吡嗪-2,3,5,6-四甲酸二酐、吡咯烷-2,3,4,5-四甲酸二酐、噻吩-2,3,4,5-四甲酸二酐、双(2,3-二羧基苯基)砜二酐、双(3,4-二羧基苯基)砜二酐等。它们之中,从即使酰亚胺化温度为低温、也容易降低所得到的PI系膜的Df的观点考虑,优选为BPDA、TAHQ、PMDA、BP-TME,更优选为BPDA、TAHQ、BP-TME。这些四羧酸化合物可以单独使用或者组合使用两种以上。

[0370] 作为PI系树脂前体的合成中使用的二胺化合物,例如,可举出脂肪族二胺、芳香族二胺及它们的混合物。需要说明的是,本实施方式中,所谓"芳香族二胺",表示具有芳香环的二胺,可以在其结构的一部分中包含脂肪族基团或其他取代基。该芳香环可以为单环,也可以为稠合环,可例示苯环、萘环、蒽环及芴环等,但并不限定于此。它们之中,优选为苯环。另外,所谓"脂肪族二胺",表示具有脂肪族基团的二胺,可以在其结构的一部分中包含其他取代基,但不具有芳香环。

[0371] 作为二胺化合物,例如,可举出上述式(2)表示的二胺化合物,优选可举出式(b1)表示的二胺化合物、式(b2)表示的二胺化合物。

[0372] 作为二胺化合物的具体例,可举出1,4-二氨基环己烷、4,4'-二氨基-2,2'-二甲基联苯(以下,有时记载为m-Tb)、4,4'-二氨基-3,3'-二甲基联苯、2,2'-双(三氟甲基)-4,4'-二氨基联苯(以下,有时记载为TFMB)、4,4'-二氨基二苯基醚、1,3-双(3-氨基苯氧基)苯(以下,有时记载为1,3-APB)、1,4-双(4-氨基苯氧基)苯(以下,有时记载为1,4-APB)、1,3-双(4-氨基苯氧基)苯、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷(以下,有时记载为BAPP)、2,2'-二甲基-4,4'-二氨基联苯、3,3'-二羟基-4,4'-二氨基联苯、2,2-双-[4-(3-氨基苯氧基)苯基]丙烷、双[4-(4-氨基苯氧基)]联苯、双[4-(3-氨基苯氧基)联苯、双[1-(4-氨基苯氧基)]联苯、双[1-(3-氨基苯氧基)]联苯、双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]甲烷、双[4-(3-氨基苯氧基)苯基]甲烷、双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]醚、双[4-(3-氨基苯氧基)苯基]醚、双[4-(4-氨基苯氧基)]二苯甲酮、双[4-(3-氨基苯氧基)]二苯甲酮、2,2-双-[4-(4-氨基苯氧基)苯基]六氟丙烷、2,2-双-[4-(3-氨基苯氧基)苯基]六氟丙烷、4,4'-亚甲基二-邻甲苯胺、4,4'-亚甲基二-2,6-二甲苯胺、4,4'-亚甲基-2,6-二乙基苯胺、4,4'-亚甲基二苯胺、3,3'-亚甲基二苯胺、4,4'-二氨基二苯基丙烷、3,3'-二氨基二苯基丙烷、4,4'-二氨基二苯基乙烷、3,3'-二氨基二苯基乙烷、4,4'-二氨基二苯基甲烷、3,3'-二氨基二苯基甲烷、3,3-二氨基二苯基醚、3,4'-二氨基二苯基醚、联苯胺、3,3'-二氨基联苯、3,3'-二甲氧基联苯胺、4,4"-二氨基对三联苯、3,3"-二氨基对三联苯、间苯二胺、对苯二胺(以下,有时记载为p-PDA)、间苯二酚-双(3-氨基苯基)醚、4,4'-[1,4-亚苯基双(1-甲基乙叉基)]双苯胺、4,4'-[1,3-亚苯基双(1-甲基乙叉基)]双苯胺、双(对氨基环己基)甲烷、双(对-β-氨基-叔丁基苯基)醚、双(对-β-甲基-δ-氨基戊基)苯、对-双(2-甲基-4-氨基戊基)苯、对-双(1,1-二甲基-5-氨基戊基)苯、1,5-二氨基萘、2,6-二氨基萘、2,4-双(β-氨基-叔丁基)甲苯、2,4-二氨基甲苯、间二

甲苯-2,5-二胺、对二甲苯-2,5-二胺、间苯二甲胺、对苯二甲胺、哌嗪、4,4'-二氨基-2,2'-双(三氟甲基)双环己烷、4,4'-二氨基二环己基甲烷、4,4"-二氨基对三联苯、对苯二甲酸双(4-氨基苯基)酯、1,4-双(4-氨基苯氧基)-2,5-二叔丁基苯、4,4'-(1,3-亚苯基二异亚丙基)双苯胺、1,4-双[2-(4-氨基苯基)-2-丙基]苯、2,4-二氨基-3,5-二乙基甲苯、2,6-二氨基-3,5-二乙基甲苯、4,4'-双(3-氨基苯氧基)联苯、4,4'-(六氟亚丙基)二苯胺、1,2-二氨基乙烷、1,3-二氨基丙烷、1,4-二氨基丁烷、1,5-二氨基戊烷、1,6-二氨基己烷、1,2-二氨基丙烷、1,2-二氨基丁烷、1,3-二氨基丁烷、2-甲基-1,2-二氨基丙烷、2-甲基-1,3-二氨基丙烷、1,3-双(氨基甲基)环己烷、1,4-双(氨基甲基)环己烷、降冰片烷二胺、2'-甲氧基-4,4'-二氨基苯酰替苯胺、4,4'-二氨基苯酰替苯胺、双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]砜、双[4-(3-氨基苯氧基)苯基]砜、9,9-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]芴、9,9-双[4-(3-氨基苯氧基)苯基]芴、4,4'-二氨基二苯基硫醚、3,3'-二氨基二苯基硫醚、4,4'-二氨基二苯基砜、3,3'-二氨基二苯基砜、2,5-二氨基-1,3,4-噁二唑、双[4,4'-(4-氨基苯氧基)]苯酰替苯胺、双[4,4'-(3-氨基苯氧基)]苯酰替苯胺、2,6-二氨基吡啶、2,5-二氨基吡啶等。它们之中，从即使酰亚胺化温度为低温、也容易降低所得到的PI系膜的Df的观点考虑，优选为m-Tb、BAPP等。二胺化合物可以单独使用或者组合使用两种以上。

[0373] 需要说明的是，上述PI系树脂前体也可以是在不损害PI系膜的各种物性的范围内除了上述的树脂前体合成中使用的四羧酸化合物之外还进一步使其他的四羧酸、二羧酸及三羧酸以及它们的酐及衍生物进行反应而得到的产物。

[0374] 作为其他的四羧酸，可举出上述四羧酸化合物的酐的水加成物。

[0375] 作为二羧酸化合物，可举出芳香族二羧酸、脂肪族二羧酸及它们的类似的酰氯化合物、酸酐等，可以组合使用2种以上。作为具体例，可举出对苯二甲酸；间苯二甲酸；萘二甲酸；4,4'-联苯二甲酸；3,3'-联苯二甲酸；碳原子数为8以下的链式烃的二羧酸化合物及2个苯甲酸通过单键、-O-、$-CH_2-$、$-C(CH_3)_2-$、$-C(CF_3)_2-$、$-SO_2-$或亚苯基连结而成的化合物、以及它们的酰氯化合物。

