



(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 202336091 A

(43)公開日：中華民國 112 (2023) 年 09 月 16 日

(21)申請案號：111140769 (22)申請日：中華民國 111 (2022) 年 10 月 27 日

(51)Int. Cl. : C08G73/10 (2006.01) G03F7/037 (2006.01)
C08J3/24 (2006.01)

(30)優先權：2021/11/02 日本 2021-179173
2022/07/27 日本 2022-119326

(71)申請人：日商東麗股份有限公司 (日本) TORAY INDUSTRIES, INC. (JP)
日本

(72)發明人：一瀬恵子 ICHINOSE, KEIKO (JP)；青島健太 AOSHIMA, KENTA (JP)；淺野到
ASANO, ITARU (JP)；荒木齊 ARAKI, HITOSHI (JP)

(74)代理人：賴經臣；宿希成

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：0 共 61 頁

(54)名稱

聚醯亞胺之製造方法、聚醯亞胺、聚醯亞胺樹脂組成物及其硬化物

(57)摘要

本發明為一種聚醯亞胺之製造方法，係包括：在相對於反應溶媒之全體 100 質量%含有水 60~100 質量%的反應溶媒中，使四羧酸及/或四羧酸二酐(a)與二胺(b)依 80°C 以上且 250°C 以下之溫度範圍進行反應而獲得聚醯亞胺的步驟(1)後，所得聚醯亞胺之鏈延長步驟(2)；或者係包括：在相對於反應溶媒之全體 100 質量%含有水 60~100 質量%的反應溶媒中，使純度 98 質量%以上之四羧酸二酐(d)與純度 98 質量%以上之二胺(e)依 100°C 以上且 370°C 以下之溫度範圍進行反應而獲得聚醯亞胺的步驟(3)。

本發明係提供可減少有機溶媒使用量，可製造適合於電子零件之表面保護膜、層間絕緣膜等的聚醯亞胺之製造方法，以及提供該聚醯亞胺、含有該聚醯亞胺之樹脂組成物、由該樹脂組成物所形成之硬化膜。

【發明摘要】

【中文發明名稱】 聚醯亞胺之製造方法、聚醯亞胺、聚醯亞胺樹脂組成物及其硬化物

【中文】

本發明為一種聚醯亞胺之製造方法，係包括：在相對於反應溶媒之全體100質量%含有水60~100質量%的反應溶媒中，使四羧酸及/或四羧酸二酐(a)與二胺(b)依80°C以上且250°C以下之溫度範圍進行反應而獲得聚醯亞胺的步驟(1)後，所得聚醯亞胺之鏈延長步驟(2)；或者

係包括：在相對於反應溶媒之全體100質量%含有水60~100質量%的反應溶媒中，使純度98質量%以上之四羧酸二酐(d)與純度98質量%以上之二胺(e)依100°C以上且370°C以下之溫度範圍進行反應而獲得聚醯亞胺的步驟(3)。

本發明係提供可減少有機溶媒使用量，可製造適合於電子零件之表面保護膜、層間絕緣膜等的聚醯亞胺之製造方法，以及提供該聚醯亞胺、含有該聚醯亞胺之樹脂組成物、由該樹脂組成物所形成之硬化膜。

【指定代表圖】 無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 聚醯亞胺之製造方法、聚醯亞胺、聚醯亞胺樹脂組成物及其硬化物

【技術領域】

【0001】 本發明係關於可減少有機溶媒使用量，製造適合於電子零件之表面保護膜、層間絕緣膜等的聚醯亞胺之製造方法，以及該聚醯亞胺、含有該聚醯亞胺之樹脂組成物及其硬化物。

【先前技術】

【0002】 聚醯亞胺由於高耐熱性或優越的機械性質、電氣性質，而使用於電子零件之表面保護膜、層間絕緣膜等。隨著近年來之電子零件的高性能化要求，對於聚醯亞胺係要求顯影後之圖案形成之再現性提升、或經薄膜化時之高穿透率與中性之色外觀、或在所塗佈之基板上的硬化收縮較小。

【0003】 作為用於製造聚醯亞胺之一般製法，已知有在以N-甲基-2-吡咯啉酮(以下稱為NMP)為首之醯胺系極性有機溶媒中使芳香族四羧酸酐與芳香族二胺反應，經由聚醯胺酸而獲得聚醯亞胺的方法。然而，近年來，由人體健康與環境保護的觀點而言，避免在製造中含有NMP等化學物質的傾向提高，而期望有更清淨、且製造過程中之廢棄物較少的聚醯亞胺之製造方法。迄今之聚醯亞胺之製法中，為了去除製造中所使用之醯胺系極性有機溶媒，已知有在聚合體回收製程中使聚醯亞胺溶液於大量水等貧溶媒中再沉澱的手法。專利文獻1中，揭示了一種聚醯亞胺前驅物之製造方法，係為了有效去除NMP，在聚醯亞胺之NMP反應溶液中添加乙酸乙酯等低沸點溶媒與水而分離為有機層與水層後，藉由去

除水層而去除NMP，並重複進行上述操作3次左右。又，專利文獻2~5中，作為減少有機溶媒使用量之聚醯亞胺之製造方法，揭示了在水溶媒中於超過100°C之溫度、高壓下使其反應，藉此聚合非用於電子零件之表面保護膜或層間絕緣膜之熱可塑性聚醯亞胺的手法。

【0004】 又，作為減低NMP等有機溶媒之聚醯亞胺之製法，已知有不使用溶媒而將四羧酸與二胺依固相進行聚合的方法(非專利文獻1)。又，專利文獻6揭示了由四羧酸與二胺在溶媒中製作尼龍鹽型單體，使其進行固相聚合而獲得聚醯亞胺的方法。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0005】

專利文獻1：日本專利第6503341號

專利文獻2：日本專利特開2001-181389號公報

專利文獻3：日本專利特開2001-270945號公報

專利文獻4：日本專利第4050458號

專利文獻5：日本專利第6994946號

專利文獻6：日本專利特開2015-98573號公報

[非專利文獻]

【0006】

非專利文獻1：「最新聚醯亞胺-基礎與應用-」，日本聚醯亞胺・芳香族系高分子研究會編，p23，2010

【發明內容】

(發明所欲解決之問題)

【0007】 然而，專利文獻1記載之方法中，藉由經過該多階段之洗淨步驟，使聚醯亞胺中之NMP減低至氣體層析法檢測界限以下，但用於洗淨之有機溶媒殘存於聚醯亞胺中，由環境、安全性及健康的相關觀點而言並不理想。又，專利文獻2~5記載之方法係於含有水80重量%以上之聚合溶媒中合成聚醯亞胺，所得聚醯亞胺之分子量對反應溫度的依存性高，為了獲得充分的聚合度則必須為高溫、高壓，且所得聚醯亞胺容易呈現由原料中所含雜質引起的著色，在獲得其光學特性滿足應用於包括顯影步驟之用途之特性的聚醯亞胺方面尚存在課題。

【0008】 再者，非專利文獻1或專利文獻6記載之方法中，為了控制分子運動，需要較使用溶媒之反應更高溫且更長時間。其理由認為係因所得聚醯亞胺於分子間強固地相互作用所致。因此，存在所得聚醯亞胺容易成為高結晶性、容易發生不溶不融部的問題。

(解決問題之技術手段)

【0009】 為了解決上述課題，本發明之聚醯亞胺之製造方法係具有下述構成。亦即，

[1]一種聚醯亞胺之製造方法，係包括：在相對於反應溶媒之全體100質量%含有水60~100質量%的反應溶媒中，使四羧酸及/或四羧酸二酐(a)與二胺(b)依80°C以上且250°C以下之溫度範圍進行反應而獲得聚醯亞胺的步驟(1)後，所得聚醯亞胺之鏈延長步驟(2)。

[2]如上述[1]之聚醯亞胺之製造方法，其中，上述鏈延長步驟(2)為固相聚合步驟(2a)。

[3]如上述[1]之聚醯亞胺之製造方法，其中，上述鏈延長步驟(2)係依較上述步驟(1)高之溫度進行反應而獲得聚醯亞胺的步驟(2b)。

[11]如上述[10]之聚醯亞胺，其中，有機溶媒之含量為0.1質量%以下。

[12]如上述[10]或[11]之聚醯亞胺，其為鹼可溶性。

[13]如上述[10]至[12]中任一項之聚醯亞胺，其中，上述聚醯亞胺之主鏈末端至少一者係含有由封端劑封止的構造。

【0015】 本發明之聚醯亞胺樹脂組成物係具有下述構造。亦即，[14]一種聚醯亞胺樹脂組成物，係含有上述[10]~[13]中任一項之聚醯亞胺、感光劑及溶劑。

【0016】 本發明之硬化物係具有下述構成。亦即，[15]一種硬化物，係將上述[14]之聚醯亞胺樹脂組成物硬化而成者。
(對照先前技術之功效)

【0017】 本發明係提供可減少有機溶媒使用量，製造溶媒溶解性優越、低黃色度、且適合於電子零件之表面保護膜、層間絕緣膜等的聚醯亞胺之製造方法，以及提供該聚醯亞胺、含有該聚醯亞胺之樹脂組成物、由該樹脂組成物所形成之硬化膜。

【實施方式】

【0018】 以下，詳細說明本發明。

【0019】 本發明之聚醯亞胺之製造方法係具有下述第1態樣或第2態樣之任一態樣。亦即，

一種聚醯亞胺之製造方法，係包括：在相對於反應溶媒之全體100質量%含有水60~100質量%的反應溶媒中，使四羧酸及/或四羧酸二酐(a)與二胺(b)依80℃以上且250℃以下之溫度範圍進行反應而獲得聚醯亞胺的步驟(1)後，所得聚醯亞胺之鏈延長步驟(2)；或

一種聚醯亞胺之製造方法，係包括：在相對於反應溶媒之全體100質量%含有水60~100質量%的反應溶媒中，使純度98質量%以上之四羧酸二酐(d)與純度98質量%以上之二胺(e)依100°C以上且370°C以下之溫度範圍進行反應而獲得聚醯亞胺的步驟(3)。

【0020】 本發明中所謂聚醯亞胺，係指例如藉由使四羧酸及/或四羧酸二酐、與二胺進行反應，使由四羧酸及/或四羧酸二酐所衍生之構造單位與由二胺所衍生之構造單位經由醯亞胺鍵鍵結而成的共聚合體。

【0021】 作為本發明之聚醯亞胺之製造方法所使用的四羧酸及/或四羧酸二酐，可舉例如芳香族四羧酸、脂環式四羧酸或此等之二酐，但並不限定於此等。又，此等可單獨使用或組合2種以上使用。