[0376] 作为三羧酸化合物，可举出芳香族三羧酸、脂肪族三羧酸及它们的类似的酰氯化合物、酸酐等，可以组合使用2种以上。作为具体例，可举出1,2,4-苯三甲酸的酐；2,3,6-萘三甲酸-2,3-酐；邻苯二甲酸酐与苯甲酸通过单键、-O-、$-CH_2-$、$-C(CH_3)_2-$、$-C(CF_3)_2-$、$-SO_2-$或亚苯基连结而成的化合物。

[0377] 在PI系树脂前体的制造中，二胺化合物、四羧酸化合物、二羧酸化合物及三羧酸化合物的使用量可以根据所期望的PI系树脂的各结构单元的比率而适宜地选择。

[0378] 本发明中，将相对于四羧酸化合物的总量1摩尔而言的二胺化合物的总使用摩尔数定义为胺比。本发明的一个优选实施方式中，相对于四羧酸化合物的总量1摩尔而言，胺比优选为0.90摩尔以上，优选为0.999摩尔以下。另外，另一个实施方式中，相对于四羧酸化合物的总量1摩尔而言，胺比优选为1.001摩尔以上，优选为1.10摩尔以下。

[0379] 本发明的一个实施方式中，胺比为1以下的情况下，胺比优选为0.90摩尔以上0.999摩尔以下，更优选为0.95摩尔以上0.997摩尔以下，进一步优选为0.97摩尔以上0.995摩尔以下。

[0380] 本发明的一个实施方式中，胺比为1以上的情况下，胺比优选为1.001摩尔以上1.1摩尔以下，更优选为1.002摩尔以上1.05摩尔以下，进一步优选为1.003摩尔以上1.03摩尔

以下。

[0381] 若胺比接近于1.0摩尔，则有在合成时分子量急剧地增大的倾向，若胺比与1.0摩尔相差较大，则有所得到的PI系树脂的分子量容易降低的倾向。若分子量急剧地增大，则有在合成物料中不均匀地生长、PI系树脂的物性难以稳定的倾向。另一方面，若分子量过低，则有机械物性降低的倾向。

[0382] 二胺化合物与四羧酸化合物的反应温度优选为50℃以下，更优选为40℃以下，进一步优选为30℃以下。若反应温度为上述的上限以下，则容易降低所得到的PI系膜的Df，该倾向在含有包含酯键的PI系树脂、尤其是包含结构单元(A1)的PI系树脂的PI系膜中特别显著。另外，二胺化合物与四羧酸化合物的反应温度优选为5℃以上，更优选为10℃以上，进一步优选为15℃以上。若反应温度为上述的下限以上，则存在容易提高反应速度、能够缩短聚合时间的倾向。

[0383] 反应时间没有特别限定，例如为0.5～72小时左右，优选可以为3～24小时。若反应时间在上述的范围内，则即使酰亚胺化温度为低温，也容易降低所得到的PI系膜的Df。

[0384] 二胺化合物与四羧酸化合物的反应优选在溶剂中进行。作为溶剂，只要不对反应造成影响，就没有特别限定，例如可举出：水、甲醇、乙醇、乙二醇、异丙醇、丙二醇、乙二醇甲基醚、乙二醇丁基醚、1-甲氧基-2-丙醇、2-丁氧基乙醇、丙二醇单甲基醚等醇系溶剂；苯酚、甲酚等酚系溶剂；乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙二醇甲基醚乙酸酯、丙二醇甲基醚乙酸酯、乳酸乙酯等酯系溶剂；γ-丁内酯(以下，有时记载为GBL)、γ-戊内酯等内酯系溶剂；丙酮、甲基乙基酮、环戊酮、环己酮、2-庚酮、甲基异丁基酮等酮系溶剂；戊烷、己烷、庚烷等脂肪族烃溶剂；乙基环己烷等脂环式烃溶剂；甲苯、二甲苯等芳香族烃溶剂；乙腈等腈系溶剂；四氢呋喃及二甲氧基乙烷等醚系溶剂；氯仿及氯苯等含氯溶剂；N,N-二甲基乙酰胺(以下，有时记载为DMAc)、N,N-二甲基甲酰胺(以下，有时记载为DMF)等酰胺系溶剂；二甲基砜、二甲基亚砜、环丁砜等含硫系溶剂；碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯等碳酸酯系溶剂；N-甲基吡咯烷酮(以下，有时记载为NMP)等吡咯烷酮系溶剂；及它们的组合等。它们之中，从溶解性的观点考虑，优选可以合适地使用酚系溶剂、内酯系溶剂、酰胺系溶剂、吡咯烷酮系溶剂，更优选酰胺系溶剂。

[0385] 本发明的一个实施方式中，从即使酰亚胺化温度为低温、也容易降低所得到的PI系膜的Df的观点考虑，二胺化合物与四羧酸化合物的反应中使用的溶剂的沸点优选为230℃以下，更优选为200℃以下，进一步优选为180℃以下。另外，从容易降低所得到的PI系膜的Df的观点考虑，前述溶剂的沸点优选为100℃以上，更优选为120℃以上。

[0386] 二胺化合物与四羧酸化合物的反应可以根据需要而于氮气氛、氩气氛等非活性气氛下或减压的条件下进行，优选于非活性气氛、例如氮气氛或氩气氛等下、一边在被严密控制的脱水溶剂中搅拌一边进行。

[0387] PI系树脂前体溶液中包含的溶剂可举出作为二胺化合物与四羧酸化合物的反应中使用的溶剂而例示的溶剂，优选为内酯系溶剂、酰胺系溶剂、吡咯烷酮系溶剂，更优选为酰胺系溶剂。另外，本发明的一个实施方式中，从即使酰亚胺化温度为低温、也容易降低所得到的PI系膜的Df的观点考虑，PI系树脂前体溶液中包含的溶剂的沸点优选为230℃以下，更优选为200℃以下，进一步优选为180℃以下，特别优选为170℃以下。另外，从容易降低所得到的PI系膜的Df的观点考虑，前述溶剂的沸点优选为100℃以上，更优选为120℃以上。

[0388] 相对于PI系树脂前体溶液的总量而言，PI系树脂前体溶液中包含的PI系树脂前体

的含量优选为8质量％以上，更优选为10质量％以上，进一步优选为12质量％以上，特别优选为13质量％以上，另外，优选为30质量％以下，更优选为25质量％以下，进一步优选为23质量％以下，特别优选为20质量％以下。若PI系树脂前体的含量在上述的范围内，则制膜时的加工性优异。

[0389] (聚酰亚胺系树脂前体溶液的涂敷)

[0390] PI系树脂前体溶液的涂敷工序为将PI系树脂前体溶液涂敷于基材上从而形成涂膜的工序。

[0391] 在涂敷工序中，利用已知的涂敷方法或涂布方法，在基材上涂敷PI系树脂前体溶液从而形成涂膜。作为已知的涂敷方法，例如可举出线棒涂布法、逆式涂布、凹版涂布等辊涂法、模涂法、逗号涂布法、唇式涂布法、旋涂法、丝网印刷涂布法、喷注式刮刀涂布法、浸渍法、喷涂法、帘式涂布法、狭缝式涂布法、流延成型法等。在基材上涂敷或涂布PI系树脂前体溶液时，可以在基材上涂敷单层的PI系树脂前体溶液，也可以在基材上涂敷多层的PI系树脂前体溶液。在基材上涂敷多层的PI系树脂前体溶液的情况下，可以分多次来进行涂敷并干燥，也可以同时涂敷多层。

[0392] 作为基材的例子，可举出金属箔(例如铜箔)等的金属板(例如铜板等)、SUS箔、SUS带等SUS板、玻璃基板、PET膜、PEN膜、除本发明的PI系膜以外的其他PI系树脂膜、聚酰胺系树脂膜等。其中，从耐热性优异的观点考虑，优选可举出铜板、SUS板、玻璃基板、PET膜、PEN膜等，从与膜的密合性及成本的观点考虑，更优选可举出铜板、SUS板、玻璃基板或PET膜等。