【0022】 作為四羧酸及/或四羧酸二酐(a)，具體而言可列舉：碳數5~40之4~14價四羧酸或四羧酸二酐，可舉例如焦蜜石酸、3,3',4,4'-聯苯基四羧酸、2,3,3',4'-聯苯基四羧酸、2,2',3,3'-聯苯基四羧酸、3,3',4,4'-二苯基酮四羧酸、2,2',3,3'-二苯基酮四羧酸、2,2-雙(3,4-二羧基苯基)丙烷、2,2-雙(2,3-二羧基苯基)丙烷、1,1-雙(3,4-二羧基苯基)乙烷、1,1-雙(2,3-二羧基苯基)乙烷、雙(3,4-二羧基苯基)甲烷、雙(2,3-二羧基苯基)甲烷、雙(3,4-二羧基苯基)砒、4,4'-氧二酞酸、1,2,5,6-萘四羧酸、9,9-雙(3,4-二羧酸苯基)蒽酸、9,9-雙{4-(3,4-二羧基苯氧基)苯基}蒽酸、2,3,6,7-萘四羧酸、2,3,5,6-吡啶四羧酸、3,4,9,10-芘四羧酸、2,2-雙(3,4-二羧基苯基)六氟丙烷等之芳香族四羧酸、3,3',4,4'-二苯基砒四羧酸、1,2,3,4-環丁烷四羧酸、1,2,3,4-環戊烷四羧酸、1,2,4,5-環己烷四羧酸、5-(2,5-二側氧四氫呋喃基)-3-甲基-3-環己烯-1,2-二羧酸、2,3,5-三羧基-2-環戊烷乙酸、2,3,4,5-四氫呋喃四羧酸之殘基，或4-(2,5-二側氧四氫呋喃-3-基)-1,2,3,4-四氫萘-1,2-二羧酸、4-(2,5-二側氧四氫呋喃

第7頁，共 57 頁(發明說明書)

【0025】 式(1)中， R_5 及 R_{12} 分別獨立表示氧原子、 $C(CH_3)_2$ 、 $C(CF_3)_2$ 或 SO_2 ， R_6 及 R_7 分別獨立表示氫原子、羥基、磺酸基或硫醇基， R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{13} 及 R_{14} 分別獨立表示氫原子、羥基、磺酸基、硫醇基或碳數1~6之烷基。

【0026】 其中，特佳者可列舉：焦蜜石酸二酐、雙(3,4-二羧基苯基)磺酸二酐、4,4'-氧二酐酸酐、2,2-雙(3,4-二羧基苯基)六氟丙烷二酐、4-(2,5-二側氧四氫呋喃-3-基)-1,2,3,4-四氫萘-1,2-二羧酸二酐或於此等之芳香族環上經烷基或鹵原子取代的化合物。此等可單獨使用或組合2種以上使用。

【0027】 本發明之製造方法所使用之二胺，可舉例如：芳香族二胺、脂環式二胺，但並不限定於此等。又，此等可單獨使用或組合2種以上使用。

【0028】 作為二胺(b)，具體而言可列舉：碳數5~40之2~12價二胺，可舉例如：3,4'-二胺基二苯基醚、4,4'-二胺基二苯基醚、3,4'-二胺基二苯基甲烷、4,4'-二胺基二苯基甲烷、4,4'-二胺基二苯基甲烷、3,4'-二胺基二苯基砜、4,4'-二胺基二苯基砜、3,4'-二胺基二苯基硫醚、4,4'-二胺基二苯基硫醚、1,4-雙(4-胺基苯氧基)苯、石油醚、間苯二胺、對苯二胺、1,5-萘二胺、2,6-萘二胺、雙(4-胺基苯氧基苯基)砜、雙(3-胺基苯氧基苯基)砜、雙(4-胺基苯氧基)聯苯、雙{4-(4-胺基苯氧基)苯基}醚、1,4-雙(4-胺基苯氧基)苯、1,3-雙(4-胺基苯氧基)苯、2,2'-二甲基-4,4'-二胺基聯苯、2,2'-二乙基-4,4'-二胺基聯苯、3,3'-二甲基-4,4'-二胺基聯苯、3,3'-二乙基-4,4'-二胺基聯苯、2,2',3,3'-四甲基-4,4'-二胺基聯苯、3,3',4,4'-四甲基-4,4'-二胺基聯苯、2,2'-雙(三氟甲基)-4,4'-二胺基聯苯、雙(3-胺基-4-羥基苯基)醚、雙(3-胺基-4-羥基苯基)亞甲基、雙[N-(3-

胺基苯甲醯基)-3-胺基-4-羥基苯基]砒、雙[N-(4-胺基苯甲醯基)-3-胺基-4-羥基苯基]砒、雙(3-胺基-4-羥基苯基)砒、雙(3-胺基-4-羥基苯基)丙烷、2,2'-雙[N-(3-胺基苯甲醯基)-3-胺基-4-羥基苯基]丙烷、2,2'-雙[N-(4-胺基苯甲醯基)-3-胺基-4-羥基苯基]丙烷、9,9-雙(3-胺基-4-羥基苯基)萸、9,9-雙[N-(3-胺基苯甲醯基)-3-胺基-4-羥基苯基]萸、9,9-雙[N-(4-胺基苯甲醯基)-3-胺基-4-羥基苯基]萸、N,N'-雙(3-胺基苯甲醯基)-2,5-二胺基-1,4-二羥基苯、N,N'-雙(4-胺基苯甲醯基)-2,5-二胺基-1,4-二羥基苯、N,N'-雙(4-胺基苯甲醯基)-4,4'-二胺基-3,3'-二羥基聯苯、N,N'-雙(3-胺基苯甲醯基)-3,3'-二胺基-4,4'-二羥基聯苯、N,N'-雙(4-胺基苯甲醯基)-3,3'-二胺基-4,4'-二羥基聯苯、3,3'-二胺基-4,4'-聯酚、雙(3-胺基-4-羥基苯基)甲烷、1,1-雙(3-胺基-4-羥基苯基)乙烷、2,2-雙(3-胺基-4-羥基苯基)丙烷、2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]六氟丙烷、2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙烷、2,2-雙(3-胺基-4-羥基苯基)六氟丙烷等之芳香族二胺；或者將此等之芳香族環或烴之一部分氫原子藉由碳數1~10之烷基或氟烷基、鹵原子等取代的化合物等，但並不限定於此等。又，本發明之聚醯亞胺之製造方法，亦可將此等2種以上之二胺組合使用。

【0029】 其中，上述二胺較佳係含有選自由式(3)所示化合物所構成群組之1者以上。

作為單胺可列舉：芳香族單胺、脂環式單胺，但並不限定於此等。又，此等可單獨使用或組合2種以上使用。

【0034】 作為單胺之具體例，可舉例如：5-胺基-8-羥基喹啉、1-羥基-7-胺基萘、1-羥基-6-胺基萘、1-羥基-5-胺基萘、1-羥基-4-胺基萘、2-羥基-7-胺基萘、2-羥基-6-胺基萘、2-羥基-5-胺基萘、1-羧基-7-胺基萘、1-羧基-6-胺基萘、1-羧基-5-胺基萘、2-羧基-7-胺基萘、2-羧基-6-胺基萘、2-羧基-5-胺基萘、2-胺基苯甲酸、3-胺基苯甲酸、4-胺基苯甲酸、4-胺基水楊酸、5-胺基水楊酸、6-胺基水楊酸、3-胺基-4,6-二羥基嘧啶、2-胺基酚、3-胺基酚、4-胺基酚、2-胺基硫酚、3-胺基硫酚、4-胺基硫酚、2-苯胺磺酸、3-苯胺磺酸、4-苯胺磺酸；或者將此等之芳香族環或烴之一部分氫原子藉由碳數1~10之烷基或氟烷基、鹵原子等取代的化合物等，但並不限定於此等。又，本發明之聚醯亞胺之製造方法，亦可將此等2種以上之單胺組合使用。

【0035】 其中，上述單胺(c)較佳係具有選自由羥基、磺酸基及硫醇基所構成群組之1種以上取代基。藉由使用此等單胺，含有本發明之聚醯亞胺之樹脂組成物容易顯示優越的保存穩定性或良好的加工性，而較佳。

【0036】 本發明之聚醯亞胺之製造方法的第1態樣中，包含：在相對於反應溶媒之全體100質量%含有水60~100質量%的反應溶媒中，使四羧酸及/或四羧酸二酐(a)與二胺(b)於80℃以上且250℃以下之溫度範圍進行反應而獲得聚醯亞胺的步驟(1)。

【0037】 本發明之步驟(1)及後述步驟(3)所使用的反應溶媒，係相對於反應溶媒之全體100質量%，含有水60~100質量%。又，作為反應溶媒，可一起使用例如：乙醇、甲醇、異丙醇、第三丁醇等醇類；或乙

二醇、二乙二醇、丙二醇、聚乙二醇、乙二醇醚等二醇類；四氫呋喃、二乙基醚、二噁烷、丙二醇單甲基醚等醚類； γ -丁內酯等極性之非質子性溶媒；丙酮、甲乙酮、二異丁酮、二丙酮醇等酮類；乙酸乙酯、丙二醇單甲基醚乙酸酯、乳酸乙酯等酯類；甲苯、二甲苯等芳香族烴類等有機溶媒。

【0038】 一般在有機溶媒中之聚醯亞胺聚合反應中，係經由屬於聚醯亞胺前驅物之聚醯胺酸而生成聚醯亞胺。另一方面，可認為本發明之聚醯亞胺之聚合反應中，未經由聚醯胺酸，四羧酸及/或四羧酸二酐與二胺在反應溶媒中形成鹽，並由此單體鹽進行脫水聚縮合而生成聚醯亞胺。為了進行本發明之不經由聚醯胺酸的聚醯亞胺聚合反應，必須在反應溶媒中含有水60質量%以上、較佳為70質量%以上、更佳為80質量%以上、又更佳為90質量%以上、最佳為100質量%。又，由於反應溶媒所含之有機溶媒未滿40質量%，故由本發明之製造方法所得的聚醯亞胺中不易殘存有機溶媒。由此觀點而言，反應溶媒中所含之有機溶媒為未滿40質量%、較佳為未滿30質量%、更佳為未滿20質量%、又更佳為未滿10質量%，最佳為0質量%。

【0039】 又，步驟(1)及後述步驟(3)中所使用之反應原料的四羧酸及/或四羧酸二酐或二胺、單胺的總量，係相對於反應溶媒、四羧酸及/或四羧酸二酐、二胺以及單胺的總質量100質量%，由醯亞胺鍵之生成反應之容易進行度的觀點而言，較佳為1質量%以上、更佳為5質量%以上、又更佳為10質量%以上。又，由抑制反應中所發生不佳之副反應的觀點而言，較佳為50質量%以下、更佳為40質量%以下、又更佳為35質量%以下。