[0393] <酰亚胺化工序>

[0394] 酰亚胺化工序为通过200℃以上500℃以下的热处理来对涂敷至基材上的PI系树脂前体进行酰亚胺化的工序。

[0395] 本发明的一个实施方式中，酰亚胺化工序优选为下述工序：在PI系树脂前体的酰亚胺化之前，在较低温度下对涂敷至基材上的PI系树脂前体溶液进行加热并干燥，通过200℃以上500℃以下的热处理来对包含所得到的PI系树脂前体的干燥膜进行酰亚胺化。

[0396] 另外，本发明的一个实施方式中，可以对基材上的PI系树脂前体的干燥膜进行酰亚胺化而得到PI系膜，也可以将PI系树脂前体的干燥膜从基材剥离，对从基材剥离后的该干燥膜进行酰亚胺化而得到PI系膜。

[0397] 本发明的一个实施方式中，对于涂敷至基材上的PI系树脂前体的干燥温度而言，只要在溶剂能干燥而固态化的温度范围内，就没有特别限制，从避免因急剧的干燥而产生表面粗糙的观点及抑制在加工时产生的褶皱、扭结等的观点考虑，优选低于300℃，更优选为260℃以下，进一步优选为200℃以下，进一步优选为180℃以下，另外，从生产率的观点考虑，优选为50℃以上，更优选为80℃以上，进一步优选为100℃以上。

[0398] 本发明的一个实施方式中，对于本发明中的PI系树脂前体而言，即使于低温进行酰亚胺化，也能够降低所得到的PI系膜的Df。酰亚胺化工序中的热处理温度、即酰亚胺化温度优选为500℃以下，更优选为400℃以下，进一步优选低于350℃，进一步更优选为340℃以下，特别优选为330℃以下，特别更优选为310℃以下，极其优选为300℃以下。若酰亚胺化温度为上述的上限以下，则不易产生树脂的氧化劣化等，容易得到高频特性优异的CCL。另外，从容易充分提高酰亚胺化率的观点考虑，酰亚胺化温度优选为200℃以上，更优选为210℃以上，进一步优选为220℃以上。另外，从容易得到平滑的膜的观点考虑，优选阶段性地进行

加热。例如，在于50～300℃的较低温度下进行加热而除去溶剂之后，可以阶段性地加热至200℃以上500℃以下、优选为200℃以上400℃以下、更优选为200℃以上且低于350℃的范围的温度来进行酰亚胺化。本发明的一个实施方式中，本发明的PI系膜优选包含通过200℃以上500℃以下、优选为200℃以上400℃以下、更优选为200℃以上且低于350℃的热处理来对PI系树脂前体进行酰亚胺化而得到的PI系树脂。

[0399] 本发明的一个实施方式中，酰亚胺化中的反应时间优选为30分钟～24小时，更优选为1～12小时。另外，本发明的一个实施方式中，维持200℃以上的温度的时间优选为10～90分钟，更优选为15～70分钟，进一步优选为20～50分钟。若酰亚胺化中的200℃以上的反应时间在上述范围内，则容易充分提高酰亚胺化率，容易防止树脂的氧化劣化，容易提高所得到的PI系膜的介电特性、耐弯曲性。

[0400] 在酰亚胺化后，将形成于基材上的涂膜从基材剥离，由此能够得到PI系膜。本发明的一个实施方式中，基材为铜箔的情况下，也可以在不将涂膜从铜箔剥离的情况下形成PI系膜，将所得到的在铜箔上层叠有PI系膜的层叠膜用于CCL。

[0401] 本发明的膜为多层膜的情况下，可以通过例如共挤出加工法、挤出层压法、热层压法、干式层压法等多层膜形成法来制造。

[0402] 〔层叠膜〕

[0403] 本发明的PI系膜的Df低，因此可合适地在用于FPC的覆金属层叠板的形成中使用。因此，包括下述层叠膜，所述层叠膜将本发明的PI系膜用作PI层，并且包含PI层和金属箔层。本发明的一个实施方式中，本发明的层叠膜可以仅在PI层的一面包含金属箔层，也可以在PI层的两面包含金属箔层。

[0404] 本发明的一个实施方式中，作为金属箔，例如，可举出铜箔、SUS箔、铝箔等，从导电性及金属加工性的观点考虑，优选为铜箔。

[0405] 本发明的PI系膜的Df低，可以合适地用于形成高频特性优异的CCL，因此，本发明的一个优选实施方式中，本发明的层叠膜优选为在本发明的PI系膜的一面或两面包含铜箔层的层叠膜。

[0406] 本发明的一个实施方式中，金属箔层、尤其是铜箔层的厚度优选为1μm以上，更优选为5μm以上，另外，从容易进行电路的微细化、容易提高耐折性的观点考虑，优选为100μm以下，更优选为50μm以下，进一步优选为30μm以下，特别优选为20μm以下。金属箔层、尤其是铜箔层的厚度可以使用膜厚计等进行测定。需要说明的是，在PI系膜的两面包含金属箔层、尤其是铜箔层的情况下，各金属箔层、尤其是各铜箔层的厚度可以彼此相同，也可以不同。

[0407] 本发明的一个实施方式中，层叠膜的厚度优选为5μm以上，更优选为10μm以上，进一步优选为15μm以上，优选为100μm以下，更优选为80μm以下，进一步优选为60μm以下。层叠膜的厚度可以使用膜厚计等进行测定。

[0408] 本发明的层叠膜可以除了PI系膜及金属箔层、尤其是铜箔层之外还包含功能层等其他层。作为功能层，可举出上文例示的层，例如，可以为包含热塑性PI系树脂的热塑性PI系树脂层、粘接层等。功能层可以单独使用或者组合使用两种以上。

[0409] 本发明的一个实施方式中，本发明的层叠膜可以为由金属箔层及PI层构成的双层覆金属层叠板，也可以为由金属箔层、PI层及粘接层构成的三层覆金属层叠板，从耐热性、尺寸稳定性及轻量化的观点考虑，优选为不包含粘接层的双层覆金属层叠板。

[0410] 本发明的优选实施方式中，对于本发明的PI系膜而言，即使酰亚胺化温度为低温，Df也低，因此，即使通过在铜箔上进行PI系树脂前体涂膜的热酰亚胺化来制造金属箔为铜箔的层叠膜，也能够抑制铜箔表面的劣化。因此，本发明的优选实施方式中，本发明的层叠膜即使不包含粘接层，也具有优异的高频特性。

[0411] 另外，本发明的一个实施方式中，本发明的PI系膜与金属箔层、尤其是铜箔层可以直接相接，也可以在PI系膜与金属箔层、尤其是铜箔层之间插入功能层而使它们介由功能层相接，从容易提高机械物性及热物性的观点考虑，优选PI系膜与金属箔层、尤其是铜箔层直接相接。

[0412] 可被插入至本发明的PI系膜与金属箔层之间的功能层可以为热塑性PI层。从容易提高机械物性及热物性的观点考虑，与金属箔层、尤其是铜箔层直接相接的层优选为本发明的PI膜或作为功能层的热塑性PI层。

[0413] 〔层叠膜的制造方法〕

[0414] 本发明还包括层叠膜的制造方法，所述制造方法包括以下的工序：

[0415] 将包含来自四羧酸酐的结构单元(A)和来自二胺的结构单元(B)的PI系树脂前体溶液涂敷于基材上的工序；以及

[0416] 通过200℃以上500℃以下的热处理来对PI系树脂前体进行酰亚胺化，在基材上形成本发明的PI系膜的工序。

[0417] 关于本发明的层叠膜的制造方法中的“将包含来自四羧酸酐的结构单元(A)和来自二胺的结构单元(B)的PI系树脂前体溶液涂敷于基材上的工序”及“通过200℃以上500℃以下的热处理来对PI系树脂前体进行酰亚胺化，在基材上形成本发明的PI系膜的工序”，〔聚酰亚胺系膜的制造方法〕一项中记载的与各工序相关的说明同样适用。

[0418] 本发明的一个实施方式中，基材优选为金属箔，特别优选为铜箔。关于与金属箔、尤其是铜箔相关的记载，〔层叠膜〕一项中记载的与金属箔相关的记载同样适用。

[0419] 本发明的层叠膜也可以利用上述方法以外的方法、例如下述方法来制造：在除层叠膜中包含的金属箔以外的其他基材上，涂敷包含来自四羧酸酐的结构单元(A)和来自二胺的结构单元(B)的PI系树脂前体溶液并进行干燥，将由此得到的PI系树脂前体的干燥膜从前述基材剥离，将剥离后的前述PI系树脂前体的干燥膜贴合于金属箔。作为将PI系树脂前体的干燥膜与金属箔贴合的方法，可以采用基于加压的方法、使用了热辊的层压方法等，也可以在贴合的工序中同时进行PI系树脂前体的酰亚胺化。

[0420] 〔柔性印刷电路基板〕

[0421] 就本发明的PI系膜而言，能够降低包含PI系膜的电路的传输损耗，可以合适地用作FPC基板材料。因此，本发明还包括FPC基板，其包含本发明的PI系膜。

[0422] [实施例]

[0423] 以下，基于实施例及比较例来更具体地说明本发明，但本发明并不限定于以下的实施例。

[0424] 实施例及比较例中使用的缩写表示以下的化合物。

[0425] BPDA:3,3’,4,4’-联苯四甲酸二酐

[0426] TAHQ:对亚苯基双(偏苯三酸单酯酸二酐)

[0427] BP-TME:4,4’-双(1,3-二氧代-1,3-二氢异苯并呋喃-5-基羰基氧基)联苯

[0428] PMDA:均苯四酸二酐

[0429] m-Tb:4,4'-二氨基-2,2'-二甲基联苯

[0430] BAPP:2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷

[0431] [聚酰亚胺树脂前体的合成]

[0432] (实施例1)

[0433] 使m-Tb 17.95g(84.5mmol)、及BAPP 0.35g(0.9mmol)溶解于DMAc 284g,然后加入TAHQ 19.38g(42.3mmol),在氮气氛下,于20℃搅拌1小时。然后加入BPDA 12.44g(42.3mmol),在氮气氛下,于20℃搅拌24小时,得到PI树脂前体组合物。所使用的二胺单体相对于酸二酐单体而言的摩尔比为1.01。

[0434] (实施例2～8及比较例1)

[0435] 将使用的单体种类及单体组成分别如表1所示的那样进行变更,除此以外,与实施例1同样地得到PI树脂前体组合物。关于加入单体的顺序,只要没有特别记载,则按二胺、酸二酐的顺序,二胺按衍生出结构单元(B1)、(B2)、(B3)的二胺的顺序加入,酸二酐按衍生出结构单元(A1)、(A2)、(A3)的酸二酐的顺序加入。

[0436] [聚酰亚胺膜的制造]

[0437] 利用在PI树脂前体的合成中使用的溶剂,在PI树脂前体的含量成为10质量%以上的范围内适宜地对实施例2～8及比较例1中得到的PI树脂前体组合物进行稀释,将粘度调整为40,000cps以下,从而制备PI树脂前体溶液。对于PI树脂前体溶液,分别如表1所示的那样在下述制膜条件1～4中的任一种条件下进行制膜,得到由PI树脂形成的PI膜。在实施例4中,将面内取向指数的测定中的方位角分布示于图2,将分子周期性指数的测定中的衍射强度分布示于图4,将面内各向异性指数的测定中的方位角分布示于图6。

[0438] <制膜条件1>

[0439] 将PI树脂前体溶液在玻璃基板上进行流延成型,使用涂布器,以0.4m/分钟的线速度将PI树脂前体溶液的涂膜成型。于120℃对前述涂膜进行30分钟加热,将所得到的膜从玻璃基板剥离后,将膜固定于金属框。针对已固定于金属框的膜,在氧浓度为7%的气氛下,经19分钟从30℃升温至270℃后,经35分钟冷却至200℃,从而制作PI膜。维持了220℃以上的温度的时间为23分钟。另外,维持了200℃以上的温度的时间为34分钟。

[0440] <制膜条件2>

[0441] 将PI树脂前体溶液在玻璃基板上进行流延成型,使用涂布器,以0.4m/分钟的线速度将PI树脂前体溶液的涂膜成型。于120℃对前述涂膜进行30分钟加热,将所得到的膜从玻璃基板剥离后,将膜固定于金属框。针对已固定于金属框的膜,在氧浓度为1%的气氛下,经9分钟从30℃升温至320℃后,于320℃进行6分钟加热,经15分钟冷却至200℃,从而制作PI膜。维持了220℃以上的温度的时间为21分钟。另外,维持了200℃以上的温度的时间为25分钟。

[0442] <制膜条件3>

[0443] 将PI树脂前体溶液在玻璃基板上进行流延成型,使用涂布器,以0.4m/分钟的线速度将PI树脂前体溶液的涂膜成型。于120℃对前述涂膜进行30分钟加热,将所得到的膜从玻璃基板剥离后,将膜固定于金属框。针对已固定于金属框的膜,在氧浓度为1%的气氛下,经5分钟从30℃升温至320℃后,于320℃进行5分钟加热,经15分钟冷却至200℃,从而制作PI

膜。维持了220℃以上的温度的时间为17分钟。另外，维持了200℃以上的温度的时间为21分钟。

[0444] <制膜条件4>

[0445] 将PI树脂前体溶液在电解铜箔(JX金属(株)制，JXEFL-BHM厚度为12μm)的粗糙化面侧(表面粗糙度;Rz＝1.3μm)进行流延成型，使用涂布器，以0.4m/分钟的线速度将PI树脂前体溶液的涂膜成型。于120℃对前述涂膜进行30分钟加热，使其干燥。然后，将铜箔与前体的层叠膜固定于金属框，在氧浓度为1％的气氛下，经9分钟从30℃升温至320℃后，于320℃进行6分钟加热，经15分钟冷却至200℃，从而制作PI膜与铜箔的层叠膜。维持了220℃以上的温度的时间为21分钟。另外，维持了200℃以上的温度的时间为25分钟。

[0446] 于室温将所得到的PI膜与铜箔的层叠膜在大容量的浓度为40质量％的氯化铁水溶液中浸渍10分钟，通过目视确认了不存在铜的残留之后，于80℃进行1小时干燥，得到单独的PI膜。

[0447] [聚酰亚胺树脂前体的合成及聚酰亚胺膜的制造]

[0448] (比较例2)

[0449] 使m-Tb 70.33g(331mmol)溶解于NMP 720g，然后加入BPDA73.06g(248mmol)、及TAHQ 37.94g(83mmol)，在氮气氛下，于室温搅拌1小时。然后，于60℃搅拌20小时，得到PI树脂前体组合物。另外，PI树脂前体的按聚苯乙烯换算的Mw为91,000，Mn为27,000。将PI树脂前体组合物用NMP适宜地稀释来调整粘度，从而制备PI树脂前体溶液，对于所得到的PI树脂前体溶液，在前述制膜条件1下进行制膜，得到PI膜。