【0040】 又，本發明之步驟(1)及後述步驟(3)中，亦可使用觸媒。於此之觸媒，若為具有促進脫水聚縮合反應之進行、或者抑制交聯或氧化等副反應之進行的效果的化合物，則無特別限制，可舉例如：有機鹼觸媒或酸觸媒。作為有機鹼觸媒，可例示：三乙基胺、三丁基胺、三戊基胺、N,N-二甲基苯胺、N,N-二乙基苯胺、吡啶、 α -甲吡啶、 β -甲吡啶、 γ -甲吡啶、2,4-二甲基吡啶、2,6-二甲基吡啶、喹啉、異喹啉等。作為酸觸媒，可例示：鹽酸、氫溴酸、氫碘酸、硫酸、硫酸酐、硝酸、磷酸、亞磷酸、磷鎢酸、磷鉬酸等無機酸類；或甲磺酸、乙磺酸、三氟甲磺酸、苯磺酸、對甲苯磺酸等磺酸類；乙酸、草酸等羧酸類；氯乙酸、二氯乙酸、三氯乙酸、氟乙酸、二氟乙酸、三氟乙酸等鹵化羧酸類等。此等觸媒可單獨使用、或組合2種以上使用。

【0041】 本發明之步驟(1)中之反應溫度，必須為反應所使用之四羧酸及/或四羧酸二酐與二胺進行反應而形成醯亞胺鍵的溫度，故下限為80°C。由可獲得充分高分子量化之聚醯亞胺的觀點而言，較佳為100°C以上、更佳為120°C以上。又，為了避免交聯之進行或單體之分解等，反應溫度之上限為250°C。由於必須應對隨著反應溫度上升而升高之反應溶媒之蒸氣壓，由反應容器之耐壓力或反應之操作性的觀點而言，較佳為230°C以下。由在步驟(1)中容易使黃色度成為較佳範圍的觀點而言，更佳為200°C以下、又更佳為160°C以下、最佳為140°C以下。

【0042】 又，步驟(1)及後述步驟(3)中，由反應所使用之四羧酸及/或四羧酸二酐與二胺進行反應而容易形成醯亞胺鍵結的觀點而言，反應壓力較佳為0.1MPa以上、更佳為0.2MPa以上、又更佳為0.4MPa以上。反應壓力之上限並無特別限定，由反應容器之耐壓力或反應之操作性的觀點而言，較佳為20MPa以下、更佳為10MPa以下。

【0043】 又，步驟(1)及後述步驟(3)中，反應時間係依存於所使用之原料的種類或量、或者反應溫度，故無法一概規定，較佳為0.1小時以上、更佳為0.5小時以上、又更佳為1小時以上。藉由設為此較佳時間以上，有可充分減少未反應之原料成分的傾向。另一方面，反應時間之上限並無特別限定，於40小時以內則反應充分進行，較佳為20小時以內、更佳為10小時以內亦可採用。

【0044】 又，藉由上述較佳方法製造聚醯亞胺的步驟(1)及後述步驟(3)中，反應原料及溶媒、視需要之觸媒等加入至反應容器的方法及順序並無特別限制，可分別一次添加，亦可使可溶於反應溶媒之反應原料事先溶解於反應溶媒後再添加。又，進行反應之方法並無特別限制，較佳係於攪拌條件下進行。再者，步驟(1)及後述步驟(3)之環境較理想為非氧化性環境下，較佳係於氮、氬及氙等惰性氣體環境下進行，由經濟性及處理容易度而言，較佳係於氮環境下進行。

【0045】 本發明之聚醯亞胺之製造方法之第1態樣中，包含：上述步驟(1)所得聚醯亞胺之鏈延長步驟(2)。

【0046】 本發明中所謂鏈延長步驟，係用於將聚醯亞胺高分子量化的步驟，相較於步驟(1)所得聚醯亞胺之重量平均分子量，於步驟(1)後經由步驟(2)所得之聚醯亞胺之重量平均分子量變大。又，重量平均分子量係藉由凝膠滲透層析法(GPC法)測定，依聚苯乙烯換算所算出。

【0047】 上述步驟(2)之鏈延長步驟中，較佳可使用：固相聚合步驟(2a)，或在相對於反應溶媒之全體100質量%、含有水60~100質量%的反應溶媒中，依較步驟(1)更高之溫度進行反應而獲得聚醯亞胺的步驟(2b)。

【0048】 上述固相聚合步驟(2a)中之環境較佳為非氧化性環境下或減壓下。所謂非氧化性環境下，係指處於固相聚合之聚醯亞胺所接觸的氣相中，氧濃度為5體積%以下、較佳為2體積%以下、更佳為實質上不含氧的環境，亦即氮、氬、氫等惰性氣體環境，其中，尤其由經濟性及處理容易度方面而言，較佳為氮環境。又，所謂減壓條件下，係指進行反應之系統內較大氣壓低，上限較佳為50kPa以下、更佳為20kPa以下、又更佳為10kPa以下。下限可例示0.1kPa以上。藉此，有可抑制聚醯亞胺之交聯反應或分解反應等不佳之副反應發生的傾向。

【0049】 又，步驟(2a)中之溫度若為步驟(1)所得聚醯亞胺之高分子量化進行的溫度，則無特別限制，通常於80℃以上進行。藉由於80℃以上進行，則容易進行充分之高分子量化而較佳。更佳為100℃以上、又更佳為120℃以上、特佳為150℃以上、最佳為180℃以上。又，較佳係於步驟(1)所得固體狀之聚醯亞胺實質上維持固體狀態、形狀不變化的溫度以下進行，於300℃以下時則不易發生因加熱造成的交聯或分解等副反應，而較佳。更佳為280℃以下、又更佳為260℃以下、最佳為250℃以下。

【0050】 又，步驟(2a)之時間若為步驟(1)所得聚醯亞胺之高分子量化進行的時間，則無特別限制，由進行充分之高分子量化的觀點而言，較佳為1小時以上；由可抑制交聯反應或分解反應等不佳之副反應發生的觀點而言，較佳為72小時以下。更佳為5小時以上且48小時以下，又更佳為10小時以上且36小時以下、最佳為12小時以上且24小時以下。

【0051】 於上述反應溶媒中依較步驟(1)更高之溫度進行反應而獲得聚醯亞胺的步驟(2b)，係可將步驟(1)所得聚醯亞胺由反應溶媒回收後，再次添加至反應溶媒中，依較步驟(1)更高之溫度進行反應；亦可於

步驟(1)後不進行聚醯亞胺之回收或冷卻，而直接繼續提高溫度使其進行反應。由步驟簡便度而言，較佳係於步驟(1)後不進行聚醯亞胺之回收或冷卻，而直接繼續提高溫度使其進行反應。

【0052】 步驟(2b)中之反應溫度係較步驟(1)更高之溫度，較佳係較步驟(1)之反應溫度高 10°C 以上且 200°C 以下，更佳為 20°C 以上且 180°C 以下、又更佳為 30°C 以上且 150°C 以下、最佳為 50°C 以上且 120°C 以下。

【0053】 又，步驟(2b)中，反應時間較佳為0.1小時以上、更佳為0.5小時以上、又更佳為1小時以上。藉由設為此較佳時間以上，有進行充分之高分子量化的傾向。另一方面，反應時間並無特別上限，若為40小時以內則反應充分進行，較佳為20小時以內、更佳為10小時以內。

【0054】 又，藉由上述較佳方法製造聚醯亞胺的步驟(2b)中，進行反應之方法並無特別限制，較佳係於攪拌條件下進行。再者，步驟(2b)之環境較理想為非氧化性環境下，較佳係於氮、氦及氬等惰性氣體環境下進行，由經濟性及處理容易度而言，較佳係於氮環境下進行。

【0055】 本發明之聚醯亞胺之製造方法之第2態樣中，包含：在相對於反應溶媒之全體100質量%含有水60~100質量%的反應溶媒中，使純度98質量%以上之四羧酸二酐(d)與純度98質量%以上之二胺(e)依 100°C 以上且 370°C 以下之溫度範圍進行反應而獲得聚醯亞胺的步驟(3)。

【0056】 本發明之上述步驟(3)所使用的四羧酸二酐，可列舉：與步驟(1)之說明中上述四羧酸二酐相同的化合物，但並不限定於此等。

【0057】 又，四羧酸二酐之構造並無特別限定，係純度98質量%以上、較佳係純度99質量%以上、又更佳係純度99.5質量%以上。藉由使

用純度98質量%以上之四羧酸二酐，可獲得黃色度減低之聚醯亞胺。在純度未滿98質量%時，所得聚醯亞胺之黃色度變高。於此所謂黃色度，係表示：將使聚醯亞胺溶解於有機溶媒的聚醯亞胺溶液塗佈於基材上，使溶媒乾燥去除，而製作膜厚10 μm 之聚醯亞胺薄膜，對所得薄膜藉由C光源之分光測色計進行測定所算出之值。

【0058】 本發明中所謂純度，係主成分相對於試料總量之質量比，由純度=主成分質量/(主成分質量+雜質質量)所表示。純度可例如由高速液體層析分析或氣體層析分析、 $^1\text{H-NMR}$ 分析求出。於高速液體層析分析中，在藉由具備UV檢測器之高速液體層析儀對試料進行成分分割時，可依歸屬於試料中主成分之波峰面積相對於歸屬為來自試料之波峰的波峰面積之比例的形式求出。又，利用此高速液體層析儀成分分割之各波峰的定性，可藉由分取液體層析儀分取各波峰，進行紅外分光分析之吸收光譜或質量分析。

【0059】 本發明所使用之純度98質量%以上之四羧酸二酐(d)所含的雜質，主要可列舉由四羧酸二酐之製造所衍生之例如成為原料的羧酸或羧酸酯、低級羧酸(例如甲酸、乙酸、丙酸等)、乙酸酐、對甲苯磺酸、磺酸型離子交換樹脂等觸媒等；或四羧酸二酐之水解物等。

【0060】 本發明之上述步驟(3)中所使用的二胺，可列舉：與步驟(1)之說明中上述二胺相同的化合物，但並不限定於此等。

【0061】 其中，上述純度98質量%以上之二胺(e)較佳係含有選自由式(3)所示化合物所構成群組之一者以上。

【0067】 單胺之具體例，可列舉：與步驟(1)說明中上述化合物相同的化合物，但並不限定於此等。又，本發明之聚醯亞胺之製造方法中，亦可將此等2種以上之單胺組合使用。

【0068】 又，單胺之構造並無特別限定，較佳係純度97質量%以上、更佳係純度98質量%以上、又更佳係純度99質量%以上、特佳係99.5質量%以上。藉由使用純度97質量%以上的二胺，可獲得黃色著色經抑制的聚醯亞胺。

【0069】 本發明所使用之純度97重量質量%以上之單胺(f)中所含的雜質，主要可列舉由單胺之製造所衍生的化合物。

【0070】 本發明中，藉由使用上述範圍之純度的四羧酸二酐或二胺、單胺，獲得黃色度經減低之聚醯亞胺的理由尚未有定論，但認為由於在水溶媒中依100℃以上之高溫進行反應，容易發生以此等雜質為起因的副反應或雜質化合物的氧化，因此所生成之著色物成為所得聚醯亞胺之黃色度增加的原因。因此，認為藉由使用本發明範圍之純度的四羧酸二酐或二胺，抑制此種著色物的生成，可獲得黃色度低之聚醯亞胺。

【0071】 本發明之聚醯亞胺之製造方法中，包含：在相對於反應溶媒之全體100質量%含有水60~100質量%的反應溶媒中，使純度98質量%以上之四羧酸二酐(d)與純度98質量%以上之二胺(e)依100℃以上且370℃以下之溫度範圍進行反應而製造聚醯亞胺的步驟。

【0072】 本發明之聚醯亞胺之製造方法之第2態樣中的反應溫度，必須為反應所使用之四羧酸二酐與二胺進行反應而形成醯亞胺鍵的溫度，故下限為100℃。由獲得充分高分子量化之聚醯亞胺的觀點而言，較佳為110℃以上、更佳為120℃以上、又更佳為160℃以上、最佳為180℃以上。又，為了避免交聯之進行或單體之分解等，反應溫度之上限為

【0077】 式(2)中之R₁為由碳數5~40之4~14價之四羧酸二酐所衍生之殘基。作為四羧酸二酐殘基，可舉例如：焦蜜石酸二酐、3,3',4,4'-聯苯基四羧酸二酐、2,3,3',4'-聯苯基四羧酸二酐、2,2',3,3'-聯苯基四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯基酮四羧酸二酐、2,2',3,3'-二苯基酮四羧酸二酐、2,2-雙(3,4-二羧基苯基)丙烷二酐、2,2-雙(2,3-二羧基苯基)丙烷二酐、1,1-雙(3,4-二羧基苯基)乙烷二酐、1,1-雙(2,3-二羧基苯基)乙烷二酐、雙(3,4-二羧基苯基)甲烷二酐、雙(2,3-二羧基苯基)甲烷二酐、雙(3,4-二羧基苯基)磺酸二酐、4,4'-氧二酞酸酐、1,2,5,6-萘四羧酸二酐、9,9-雙(3,4-二羧基苯基)蒽酸二酐、9,9-雙{4-(3,4-二羧基苯氧基)苯基}蒽酸二酐、2,3,6,7-萘四羧酸二酐、2,3,5,6-吡啶四羧酸二酐、3,4,9,10-芘四羧酸二酐、2,2-雙(3,4-二羧基苯基)六氟丙烷二酐等芳香族四羧酸二酐；3,3',4,4'-二苯基砜四羧酸二酐、1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酐、1,2,3,4-環戊烷四羧酸二酐、1,2,4,5-環己烷四羧酸二酐、5-(2,5-二側氧四氫呋喃基)-3-甲基-3-環己烯-1,2-二羧酸二酐、2,3,5-三羧基-2-環戊烷乙酸二酐、2,3,4,5-四氫呋喃四羧酸二酐之殘基；或者4-(2,5-二側氧四氫呋喃-3-基)-1,2,3,4-四氫萘-1,2-二羧酸二酐、4-(2,5-二側氧四氫呋喃-3-基)-4-甲基-1,2,3,4-四氫萘-1,2-二羧酸二酐、4-(2,5-二側氧四氫呋喃-3-基)-7-甲基-1,2,3,4-四氫萘-1,2-二羧酸二酐、降萘烷-2-螺-2'-環戊酮-5'-螺-2''-降萘烷-5,5'',6,6''-四羧酸二酐、降萘烷-2-螺-2'-環己酮-6'-螺-2''-降萘烷-5,5'',6,6''-四羧酸二酐之殘基；或者將此等之芳香族環或烴之一部分氫藉由碳數1~10之烷基或氟烷基、鹵原子等取代的化合物之殘基等，但並不限定於此等。又，本發明之聚醯亞胺亦可含有此等2種以上之四羧酸二酐殘基。

【0078】 式(2)中之R₂係由碳數5~40之2~12價二胺所衍生之殘基。作為二胺殘基，可舉例如：3,4'-二胺基二苯基醚、4,4'-二胺基二苯基醚、3,4'-二胺基二苯基甲烷、4,4'-二胺基二苯基甲烷、4,4'-二胺基二苯基硫醚、3,4'-二胺基二苯基硫醚、1,4-雙(4-胺基苯氧基)苯、石油醚、間苯二胺、對苯二胺、1,5-萘二胺、2,6-萘二胺、雙(4-胺基苯氧基)聯苯、雙(3-胺基苯氧基)聯苯、雙(4-胺基苯氧基)聯苯、雙{4-(4-胺基苯氧基)苯基}醚、1,4-雙(4-胺基苯氧基)苯、1,3-雙(4-胺基苯氧基)苯、2,2'-二甲基-4,4'-二胺基聯苯、2,2'-二乙基-4,4'-二胺基聯苯、3,3'-二甲基-4,4'-二胺基聯苯、3,3'-二乙基-4,4'-二胺基聯苯、2,2',3,3'-四甲基-4,4'-二胺基聯苯、3,3',4,4'-四甲基-4,4'-二胺基聯苯、2,2'-雙(三氟甲基)-4,4'-二胺基聯苯、雙(3-胺基-4-羥基苯基)醚、雙(3-胺基-4-羥基苯基)亞甲基、雙[N-(3-胺基苯甲醯基)-3-胺基-4-羥基苯基]砜、雙[N-(4-胺基苯甲醯基)-3-胺基-4-羥基苯基]砜、雙(3-胺基-4-羥基苯基)砜、雙(3-胺基-4-羥基苯基)丙烷、2,2'-雙[N-(3-胺基苯甲醯基)-3-胺基-4-羥基苯基]丙烷、2,2'-雙[N-(4-胺基苯甲醯基)-3-胺基-4-羥基苯基]丙烷、9,9-雙(3-胺基-4-羥基苯基)蒽、9,9-雙[N-(3-胺基苯甲醯基)-3-胺基-4-羥基苯基]蒽、9,9-雙[N-(4-胺基苯甲醯基)-3-胺基-4-羥基苯基]蒽、N,N'-雙(3-胺基苯甲醯基)-2,5-二胺基-1,4-二羥基苯、N,N'-雙(4-胺基苯甲醯基)-2,5-二胺基-1,4-二羥基苯、N,N'-雙(4-胺基苯甲醯基)-4,4'-二胺基-3,3-二羥基聯苯、N,N'-雙(3-胺基苯甲醯基)-3,3'-二胺基-4,4-二羥基聯苯、N,N'-雙(4-胺基苯甲醯基)-3,3'-二胺基-4,4-二羥基聯苯、3,3'-二胺基-4,4'-聯酚、雙(3-胺基-4-羥基苯基)甲烷、1,1-雙(3-胺基-4-羥基苯基)乙烷、2,2-雙(3-胺基-4-羥基苯基)丙烷、2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]六氟丙烷、

第23頁，共 57 頁(發明說明書)

2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙烷、2,2-雙(3-胺基-4-羥基苯基)六氟丙烷等芳香族二胺之殘基；或者將此等之芳香族環或烴之一部分氫原子藉由碳數1~10之烷基或氟烷基、鹵原子等取代的化合物之殘基等，但並不限定於此等。又，本發明之聚醯亞胺之製造方法中，亦可含有此等2種以上之二胺殘基。

【0079】 又，本發明之聚醯亞胺之主鏈末端之至少一者較佳係含有由封端劑封止的構造。作為所封止之構造並無特別限定，較佳可例示由單胺所衍生之殘基。作為單胺殘基，可舉例如：5-胺基-8-羥基喹啉、1-羥基-7-胺基萘、1-羥基-6-胺基萘、1-羥基-5-胺基萘、1-羥基-4-胺基萘、2-羥基-7-胺基萘、2-羥基-6-胺基萘、2-羥基-5-胺基萘、1-羧基-7-胺基萘、1-羧基-6-胺基萘、1-羧基-5-胺基萘、2-羧基-7-胺基萘、2-羧基-6-胺基萘、2-羧基-5-胺基萘、2-胺基苯甲酸、3-胺基苯甲酸、4-胺基苯甲酸、4-胺基水楊酸、5-胺基水楊酸、6-胺基水楊酸、3-胺基-4,6-二羥基嘧啶、2-胺基酚、3-胺基酚、4-胺基酚、2-胺基硫酚、3-胺基硫酚、4-胺基硫酚之殘基；或者將此等之芳香族環或烴之一部分氫原子藉由碳數1~10之烷基或氟烷基、鹵原子等取代的化合物之殘基等，但並不限定於此等。又，本發明之聚醯亞胺亦可含有此等2種以上之單胺殘基。

【0080】 封端劑對聚醯亞胺末端的導入比例，若以屬於其原成分之封端劑之一級單胺成分換算，則相對於總胺成分，較佳係0.1~60莫耳%之範圍、更佳係5~50莫耳%。

【0081】 再者，為了在用於半導體元件或電路基板時使其與基板之接黏性提升，在不使耐熱性降低之範圍內亦可對上述式(3)中之 R_1 、 R_2 使具有矽氧烷構造之脂肪族之基共聚合。具體而言可列舉：使作為二

胺成分的雙(3-胺丙基)四甲基二矽氧烷、雙(對胺基-苯基)八甲基五矽氧烷等共聚合1~10莫耳%而成者等。

【0082】 本發明之聚醯亞胺較佳係重量平均分子量為1,000以上且200,000以下，更佳為5,000以上且100,000以下，又更佳為10,000以上且50,000以下。藉由為此範圍，可獲得良好之加工性、機械特性、耐熱性。重量平均分子量係藉由凝膠滲透層析法(GPC法)測定，依聚苯乙烯換算所算出。

【0083】 本發明之聚醯亞胺較佳為溶媒可溶性。特佳為鹼可溶性。於此所謂溶媒可溶性樹脂，係指相對於有機溶媒或鹼水溶液100g，於25°C下溶解0.1g以上的樹脂。

【0084】 作為有機溶媒，可舉例如： γ -丁內酯、 γ -戊內酯、 δ -戊內酯、二甲基亞砷、四氫呋喃、二噁烷、丙二醇單甲基醚、丙二醇單乙基醚、丙酮、甲乙酮、環戊酮、環己酮、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸異丁酯、乙酸丙酯、丙二醇單甲基醚乙酸酯、3-甲基-3-甲氧基丁基乙酸酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、二丙酮醇、3-甲基-3-甲氧基丁醇、甲苯、二甲苯、N-甲基-2-吡咯啉酮、N-乙基-2-吡咯啉酮、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、1,3-二甲基-2-咪唑啉二酮、N,N'-二甲基伸丙基脲、1,3-二甲基異丁基醯胺、甲氧基-N,N-二甲基丙醯胺、丁氧基-N,N-二甲基丙醯胺等。