[0450] 所得到的PI膜中，其厚度为30μm，Dk为3.45，Df为0.0040，指标E为0.0074，CTE为38.2ppm。另外，PI树脂的Tg为255℃，280℃时的E'为5.53×10^{8}Pa。

[0451] 另外，由储能弹性模量曲线使用切线法求出的Tg为230℃。所得到的PI膜的面内取向指数为57.3，分子周期性指数为7.55，面内各向异性指数A为1.0，面内各向异性指数B为1.1。

[0452] 对实施例及比较例中得到的PI膜进行各测定及评价。以下对测定及评价方法进行说明。

[0453] <玻璃化转变温度Tg的测定>

[0454] 实施例及比较例中得到的PI树脂的Tg通过如下所述地对PI膜进行测定而求出。

[0455] 使用动态粘弹性测定装置(IT Keisoku Seigyo Co.,Ltd.制，DVA-220)，在如下所述的试样及条件下进行测定，得到作为储能弹性模量(Storage modulus,E')与损耗弹性模量(Loss modulus,E")的值之比的tanδ曲线。将tanδ曲线的峰的最顶点作为Tg。

[0456] 试验片:长度为40mm、宽度为5mm、厚度为30μm(需要说明的是，厚度根据使用的膜而变动)的长方体

[0457] 实验模式:单一频率，恒速升温

[0458] 实验方式:拉伸

[0459] 样品夹持间隔长度:15mm

[0460] 测定起始温度:室温～342℃

[0461] 升温速度:5℃/分钟

[0462] 频率:10Hz

[0463] 静/动应力比:1.8

[0464] 主要的收集数据:

[0465] (1)储能弹性模量(Storage modulus,E')

[0466] (2)损耗弹性模量(Loss modulus,E")

[0467] (3)tanδ(E"/E')

[0468] <储能弹性模量(E')的测定>

[0469] 实施例及比较例中得到的PI树脂的280℃时的E'通过与Tg的测定同样地进行动态粘弹性测定而求出。

[0470] <X射线的测定>

[0471] (1)面内取向指数

[0472] 对于实施例及比较例中得到的PI膜,在以下的条件下进行透射法广角X射线衍射测定。

[0473] •装置名称:(株)Rigaku制小角•广角X射线散射/衍射装置Nanoviwer

[0474] •检测器:Pilatus 100k

[0475] •X射线源:Cu-Kα射线

[0476] •电压:40kV

[0477] •电流:20mA

[0478] •照相机长度:70mm

[0479] •曝光时间:10分钟

[0480] •光束直径:0.25mm

[0481] 具体而言,以MD方向一致的方式在ND方向上重叠4张膜。以重叠的膜的MD方向的宽度成为1cm、TD方向的宽度成为1mm的方式使用修整刀(trimming knife)进行切削,得到测定用试验片。接着,如图1所示,以X射线的照射方向与膜的TD方向平行的方式,在X射线装置上设置测定用试验片1a,从X射线源2a向测定用试验片1a射入X射线,利用检测器3a得到二维衍射图像。针对所得到的二维衍射图像,使用在不设置测定用试验片1a的情况下取得的二维衍射图像(空气空白)进行校正。进而,由二维衍射图像,以方位角分布的0°和180°与测定用试验片1a的MD方向对应、方位角分布的90°和270°与测定用试验片1a的ND方向对应的方式得到2θ=16°的方位角分布。各方位角的衍射强度使用2θ=15.5～16.5°的范围内的衍射强度的平均值。求出在所得到的方位角分布(β=0～360°)中存在于90°和270°处的峰的半峰宽,将2个半峰宽的平均值作为FWHM,将其代入至式1中从而求出面内取向指数。需要说明的是,存在于90°处的峰的半峰宽为存在于90°处的峰强度、与0～180°的范围内的最小强度之间的中央的强度位置处的峰宽度(即,在将该最小强度作为基准时成为存在于90°处的峰强度的二分之一强度的位置的峰宽度),存在于270°处的峰的半峰宽为存在于270°处的峰强度、与180～360°的范围内的最小强度之间的中央的强度位置处的峰宽度(即,在将该最小强度作为基准时成为存在于270°处的峰强度的二分之一强度的位置的峰宽度)。

[0482] (2)分子周期性指数

[0483] 对于实施例及比较例中得到的PI膜,在以下的条件下进行反射法广角X射线衍射测定。

[0484] •装置名称:(株)Rigaku制X射线衍射装置RINT-2000

[0485] • X射线源:Cu-Kα射线

[0486] • 管电压:40kV

[0487] • 管电流:150mA

[0488] • 发散狭缝:1°

[0489] • 散射狭缝:1°

[0490] • 受光狭缝:0.15mm

[0491] • 发散纵向限制狭缝:10mm

[0492] • 测定范围:$2\theta_1$=5～30°

[0493] • 测定步距:0.02°

[0494] • 扫描速度:0.5°/分钟

[0495] • 试样保持器:(株)Rigaku制铝试样板(无底)

[0496] • 检测器:(株)Rigaku制,闪烁计数器

[0497] 具体而言,将膜以MD方向为3cm、TD方向为2.5cm的方式切断,得到测定用试样1b。接着,如图3所示,以膜的ND方向与试样保持器6表面的法线方向(即与该表面垂直的方向)平行、并且在将试样保持器6设置于X射线装置时、连接X射线源2b和检测器3b的检测位置而成的线7与膜的MD方向平行的方式,将测定用试样1b贴附于试样保持器6。接着,在维持线7与MD方向平行的同时,在$2\theta_1$=5～30°的范围内实施膜表面的反射测定,得到膜的衍射分布A。

[0498] 进而,将膜以MD方向为2.5cm、TD方向为3cm的方式切断,得到测定用试样1b。接着,如图3所示,以膜的ND方向与试样保持器6表面的法线方向(即与该表面垂直的方向)平行、并且在将试样保持器6设置于X射线装置时、连接X射线源2b和检测器3b的检测位置而成的线7与膜的TD方向平行的方式,将测定用试样1b贴附于试样保持器6。接着,在维持线7与TD方向平行的同时,在$2\theta_1$=5～30°的范围内实施膜表面的反射测定,得到膜的衍射分布B。

[0499] 对于各衍射分布而言,减去背景从而进行空白校正。将经空白校正的衍射分布A与衍射分布B的平均值作为该膜的衍射强度分布。根据膜的衍射强度分布,将$2\theta_1$=15.5～16.5°的范围内的衍射强度的最大值作为I(16°),将$2\theta_1$=20～30°处的衍射强度的最小值作为I(min),将其代入至式2中从而求出分子周期性指数。

[0500] (3)面内各向异性指数A、B

[0501] 对于实施例及比较例中得到的PI膜,在以下的条件下进行透射法广角X射线衍射测定。

[0502] • 装置名称:(株)Rigaku制小角·广角X射线散射/衍射装置Nanoviwer

[0503] • 检测器:Pilatus 100k

[0504] • X射线源:Cu-Kα射线

[0505] • 照相机长度:70mm

[0506] • 曝光时间:10分钟

[0507] • 电压:40kV

[0508] • 电流:20mA

[0509] • 光束直径:0.25mm

[0510] 具体而言,以MD方向一致的方式在ND方向上重叠4张膜。以重叠的膜的MD方向的宽

度成为2cm、TD方向的宽度成为2cm的方式使用修整刀(trimming knife)进行切削,得到测定用试验片。接着,如图5所示,以X射线的照射方向与膜的ND方向平行的方式,在X射线装置上设置测定用试验片1c。然后,从X射线源2c向测定用试验片1c射入X射线,利用检测器3c得到二维衍射图像。针对所得到的二维衍射图像,使用作为在不设置测定用试验片1c的情况下取得的二维衍射图像的空气空白进行校正。进而,由二维衍射图像,以方位角分布的0°和180°与测定用试验片1c的MD方向对应、方位角分布的90°和270°与测定用试验片1c的TD方向对应的方式得到$2\theta_2$=16°的方位角分布。各方位角的衍射强度使用$2\theta_2$=15.5～16.5°的范围内的衍射强度的平均值。

[0511] 在所得到的方位角分布(β_1=0～360°)中,求出0°和180°的衍射强度,将其平均值作为I(MD),求出90°和270°的衍射强度,将其平均值作为I(TD)。另外,在上述所得到的方位角分布(β_1=0～360°)中,将0～360°的范围内的衍射强度的最大值作为I(MAX),将衍射强度的最小值作为I(MIN)。最后,代入至上述式3及式4中,求出面内各向异性指数A及面内各向异性指数B。

[0512] <重均分子量Mw及数均分子量Mn的测定>

[0513] 通过合成而得到的PI树脂前体的按聚苯乙烯换算的Mw及Mn使用GPC来进行测定。GPC测定在下述条件下进行。

[0514] (1)前处理方法

[0515] 将试样用DMF稀释后,利用0.45μm膜滤器进行过滤,将所得到的溶液作为测定溶液。

[0516] (2)测定条件

[0517] 柱:将2根TSKgel SuperAWM-H(内径为6.0mm,长度为150mm)连结

[0518] 洗脱液:DMF(添加10mmol/L溴化锂,添加30mmol/L磷酸)

[0519] 流量:0.6mL/分钟

[0520] 检测器:RI检测器

[0521] 柱温:40℃

[0522] 注入量:20μL

[0523] 分子量标准:标准聚苯乙烯

[0524] <线热膨胀系数(CTE)的测定>

[0525] 对于实施例及比较例中得到的PI膜的CTE而言,使用TMA,在下述条件下进行测定,算出50℃至100℃的CTE。

[0526] 装置:Hitachi High-Tech Science Corporation制TMA/SS7100

[0527] 负荷:50.0mN

[0528] 温度程序:以5℃/分钟的速度从20℃升温至130℃

[0529] 试验片:长度为40mm、宽度为5mm、厚度为30μm(需要说明的是,厚度根据使用的膜而有变动)的长方体

[0530] <介质损耗的指标E的评价>

[0531] 由下式算出实施例及比较例中得到的PI膜的介质损耗的指标E。

[0532] $E=Df\times(Dk)^{1/2}$ (i)

[0533] Df:介质损耗角正切

[0534] Dk:相对介电常数

[0535] (Df及Dk的测定)

[0536] 从实施例及比较例中得到的PI膜切出50mm×50mm的测定样品,在以下的条件下测定Df及Dk。在25℃/55%RH下对样品进行24小时调湿后,进行测定。

[0537] 装置:Anritsu Corporation制紧凑型USB矢量网络分析仪(制品名称:MS46122B)

[0538] AET Inc.制空腔谐振器(TE模式10GHz型)

[0539] 测定频率:10GHz

[0540] 测定气氛:23℃/50%RH

[0541] <耐弯曲性的评价>

[0542] 实施例3、6及8中得到的PI膜的耐弯曲性通过在以下的条件下测定膜的折弯次数来进行评价。使用哑铃切割器将该膜切割成长度为100mm、宽度为10mm的长方形。将经切割的膜设置于以ASTM标准D2176-16为准的MIT耐折疲劳试验机((株)东洋精机制作所制,MIT-DA),在试验速度为175cpm、折弯角度为135°、负荷为750g、及折弯夹具的R=1.0mm的条件下,将该膜向表里两个方向交替折弯,对直至发生断裂为止的折弯次数进行测定。折弯次数越多,表示耐弯曲性越优异。

[0543] 实施例3、6及8中得到的PI膜的折弯次数分别为24万次、16万次、2万次。

[0544] 将关于实施例及比较例中得到的PI膜的各测定及评价结果示于表1。

[0545] [表1]

[0546]

	单体组成		胺比	制膜条件	评价结果								
	酸二酐	二胺			Tg (℃)	E'(Pa) @280℃	膜厚 (um)	CTE (ppm/K)	Dk	Df	指标E	面内取向指数	分子周期性指数	面内各向异性指数A	面内各向异性指数B
实施例1	BPDA/TAHQ =50/50	m-Tb/BAPP =99/1	1.01	条件1	231	1.61×10^8	30	20	3.37	0.0027	0.0050	72.2	7.48	1.0	1.2
实施例2	BPDA/TAHQ =50/50	m-Tb =100	1.01	条件1	233	0.99×10^8	30	18.5	3.37	0.0026	0.0048	72.8	7.86	1.1	1.2
实施例3	BPDA/TAHQ =50/50	m-Tb/BAPP =90/10	1.01	条件1	228	0.39×10^8	30	21.8	3.35	0.0027	0.0049	67.7	7.24	1.1	1.2
实施例4	BPDA/TAHQ =70/30	m-Tb/BAPP =90/10	1.01	条件1	244	1.90×10^8	30	30.5	3.35	0.0037	0.0068	62.4	7.55	1.1	1.1
实施例5	BPDA/TAHQ =75/25	m-Tb =100	1.01	条件1	233	1.05×10^8	30	21.7	3.34	0.0026	0.0048	69.3	8.5	0.9	1.3
实施例6	BPDA/BP-TME =50/50	m-Tb/BAPP =90/10	1.01	条件2	228	0.60×10^8	30	18.3	3.40	0.0023	0.0042	72.7	8.14	1.1	1.2
实施例7	BPDA/BP-TME =70/30	m-Tb/BAPP =90/10	1.01	条件3	238	0.22×10^8	28	26	3.34	0.0026	0.0048	65.9	13.61	1.1	1.2
实施例8	PMDA/BP-TME =50/50	m-Tb/BAPP =90/10	1.02	条件4	290	1.01×10^8	30	11.6	3.35	0.0028	0.0051	81.1	14.88	0.95	1.2
比较例1	BPDA/TAHQ =90/10	m-Tb/BAPP =90/10	1.01	条件1	290	9.46×10^8	30	41.4	3.32	0.0051	0.0093	56.8	6.88	1.0	1.1

[0547] 如表1所示的那样，确认到：与比较例1及2相比，实施例1～8中得到的PI膜的Df低，介质损耗的指标E低。因此，本发明的PI膜可以合适地用于能应对高频带的、传输损耗小的