【0085】 作為鹼水溶液，可舉例如四甲基氫氧化銨(TMAH)、二乙醇胺、二乙胺乙醇、氫氧化鈉、氫氧化鉀、碳酸鈉、碳酸鉀、三乙基胺、二乙基胺、甲基胺、二甲基胺、乙酸二甲基胺基乙酯、二甲胺乙醇、甲基丙烯酸二甲基胺基乙酯、環己基胺、伸乙二胺、六亞甲二胺等之水溶液。

【0086】 若聚醯亞胺為溶媒可溶性，由可對使用經溶解聚醯亞胺之聚醯亞胺溶液的感光性樹脂組成物進行顯影的觀點而言為較佳，由可使用鹼溶液作為顯影液的觀點而言，特佳為鹼可溶性。為了表現溶媒可溶性，本發明之聚醯亞胺係如上述所述，較佳為具有羥基、磺酸基、硫醇基或碳數1至20之有機基；由對屬於顯影液之鹼水溶液之溶解速度變大、樹脂組成物之硬化部與未硬化部之溶解對比變大而容易獲得細微圖案加工性的觀點而言，特佳為羥基。

【0087】 本發明之聚醯亞胺較佳係每 $1\mu\text{m}$ 之膜厚相對於 365nm 波長的光穿透率為90%以上、更佳為95%以上、又更佳為99%以上。藉由為此範圍，在作為感光性樹脂組成物時，即使於 $20\mu\text{m}$ 以上之厚膜時仍可表示細微之圖案加工性。

【0088】 又，本發明之聚醯亞胺係黃色度為0~3.0之範圍。若黃色度超過此範圍，則損及透明性、外觀不良，並不適合使用於半導體元件或電路基板。於此所謂黃色度，係表示將使聚醯亞胺溶解於有機溶媒的聚醯亞胺溶液，塗佈於基材上，使溶媒乾燥去除而製作聚醯亞胺薄膜，藉由C光源之色彩儀對所得薄膜進行測定而算出的值。黃色度較佳為0~2.8、更佳為0~2.5之範圍。藉由使用純度98質量%以上之四羧酸二酐(a)及純度98質量%以上之二胺(b)，可獲得此範圍之黃色度的聚醯亞胺。

【0089】 又，本發明之聚醯亞胺係有機溶媒之含量為1質量%以下，實質上不含有機溶媒。可列舉較佳為0.1質量%以下、更佳為0質量%的情況，於此，所謂0質量%係指完全不含有有機溶媒。若聚醯亞胺中之有機溶媒之含量為上述範圍內，則於處理時有機溶媒對於人體的安全性提高。

【0090】 有機溶媒之含量可藉由測定高速液體層析或氣體層析、全有機碳濃度(TOC)而算出。例如：於TOC測定時，藉由從進行聚合所得之聚醯亞胺使用蒸餾水進行水溶性成分之萃取，測定所萃取出之有機碳濃度，可算出樣本中之有機溶媒之含量。

【0091】 本發明之聚醯亞胺樹脂組成物係含有上述式(2)所示聚醯亞胺與感光劑及溶劑。

【0092】 作為感光劑，可使用光酸產生劑、光鹼產生劑、光聚合起始劑等。於使用光酸產生劑的情況，於樹脂組成物之光照射部產生酸，光照射部對鹼顯影液之溶解性增大，故可獲得光照射部溶解的正型圖案。於使用光聚合起始劑的情況，於樹脂組成物之光照射部產生自由基而進行自由基聚合，對鹼顯影液呈不溶化，而可形成負型圖案。又，可促進曝光時之UV硬化、提升感度。

【0093】 作為光酸產生劑，可例示二疊氮醯化合物，較佳係對具有酚性羥基之化合物使二疊氮萘醯之磺酸藉由酯鍵結而成的化合物。作為於此所使用之具有酚性羥基的化合物，可舉例如：Bis-Z、BisOC-Z、BisOPP-Z、BisP-CP、Bis26X-Z、BisOTBP-Z、BisOCHP-Z、BisOCR-CP、BisP-MZ、BisP-EZ、Bis26X-CP、BisP-PZ、BisP-IPZ、BisCR-IPZ、BisOCP-IPZ、BisOIPP-CP、Bis26X-IPZ、BisOTBP-CP、TekP-4HBPA(肆P-DO-BPA)、TrisP-HAP、TrisP-PA、BisOFP-Z、BisRS-2P、BisPG-26X、BisRS-3P、BisOC-OCHP、BisPC-OCHP、Bis25X-OCHP、Bis26X-OCHP、BisOCHP-OC、Bis236T-OCHP、亞甲基參-FR-CR、BisRS-26X、BisRS-OCHP(以上為商品名，本州化學工業(股)製)、BIR-OC、BIP-PC、BIR-PC、BIR-PTBP、BIR-PCHP、BIP-BIOC-F、4PC、BIR-BIPC-F、TEP-BIP-A P(以上為商品名，旭有機材工業(股)製)、4,4'-

磺醯基二酚(和光純藥(股)公司製)、BPFL(商品名, JFE化學(股)製)。較佳者可例示對此等具酚性羥基之化合物藉由酯鍵導入二疊氮化4-萘醯磺酸或二疊氮化5-萘醯磺酸而成者, 亦可使用其以外的化合物。

【0094】 作為光聚合起始劑, 有含有聚合性不飽和官能基的化合物, 作為此官能基, 可舉例如: 乙烯基、烯丙基、丙烯醯基、甲基丙烯醯基等不飽和雙鍵官能基及/或炔丙基等不飽和三鍵官能基, 此等之中, 由聚合性方面而言, 較佳為共軛型之乙烯基或丙烯醯基、甲基丙烯醯基。又, 此官能基之含有數係由穩定性之觀點而言, 較佳為1~4, 亦可分別不為相同基。又, 於此所謂化合物, 係表示分子量30~800者。具體而言可舉例如: 二苯基酮、米其勒酮、4,4-雙(二乙胺基)二苯基酮、3,3,4,4-四(第三丁基過氧化羰基)二苯基酮等二苯基酮類; 或3,5-雙(二乙胺基亞苳基)-N-甲基-4-哌啶酮、3,5-雙(二乙胺基亞苳基)-N-乙基-4-哌啶酮等亞苳基類; 7-二乙胺基-3-噻吩甲醯基香豆素、4,6-二甲基-3-乙胺基香豆素、3,3-羰基雙(7-二乙胺基香豆素)、7-二乙胺基3-(1-甲基甲基苯并咪唑基)香豆素、3-(2-苯并噻唑基)-7-二乙胺基香豆素等香豆素類; 2-第三丁基蒽醌、2-乙基蒽醌、1,2-苯并蒽醌等蒽醌類; 苯偶姻甲基醚、苯偶姻乙基醚、苯偶姻異丙基醚等苯偶姻類; 2,4-二甲基-9-氧硫脲、2,4-二乙基9-氧硫脲、2,4-二異丙基9-氧硫脲、2-異丙基9-氧硫脲等9-氧硫脲類; 乙二醇二(3-巰基丙酸酯)、2-巰基苯并噻唑、2-巰基苯并咪唑、2-巰基苯并咪唑等巰類; N-苯基甘油、N-甲基-N-苯基甘油、N-乙基-N-(對氯苯基)甘油、N-(4-氰基苯基)甘油等甘油類; 1-苯基-1,2-丁二酮-2-(鄰甲氧基羰基)肟、1-苯基-1,2-丙二酮-2-(鄰甲氧基羰基)肟、1-苯基-1,2-丙二酮-2-(鄰乙氧基羰基)肟、1-苯基-1,2-丙二酮-2-(鄰苯甲醯基)肟、雙(α -異硝基丙醯基)異酞基、1,2-辛二酮, 1-[4-(苯基硫基)苯基]-,

第28頁, 共 57 頁(發明說明書)

2-(鄰苯甲醯基脞)等脞類；2-苄基-2-二甲胺基-1-(4-咪啉基苯基)-丁酮-1、2-甲基-1[4-(甲硫基)苯基]-2-咪啉基丙-1-酮等 α -胺基烷基苯酮類；2,2'-雙(鄰氯苯基)-4,4',5,5'-四苯基聯咪唑等。此等可單獨使用或組合2種以上使用。

【0095】 又，感光劑之含量並無特別限定，相對於樹脂組成物中之聚醯亞胺100質量份，較佳為0.1質量份以上、更佳為0.5質量份以上、又更佳為0.7質量份以上、特佳為1質量份以上。若感光劑之含量為上述範圍內，可提升後述曝光時之感度。另一方面，感光劑之含量係相對於樹脂組成物中之聚醯亞胺100質量份，較佳為25質量份以下、更佳為20質量份以下、又更佳為17質量份以下、特佳為15質量份以下。若感光劑之含量為上述範圍內，可提升顯影後之解析度。

【0096】 本發明之聚醯亞胺樹脂組成物所含有的溶劑，可舉例如： γ -丁內酯、 γ -戊內酯、 δ -戊內酯、二甲基亞砷、四氫呋喃、二噁烷、丙二醇單甲基醚、丙二醇單乙基醚、丙酮、甲乙酮、環戊酮、環己酮、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸異丁酯、乙酸丙酯、丙二醇單甲基醚乙酸酯、3-甲基-3-甲氧基丁基乙酸酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、二丙酮醇、3-甲基-3-甲氧基丁醇、甲苯、二甲苯、N-甲基-2-吡咯啉酮、N-乙基-2-吡咯啉酮、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、1,3-二甲基-2-咪唑啉二酮、N,N'-二甲基伸丙基脞、1,3-二甲基異丁基醯胺、甲氧基-N,N-二甲基丙醯胺、丁氧基-N,N-二甲基丙醯胺等，但並不限定於此等。

【0097】 較佳係不使用對健康或環境有疑慮的溶劑，具體而言為REACH法規等成為各國規制對象的溶劑，可列舉：不使用N-甲基-2-吡咯啉酮、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺等。

【0098】 藉此，由於本發明之聚醯亞胺實質上不含有機溶媒，故本發明之聚醯亞胺樹脂組成物係REACH法規等各國規制對象、對健康或環境有疑慮之溶劑為0質量%。於此，所謂0質量%係指完全不含有機溶媒。

【0099】 又，溶劑之含量並無特別限定，相對於樹脂組成物中之聚醯亞胺100質量份，較佳為100質量份以上且10,000質量份以下，更佳為100質量份以上且5,000質量份以下、特佳為100質量份以上且2,000質量份以下。藉由將溶劑之含量設為上述範圍，可形成塗佈性與塗膜之平坦性優越、膜厚1 μm 以上之塗佈膜，故較佳。