CCL等覆金属层叠板。

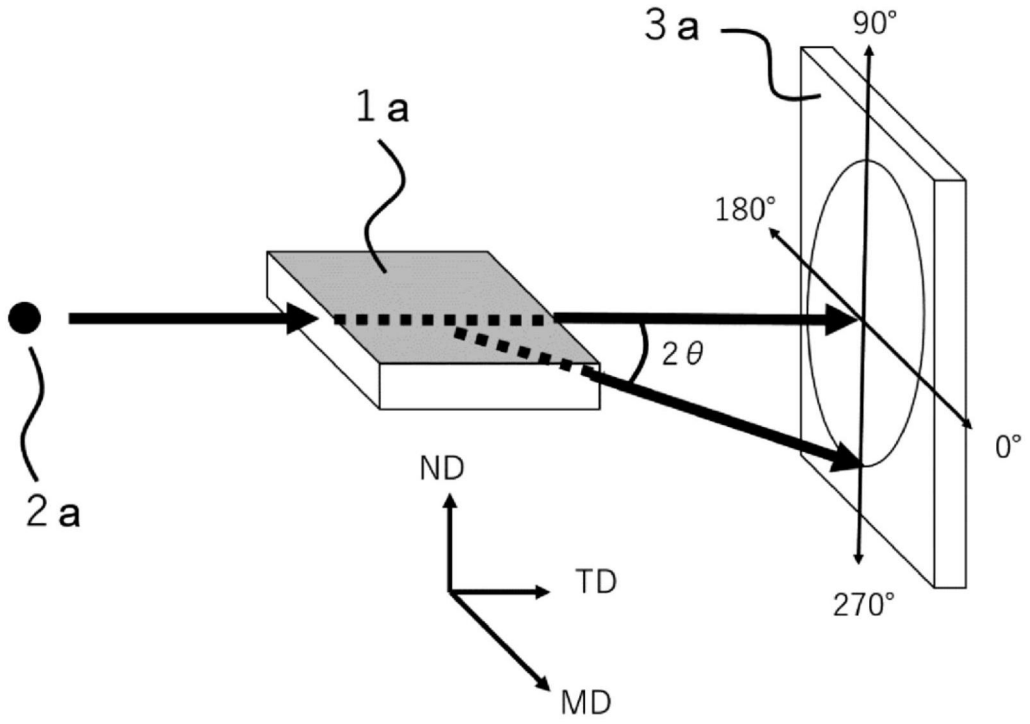

3a
90°
1a
180°
2θ
0°
2a
ND
TD
MD
270°

图1

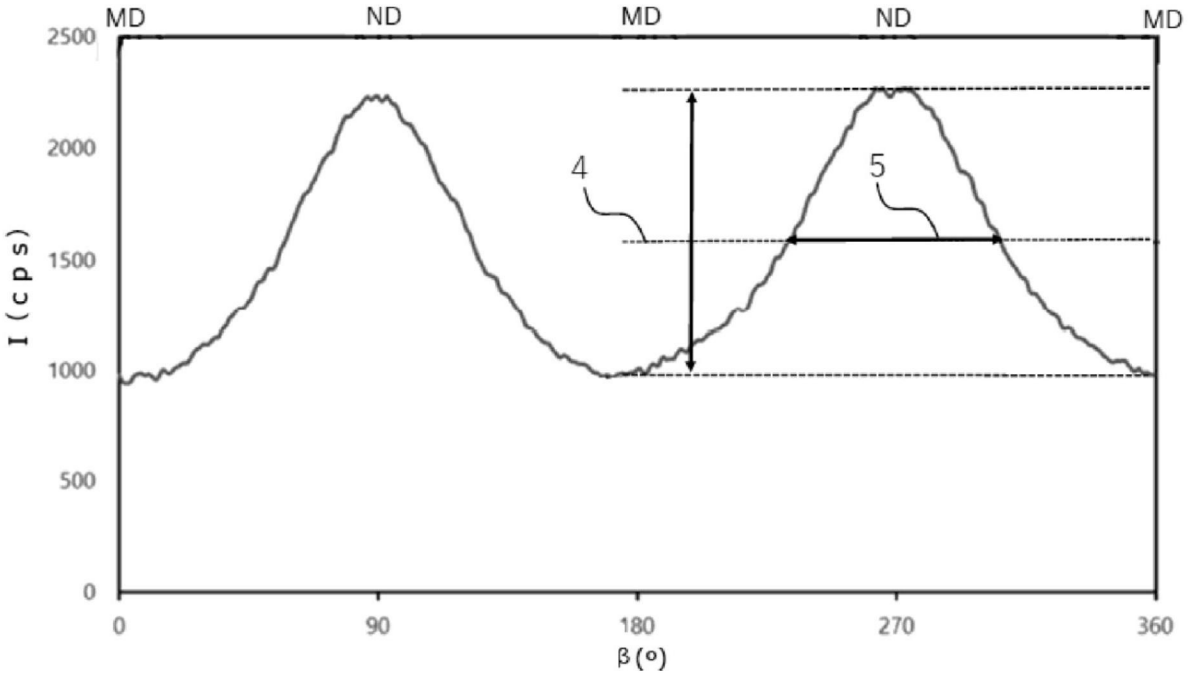

MD
ND
MD
ND
MD
2500
2000
1500
1000
500
0
I (cps)
4
5
0
90
180
270
360
β(°)

图2

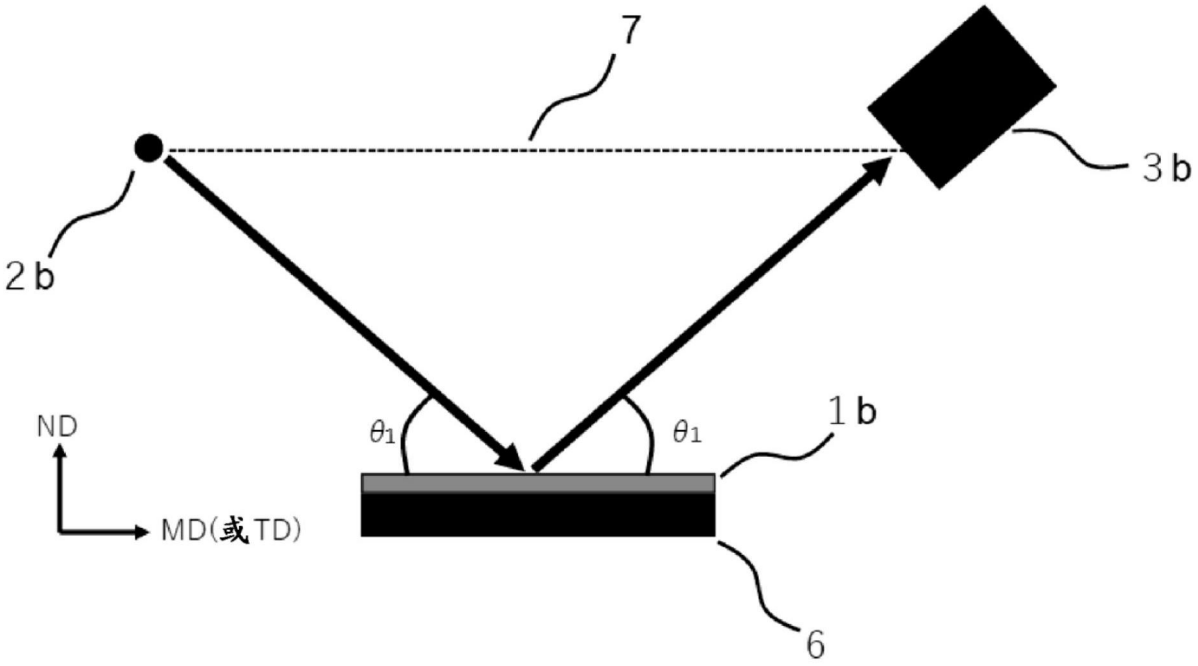

7
3b
2b
ND
MD(或TD)
θ1
θ1
1b
6

图3

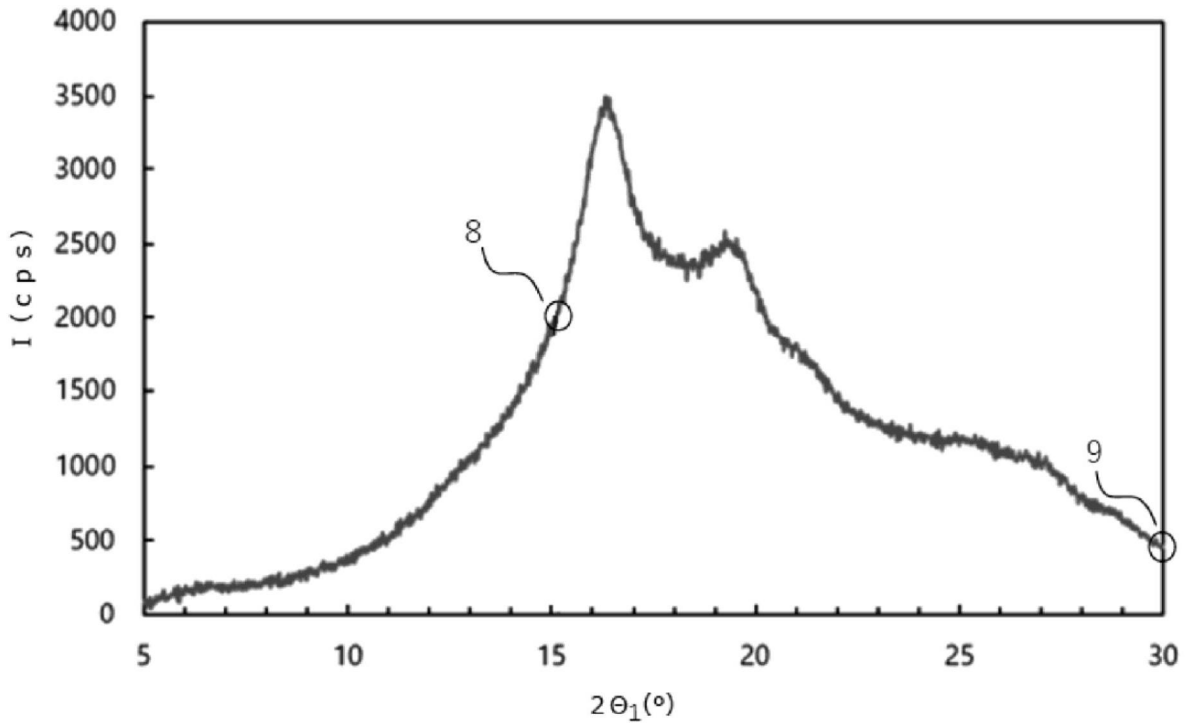

4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
0
I(cps)
8
9
5
10
15
20
25
30
2Θ1(°)

图4

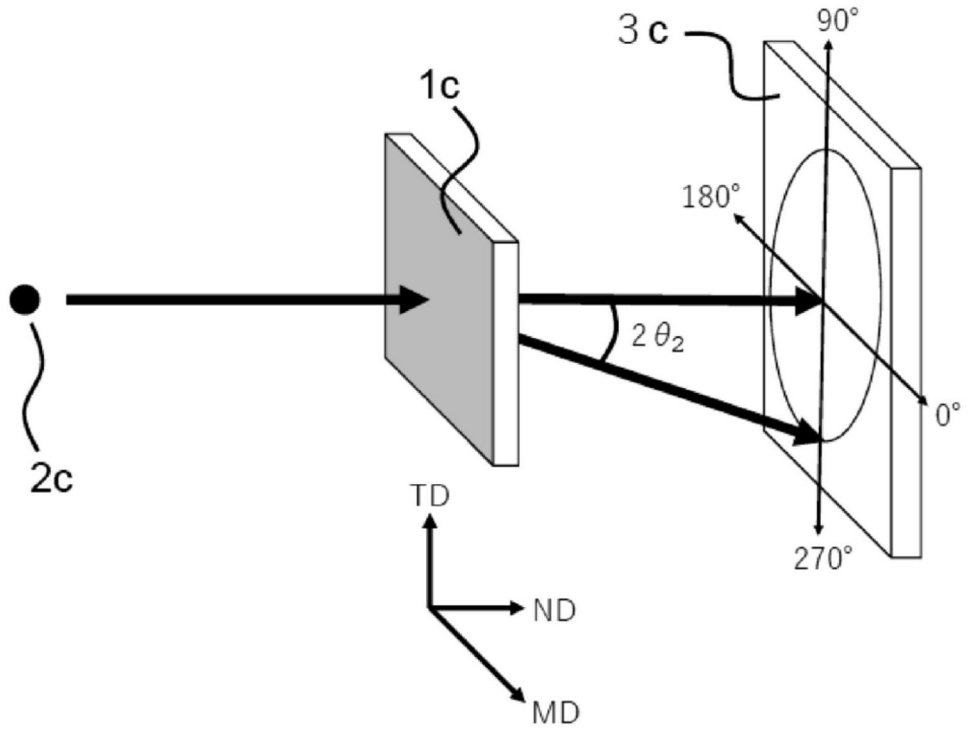

3c
90°
1c
180°
2θ2
0°
2c
TD
ND
MD
270°

图5

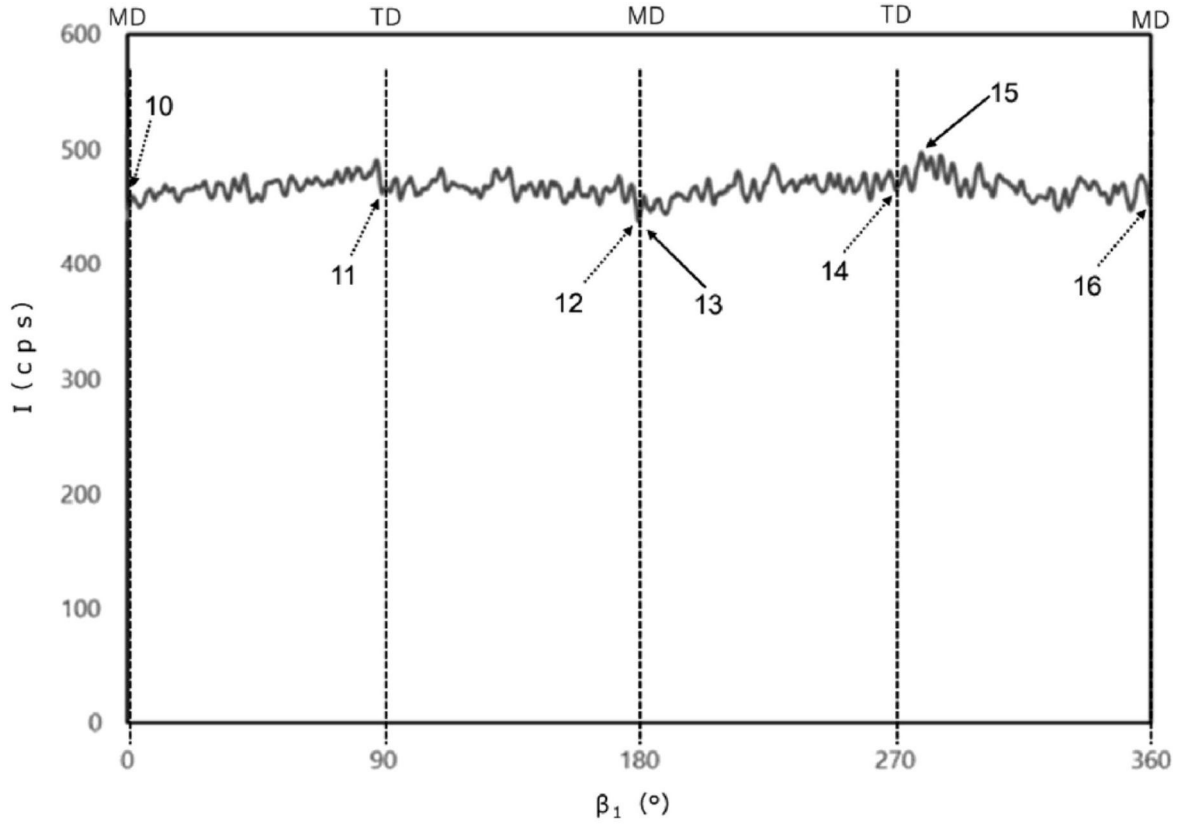

MD
TD
MD
TD
MD
600
500
400
300
200
100
0
I(cps)
10
11
12
13
14
15
16
0
90
180
270
360
β1 (°)

图6