【0100】 本發明之聚醯亞胺樹脂組成物，視需要亦可含有交聯劑、交聯促進劑、增感劑、溶解調整劑、界面活性劑、穩定劑、消泡劑等添加劑。

【0101】 本發明之硬化物的特徵在於，其係將上述聚醯亞胺樹脂組成物硬化而成的硬化物。

【0102】 作為獲得本發明硬化物的方法，可例示包含下述步驟的方法：將聚醯亞胺樹脂組成物塗佈於基板上，並乾燥而於基板上形成聚醯亞胺樹脂膜的步驟；對該感光性樹脂膜進行曝光的步驟；將該聚醯亞胺樹脂膜之未曝光部藉由顯影液去除而進行顯影的步驟；及對顯影後之聚醯亞胺樹脂膜進行加熱處理而作成硬化物的步驟。

【0103】 將上述聚醯亞胺樹脂組成物塗佈於基板上，並乾燥而於基板上形成聚醯亞胺樹脂膜的步驟，可舉例如：將該聚醯亞胺樹脂組成物藉由旋塗機、噴塗機、網版塗佈機、刮塗機、模塗機、軋光塗佈機、液面彎曲式塗佈機、棒塗機、輥塗機、逗點輥塗佈機、凹版塗佈機、狹

縫模塗機等塗佈於基板上，依50°C以上且150°C以下之範圍進行乾燥1分鐘以上且數小時以下，形成聚醯亞胺樹脂膜的步驟，但並不限定於此。

【0104】 對該感光性之聚醯亞胺樹脂膜進行曝光的步驟，可舉例如：經由具有所需圖案之遮罩，依高壓水銀燈之365nm之i射線、405nm之h射線、432nm之g射線依50mJ以上、3,000mJ以下進行曝光的步驟，但並不限定於此。藉由上述步驟所曝光之該聚醯亞胺樹脂膜亦可進行曝光後烘烤。曝光後烘烤係由硬化性及與基板間之密黏性的觀點而言，較佳為50°C以上；由解析度之觀點而言，較佳為150°C以下。

【0105】 將該聚醯亞胺樹脂膜之未曝光部藉由顯影液去除而進行顯影的步驟，可舉例如：將顯影液噴塗至該聚醯亞胺樹脂膜面、於膜面盛積顯影液、浸漬於顯影液中、或浸漬並施加超音波等的步驟，但並不限定於此等。顯影時間或顯影步驟顯影液之溫度等的顯影條件，若為可去除曝光部而形成圖案的條件即可。

【0106】 作為顯影液，於藉由鹼顯影液進行顯影的情況，較佳為四甲基銨之水溶液、二乙醇胺、二乙胺乙醇、氫氧化鈉、氫氧化鉀、碳酸鈉、碳酸鉀、三乙基胺、二乙基胺、甲基胺、二甲基胺、乙酸二甲基胺基乙酯、二甲胺乙醇、甲基丙烯酸二甲胺基乙酯、環己基胺、乙二胺、六亞甲二胺等顯示鹼性的化合物之水溶液。於藉由有機溶媒進行顯影的情況，作為此時之顯影液，可單獨使用N-甲基-2-吡咯啉酮、N-乙醯基-2-吡咯啉酮、N,N-二甲基乙醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、二甲基亞砷、六甲基磷三醯胺等極性溶媒；或將甲醇、乙醇、異丙醇、二甲苯、水、甲基卡必醇、乙基卡必醇等組合的混合溶液。

【0107】 顯影後亦可藉由水進行沖洗處理。於此亦可將乙醇、異丙醇等醇類；乳酸乙酯、丙二醇單甲基醚乙酸酯等酯類等添加至水中進

行沖洗處理。視需要亦可於水中添加乙醇、異丙醇等醇類；乳酸乙酯、丙二醇單甲基醚乙酸酯等進行沖洗處理。

【0108】 對顯影後之聚醯亞胺樹脂膜進行加熱處理作成硬化物的步驟，可舉例如：依150°C以上且500°C以下之範圍進行加熱處理5分鐘以上且5小時以下而使其進行熱交聯反應，藉此作成硬化物的步驟，但並不限定於此。上述加熱處理可選擇：選擇溫度階段性進行升溫的方法；或選擇某溫度範圍連續性進行升溫的方法。作為前者，可舉例如：依130°C、200°C分別進行熱處理各30分鐘的方法，但並不限定於此。作為後者，可舉例如：由室溫至400°C歷時2小時直線性進行升溫的方法，但並不限定於此。

[實施例]

【0109】 以下列舉實施例說明本發明，但本發明並不限定於此等例。

【0110】

(1) 溶媒不溶部之有無

於試料10mg中加入 γ -丁內酯1g，一邊攪拌一邊於室溫放置5小時後確認有無不溶部。

【0111】

(2) 聚醯亞胺中之有機溶媒含量的測定

於試料5.00g中添加蒸餾水500mL，以97°C攪拌2小時後，使用孔徑0.45 μ m之過濾器進行過濾，回收濾液。使用TOC(總有機碳濃度)計(TOC-Vwp；島津製作所製)測定回收液中之總有機碳濃度，算出試料中之總有機碳濃度。

【0112】

(3)重量平均分子量測定

使用GPC(凝膠滲透層析)裝置(Waters 2690-996；日本Waters(股)製)，以四氫呋喃作為展開溶媒進行測定，依聚苯乙烯換算算出重量平均分子量(Mw)。

【0113】

(4)黃色度(YI)之測定

將聚醯亞胺之39% γ -丁內酯溶液使用旋塗機(MIKASA(股)製1H-360S)塗佈於玻璃基板上後，使用加熱板(大日本網屏(股)製SCW-636)依120°C、3分鐘進行預烤，製作膜厚10 μ m之薄膜。使用C光源之分光測色計(日立製作所(股)製U2910)，測定所得聚醯亞胺薄膜之黃色度。

【0114】

(5)樹脂組成物之細微圖案加工性之評價

將樹脂組成物使用旋塗機(MIKASA(股)製1H-360S)塗佈於銅基板上，使用加熱板(大日本網屏(股)製SCW-636)於100°C進行加熱乾燥3分鐘形成10 μ m之塗膜。將形成了該塗膜之銅基板使用對準器(Canon(股)製，PLA-501F)，經由具有L/S=30 μ m/30 μ m之圖案、20 μ m/20 μ m之圖案、15 μ m/15 μ m之圖案的光罩，以超高壓水銀燈作為光源依200mJ/cm²進行曝光。曝光量係測定365nm之照度而算出。其後以120°C加熱1分鐘，使用自動顯影機(瀧澤產業(股)製AD-1200)，以2.38質量%之氫氧化四甲基銨(TMAH)水溶液作為顯影液，依45秒2次漿式法進行顯影，以純水沖洗30秒。其後，使用FPD顯微鏡(Olympus(股)製MX61)觀察圖案加工部，調查無顯影殘渣等之異常的最小圖案尺寸，依以下基準，評價細微圖案加工性。最小圖案尺寸越小，判定為具有越良好之圖案加工性。

A：最小尺寸圖案為20 μ m以下

第33頁，共 57 頁(發明說明書)

B：最小尺寸圖案為 $30\mu\text{m}$

C：無法加工 $30\mu\text{m}$ 之圖案，或產生顯影殘渣。

【0115】

(6)保存穩定性之評價

調製樹脂組成物後，於經過12小時後使用E型黏度計(東機產業(股)製TVE-25)測定 25°C 下之黏度，將該值設為 V_1 。其後，將該樹脂組成物密封並於室溫(23°C)保存4周後測定黏度，將該值設為 V_2 。將黏度上升率(%)設為 $(V_2-V_1)/V_1 \times 100$ ，依以下基準評價保存穩定性。黏度上升率越小，判定為保存穩定性越優越。

A：黏度上升率未滿5%

B：黏度上升率為5%以上且未滿10%

C：黏度上升率為10%

【0116】

(7)原料純度之算出

試料之純度算出係使用高速液體層析儀進行。測定條件示於以下。

裝置：島津股份有限公司LC-10Avp系列

管柱：Mightysil RP-18 GP150-4.6($5\mu\text{m}$)

檢測器：光二極體陣列檢測器(UV=270nm)。

【0117】 尚且，純度係設為於成分分割時歸屬於試料中主成分之波峰面積相對於歸屬為來自試料之波峰的波峰面積之比例，依純度=主成分重量/(主成分重量+雜質重量)之形式算出。

<原料>

實施例1~17、比較例1~6中係將依上述(7)進行原料純度測定的下述原料用於聚醯亞胺合成。

4,4'-氧二酞酸酐 純度98質量%(以下稱為ODPA-1)

4,4'-氧二酞酸酐 純度95質量%(以下稱為ODPA-2)

4-(2,5-二側氧四氫呋喃-3-基)-1,2,3,4-四氫萘-1,2-二羧酸二酐 純度99質量%(以下稱為TDA-1)

雙(3,4-二羧基苯基)磺酸二酐 純度98質量%(以下稱為BCSA-1)

2,2-雙(3-胺基-4-羥基苯基)六氟丙烷 純度98質量%(以下稱為BAHF-1)

2,2-雙(3-胺基-4-羥基苯基)六氟丙烷 純度95質量%(以下稱為BAHF-2)

1,3-雙(3-胺基丙基)四甲基二矽氧烷 純度98質量%(以下稱為SiDA-1)

2-胺基苯甲酸 純度98質量%(以下稱為AA-1)

3-胺基酚 純度98質量%(以下稱為MAP-1)

3-胺基酚 純度94質量%(以下稱為MAP-2)

苯胺 純度98質量%(以下稱為A-1)

3-苯胺磺酸 純度99質量%(以下稱為AS-1)

3-胺基苯硫醇 純度99質量%(以下稱為AB-1)

以下表示實施例及比較例所使用化合物的名稱。

<溶劑>

GBL： γ -丁內酯

EL：乳酸乙酯

<光聚合起始劑>

OXE02：Irgacure OXE02(BASF Japan(股)製)

<自由基聚合性化合物>

DCP-A : Light Acrylate DCP-A(共榮社化學(股)製)

BP-6EM : Light Ester BP-6EM(共榮社化學(股)製)

MOI-BP : Karenz MOI-BP(昭和電工(股)製)

<交聯劑>

MW-100LM : NIKALAC MW-100LM(三和化學(股)製)

MX-270 : NIKALAC MX-270(三和化學(股)製)

<密著改良劑>

KBM403(信越化學工業(股)製)

<界面活性劑>

PF77 : POLYFLOW No.77(共榮社化學(股)製)。

【0118】

[實施例1]

於具備攪拌機之不鏽鋼製高壓釜中填裝4,4'-氧二酞酸酐(ODPA-2)31.02g(0.1莫耳)、2,2-雙(3-胺基-4-羥基苯基)六氟丙烷(BAHF-1)36.63g(0.1莫耳)、離子交換水255g。將反應容器於室溫/常壓下、氮氣下密封後，一邊以150rpm攪拌，一邊由室溫升溫至100℃。此階段之反應系統內之壓力係依錶壓計為0.1MPa。依100℃保持10小時後，放冷至室溫附近。將所得內容物使用孔徑1 μ m之濾紙進行過濾，回收固形份。將所得固形份依50℃進行真空乾燥12時間，得到聚醯亞胺(P1)。以紅外吸收光譜測定P1，結果於1,780 cm^{-1} 附近、1,377 cm^{-1} 附近檢測到以聚醯亞胺為起因之醯亞胺構造的吸收波峰。又，重量平均分子量為6,000。

【0119】 將所得P1置入加熱乾燥機中，設為減壓環境(133Pa)後升溫至180℃。於180℃保持12小時後，放冷至室溫附近得到聚醯亞胺(P1')。以紅外吸收光譜測定P1'，結果於1,780 cm^{-1} 附近、1,377 cm^{-1} 附近

第36頁，共 57 頁(發明說明書)

檢測到以聚醯亞胺為起因之醯亞胺構造的吸收波峰。依上述(1)、(2)、(3)、(4)之評價方法對所得P1'進行評價。

【0120】 又，於黃色燈下，將3.5g之P1'、0.5g之OXE02、0.5g之DCP-A、1.5g之BP-6EM、0.5g之MOI-BP、MW-100LM之50%EL溶液1.0g、0.5g之MX-270、0.25g之KBM403、PF77之5%EL溶液0.06g、2.1g之GBL、2.6g之EL混合，使用保留粒徑1 μ m之過濾器進行加壓過濾而調製樹脂組成物。依上述(5)、(6)之評價方法進行所調製之樹脂組成物的評價。

【0121】

[實施例2]

於具備攪拌機之不鏽鋼製高壓釜中填裝31.02g(0.1莫耳) ODP A-2、30.03g(0.082莫耳)BAHF-1、1,3-雙(3-胺丙基)四甲基二矽氧烷(SiDA-1)1.24g(0.005莫耳)、3-胺基酚(MAP-1)2.73g(0.025莫耳)、離子交換水255g。將反應容器於室溫/常壓下、氮氣下密封後，一邊以150rpm攪拌，一邊由室溫升溫至120 $^{\circ}$ C。此階段之反應系統內之壓力係依錶壓計為0.2MPa。依120 $^{\circ}$ C保持4小時後，放冷至室溫附近。使用孔徑1 μ m之濾紙進行內容物過濾，回收固形份。將所得固形份依50 $^{\circ}$ C進行真空乾燥12時間，得到聚醯亞胺(P2)。以紅外吸收光譜測定P2，結果於1,780 cm^{-1} 附近、1,377 cm^{-1} 附近檢測到以聚醯亞胺為起因之醯亞胺構造的吸收波峰。又，重量平均分子量為7,200。

【0122】 進而，將所得P2置入加熱乾燥機中，於氮氣流下升溫至220 $^{\circ}$ C。於220 $^{\circ}$ C保持10小時後，放冷至室溫附近得到聚醯亞胺(P2')。以紅外吸收光譜測定P2'，結果於1,780 cm^{-1} 附近、1,377 cm^{-1} 附近檢測到

以聚醯亞胺為起因之醯亞胺構造的吸收波峰。依上述(1)、(2)、(3)、(4)之評價方法對所得P2'進行評價。

【0123】 又，除了使用P2'取代P1'之外，其餘與實施例1記載之方法同樣地調製樹脂組成物。依上述(5)、(6)之評價方法進行所調製之樹脂組成物的評價。

【0124】

[實施例3]

於具備攪拌機之不鏽鋼製高壓釜中填裝31.02g(0.1莫耳) ODPA-2、32.96g(0.09莫耳)BAHF-1、對胺基苯甲酸(AA-1)1.51g(0.01莫耳)、離子交換水255g。將反應容器於室溫/常壓下、氮氣下密封後，一邊以150rpm攪拌，一邊由室溫升溫至160℃。此階段之反應系統內之壓力係依錶壓計為0.6MPa。依160℃保持4小時後，放冷至室溫附近。使用孔徑1μm之濾紙進行內容物過濾，回收固形份。將所得固形份依50℃進行真空乾燥12時間，得到聚醯亞胺(P3)。以紅外吸收光譜測定P3，結果於1,780cm⁻¹附近、1,377cm⁻¹附近檢測到以聚醯亞胺為起因之醯亞胺構造的吸收波峰。又，重量平均分子量為10,300。

【0125】 進而，將所得P3置入加熱乾燥機中，設為減壓環境(133Pa)後升溫至120℃。於120℃保持24小時後，放冷至室溫附近得到聚醯亞胺(P3')。以紅外吸收光譜測定P3'，結果於1,780cm⁻¹附近、1,377cm⁻¹附近檢測到以聚醯亞胺為起因之醯亞胺構造的吸收波峰。依上述(1)、(2)、(3)、(4)之評價方法對所得P3'進行評價。

【0126】 又，除了使用P3'取代P1'之外，其餘與實施例1記載之方法同樣地調製樹脂組成物。依上述(5)、(6)之評價方法進行所調製之樹脂組成物的評價。

【0127】**[實施例4]**

於具備攪拌機之不鏽鋼製高壓釜中填裝雙(3,4-二羧基苯基)磺酸二酐(BCSA-1)35.83g(0.1莫耳)、30.03g(0.085莫耳)BAHF-1、苯胺(A-1)2.33g(0.025莫耳)、離子交換水255g。將反應容器於室溫/常壓下、經氮氣置換後，一邊以150rpm攪拌，一邊由室溫升溫至180°C。此階段之反應系統內之壓力係依錶壓計為1.0MPa。依180°C保持4小時後，放冷至室溫附近。使用孔徑1 μ m之濾紙進行內容物過濾，回收固形份。將所得固形份依50°C進行真空乾燥12時間，得到聚醯亞胺(P4)。以紅外吸收光譜測定P4，結果於1,780 cm^{-1} 附近、1,377 cm^{-1} 附近檢測到以聚醯亞胺為起因之醯亞胺構造的吸收波峰。又，重量平均分子量為13,400。

進而，將所得P4置入加熱乾燥機中，設為減壓環境(133Pa)後升溫至240°C。於240°C保持5小時後，放冷至室溫附近得到聚醯亞胺(P4')。以紅外吸收光譜測定P4'，結果於1,780 cm^{-1} 附近、1,377 cm^{-1} 附近檢測到以聚醯亞胺為起因之醯亞胺構造的吸收波峰。依上述(1)、(2)、(3)、(4)之評價方法對所得P4'進行評價。

【0128】 又，除了使用P4'取代P1'之外，其餘與實施例1記載之方法同樣地調製樹脂組成物。依上述(5)、(6)之評價方法進行所調製之樹脂組成物的評價。

【0129】**[實施例5]**

於具備攪拌機之不鏽鋼製高壓釜中填裝4-(2,5-二側氧四氫呋喃-3-基)-1,2,3,4-四氫萘-1,2-二羧酸二酐(TDA-1)30.03g(0.1莫耳)、32.96g(0.09莫耳)BAHF-1、2.18(0.02莫耳)之MAP-1、離子交換水

255g。將反應容器於室溫/常壓下、氮氣下密封後，一邊以150rpm攪拌，一邊由室溫升溫至150°C。此階段之反應系統內之壓力係依錶壓計為0.5MPa。依150°C保持4小時後，放冷至室溫附近。使用孔徑1 μ m之濾紙進行內容物過濾，回收固形份。將所得固形份以50°C進行真空乾燥12時間，得到聚醯亞胺(P5)。以紅外吸收光譜測定P5，結果於1,780 cm^{-1} 附近、1,377 cm^{-1} 附近檢測到以聚醯亞胺為起因之醯亞胺構造的吸收波峰。又，重量平均分子量為11,000。

進而，將所得P5置入加熱乾燥機中，於氮氣流下升溫至160°C。於160°C保持12小時後，放冷至室溫附近得到聚醯亞胺(P5')。以紅外吸收光譜測定P5'，結果於1,780 cm^{-1} 附近、1,377 cm^{-1} 附近檢測到以聚醯亞胺為起因之醯亞胺構造的吸收波峰。依上述(1)、(2)、(3)、(4)之評價方法對所得P5'進行評價。

【0130】 又，除了使用P5'取代P1'之外，其餘與實施例1記載之方法同樣地調製樹脂組成物。依上述(5)、(6)之評價方法進行所調製之樹脂組成物的評價。

【0131】

[實施例6]

於具備攪拌機之不鏽鋼製高壓釜中填裝31.02g(0.1莫耳)ODPA-2、33.43g(0.1莫耳)BAHF-1、離子交換水255g。將反應容器於室溫/常壓下、氮氣下密封後，一邊以150rpm攪拌，一邊由室溫升溫至120°C。此階段之反應系統內之壓力係依錶壓計為0.2MPa。依120°C保持4小時後，放冷至室溫附近。使用孔徑1 μ m之濾紙進行內容物過濾，回收固形份。將所得固形份依50°C進行真空乾燥12時間，得到聚醯亞胺(P6)。以紅外吸收

光譜測定P6，結果於 $1,780\text{cm}^{-1}$ 附近、 $1,377\text{cm}^{-1}$ 附近檢測到以聚醯亞胺為起因之醯亞胺構造的吸收波峰。又，重量平均分子量為12,000。

【0132】 進而，將所得P6置入加熱乾燥機中，於氮氣流下升溫至 180°C 。於 180°C 保持12小時後，放冷至室溫附近得到聚醯亞胺(P6')。以紅外吸收光譜測定P6'，結果於 $1,780\text{cm}^{-1}$ 附近、 $1,377\text{cm}^{-1}$ 附近檢測到以聚醯亞胺為起因之醯亞胺構造的吸收波峰。依上述(1)、(2)、(3)、(4)之評價方法對所得P6'進行評價。

【0133】 又，除了使用P6'取代P1'之外，其餘與實施例1記載之方法同樣地調製樹脂組成物。依上述(5)、(6)之評價方法進行所調製之樹脂組成物的評價。

【0134】

[實施例7]

於具備攪拌機之不鏽鋼製高壓釜中填裝31.02g(0.1莫耳) ODP A-2、28.41g(0.085莫耳)BAHF-1、2.33g(0.025莫耳)A-1、離子交換水255g。將反應容器於室溫/常壓下、氮氣下密封後，一邊以150rpm攪拌，一邊由室溫升溫至 160°C 。此階段之反應系統內之壓力係依錶壓計為0.6MPa。依 160°C 保持4小時後，放冷至室溫附近。使用孔徑 $1\mu\text{m}$ 之濾紙進行內容物過濾，回收固形份。將所得固形份依 50°C 進行真空乾燥12時間，得到聚醯亞胺(P7)。以紅外吸收光譜測定P7，結果於 $1,780\text{cm}^{-1}$ 附近、 $1,377\text{cm}^{-1}$ 附近檢測到以聚醯亞胺為起因之醯亞胺構造的吸收波峰。又，重量平均分子量為11,500。

【0135】 進而，將所得P7置入加熱乾燥機中，於氮氣流下升溫至 180°C 。於 180°C 保持24小時後，放冷至室溫附近得到聚醯亞胺(P7')。以紅外吸收光譜測定P7'，結果於 $1,780\text{cm}^{-1}$ 附近、 $1,377\text{cm}^{-1}$ 附近檢測到

以聚醯亞胺為起因之醯亞胺構造的吸收波峰。依上述(1)、(2)、(3)、(4)之評價方法對所得P7'進行評價。

【0136】 又，除了使用P7'取代P1'之外，其餘與實施例1記載之方法同樣地調製樹脂組成物。依上述(5)、(6)之評價方法進行所調製之樹脂組成物的評價。

【0137】

[實施例8]

於具備攪拌機之不鏽鋼製高壓釜中填裝31.02g(0.1莫耳) ODP A-2、28.41g(0.085莫耳)BAHF-1、2.73g(0.025莫耳)MAP-1、離子交換水255g。將反應容器於室溫/常壓下、氮氣下密封後，一邊以150rpm攪拌，一邊由室溫升溫至160℃。此階段之反應系統內之壓力係依錶壓計為0.6MPa。依160℃保持4小時後，放冷至室溫附近。使用孔徑1μm之濾紙進行內容物過濾，回收固形份。將所得固形份依50℃進行真空乾燥12時間，得到聚醯亞胺(P8)。以紅外吸收光譜測定P8，結果於1,780cm⁻¹附近、1,377cm⁻¹附近檢測到以聚醯亞胺為起因之醯亞胺構造的吸收波峰。又，重量平均分子量為10,800。

【0138】 進而，將所得P8置入加熱乾燥機中，於氮氣流下升溫至180℃。於180℃保持24小時後，放冷至室溫附近得到聚醯亞胺(P8')。以紅外吸收光譜測定P8'，結果於1,780cm⁻¹附近、1,377cm⁻¹附近檢測到以聚醯亞胺為起因之醯亞胺構造的吸收波峰。依上述(1)、(2)、(3)、(4)之評價方法對所得P8'進行評價。

【0139】 又，除了使用P8'取代P1'之外，其餘與實施例1記載之方法同樣地調製樹脂組成物。依上述(5)、(6)之評價方法進行所調製之樹脂組成物的評價。

【0140】

[實施例9]

於具備攪拌機之不鏽鋼製高壓釜中填裝31.02g(0.1莫耳) ODP A-2、28.41g(0.085莫耳)BAHF-1、3-苯基磺酸(AS-1)4.33g(0.025莫耳)、離子交換水255g。將反應容器於室溫/常壓下、氮氣下密封後，一邊以150rpm攪拌，一邊由室溫升溫至160℃。此階段之反應系統內之壓力係依錶壓計為0.6MPa。依160℃保持4小時後，放冷至室溫附近。使用孔徑1 μ m之濾紙進行內容物過濾，回收固形份。將所得固形份依50℃進行真空乾燥12時間，得到聚醯亞胺(P9)。以紅外吸收光譜測定P9，結果於1,780 cm^{-1} 附近、1,377 cm^{-1} 附近檢測到以聚醯亞胺為起因之醯亞胺構造的吸收波峰。又，重量平均分子量為9,500。

【0141】 進而，將所得P9置入加熱乾燥機中，於氮氣流下升溫至180℃。於180℃保持24小時後，放冷至室溫附近得到聚醯亞胺(P9')。以紅外吸收光譜測定P9'，結果於1,780 cm^{-1} 附近、1,377 cm^{-1} 附近檢測到以聚醯亞胺為起因之醯亞胺構造的吸收波峰。依上述(1)、(2)、(3)、(4)之評價方法對所得P9'進行評價。

【0142】 又，除了使用P9'取代P1'之外，其餘與實施例1記載之方法同樣地調製樹脂組成物。依上述(5)、(6)之評價方法進行所調製之樹脂組成物的評價。

【0143】

[實施例10]

於具備攪拌機之不鏽鋼製高壓釜中填裝31.02g(0.1莫耳) ODP A-2、28.41g(0.085莫耳)BAHF-1、3-胺基苯硫醇(AB-1)3.13g(0.025莫耳)、離子交換水255g。將反應容器於室溫/常壓下、氮氣下密封後，一邊以

150rpm攪拌，一邊由室溫升溫至160°C。此階段之反應系統內之壓力係依錶壓計為0.6MPa。依160°C保持4小時後，放冷至室溫附近。使用孔徑1 μ m之濾紙進行內容物過濾，回收固形份。將所得固形份依50°C進行真空乾燥12時間，得到聚醯亞胺(P10)。以紅外吸收光譜測定P10，結果於1,780 cm^{-1} 附近、1,377 cm^{-1} 附近檢測到以聚醯亞胺為起因之醯亞胺構造的吸收波峰。又，重量平均分子量為10,800。

【0144】 進而，將所得P10置入加熱乾燥機中，於氮氣流下升溫至180°C。於180°C保持10小時後，放冷至室溫附近得到聚醯亞胺(P10')。以紅外吸收光譜測定P10'，結果於1,780 cm^{-1} 附近、1,377 cm^{-1} 附近檢測到以聚醯亞胺為起因之醯亞胺構造的吸收波峰。依上述(1)、(2)、(3)、(4)之評價方法對所得P10'進行評價。

【0145】 又，除了使用P10'取代P1'之外，其餘與實施例1記載之方法同樣地調製樹脂組成物。依上述(5)、(6)之評價方法進行所調製之樹脂組成物的評價。

【0146】

[實施例11]

於具備攪拌機之不鏽鋼製高壓釜中填裝31.02g(0.1莫耳) ODP A-2、30.03g(0.082莫耳)BAHF-1、1.24g(0.005莫耳)SiDA-1、2.73g(0.025莫耳)MAP-1、離子交換水204g、甲醇51g。將反應容器於室溫/常壓下、氮氣下密封後，一邊以150rpm攪拌，一邊由室溫升溫至120°C。此階段之反應系統內之壓力係依錶壓計為0.3MPa。依120°C保持4小時後，放冷至室溫附近。使用孔徑1 μ m之濾紙進行內容物過濾，回收固形份。將所得固形份依50°C進行真空乾燥12時間，得到聚醯亞胺(P11)。以紅外吸收光

譜測定P11，結果於 $1,780\text{cm}^{-1}$ 附近、 $1,377\text{cm}^{-1}$ 附近檢測到以聚醯亞胺為起因之醯亞胺構造的吸收波峰。又，重量平均分子量為7,000。

【0147】 進而，將所得P11置入加熱乾燥機中，設為減壓環境(133Pa)後升溫至 180°C 。於 180°C 保持12小時後，放冷至室溫附近得到聚醯亞胺(P11')。以紅外吸收光譜測定P11'，結果於 $1,780\text{cm}^{-1}$ 附近、 $1,377\text{cm}^{-1}$ 附近檢測到以聚醯亞胺為起因之醯亞胺構造的吸收波峰。依上述(1)、(2)、(3)、(4)之評價方法對所得P11'進行評價。

【0148】 又，除了使用P11'取代P1'之外，其餘與實施例1記載之方法同樣地調製樹脂組成物。依上述(5)、(6)之評價方法進行所調製之樹脂組成物的評價。

【0149】

[實施例12]

於具備攪拌機之不鏽鋼製高壓釜中填裝31.02g(0.1莫耳) ODP A-2、36.63g(0.1莫耳)BAHF-1、離子交換水255g。將反應容器於室溫/常壓下、氮氣下密封後，一邊以150rpm攪拌，一邊由室溫升溫至 80°C 。此階段之反應系統內之壓力係依錶壓計為0.0MPa。依 80°C 保持10小時後，放冷至室溫附近。使用孔徑 $1\mu\text{m}$ 之濾紙進行內容物過濾，回收固形份。將所得固形份依 50°C 進行真空乾燥12時間，得到聚醯亞胺(P12)。以紅外吸收光譜測定P12，結果於 $1,780\text{cm}^{-1}$ 附近、 $1,377\text{cm}^{-1}$ 附近檢測到以聚醯亞胺為起因之醯亞胺構造的吸收波峰。又，重量平均分子量為4,000。

【0150】 進而，將所得P12置入加熱乾燥機中，設為減壓環境(133Pa)後升溫至 180°C 。於 180°C 保持12小時後，放冷至室溫附近得到聚醯亞胺(P12')。以紅外吸收光譜測定P12'，結果於 $1,780\text{cm}^{-1}$ 附近、

1,377 cm^{-1} 附近檢測到以聚醯亞胺為起因之醯亞胺構造的吸收波峰。依上述(1)、(2)、(3)、(4)之評價方法對所得P12'進行評價。

【0151】 又，除了使用P12'取代P1'之外，其餘與實施例1記載之方法同樣地調製樹脂組成物。依上述(5)、(6)之評價方法進行所調製之樹脂組成物的評價。

【0152】

[實施例13]

於具備攪拌機之不鏽鋼製高壓釜中填裝31.02g(0.1莫耳) ODPA-2、30.03g(0.082莫耳)BAHF-1、1.24g(0.005莫耳)SiDA-1、2.73g(0.025莫耳)MAP-1、離子交換水255g。將反應容器於室溫/常壓下、氮氣下密封後，一邊以150rpm攪拌，一邊由室溫升溫至100 $^{\circ}\text{C}$ 。此階段之反應系統內之壓力係依錶壓計為0.0MPa。依100 $^{\circ}\text{C}$ 保持5小時後，放冷至室溫附近。使用孔徑1 μm 之濾紙進行內容物過濾，回收固形份。將所得固形份依50 $^{\circ}\text{C}$ 進行真空乾燥12時間，得到聚醯亞胺(P13)。以紅外吸收光譜測定P13，結果於1,780 cm^{-1} 附近、1,377 cm^{-1} 附近檢測到以聚醯亞胺為起因之醯亞胺構造的吸收波峰。又，重量平均分子量為5,7000。

【0153】 進而，將含有剩餘反應物之反應容器於室溫/常壓下、氮氣下密封後，一邊以150rpm攪拌，再度由室溫升溫至200 $^{\circ}\text{C}$ 。此階段之反應系統內之壓力係依錶壓計為1.5MPa。依200 $^{\circ}\text{C}$ 保持2小時後，放冷至室溫附近得到聚醯亞胺(P13')。以紅外吸收光譜測定P13'，結果於1,780 cm^{-1} 附近、1,377 cm^{-1} 附近檢測到以聚醯亞胺為起因之醯亞胺構造的吸收波峰。又，重量平均分子量為12,000。依上述(1)、(2)、(3)、(4)之評價方法對所得P13'進行評價。

【0154】 又，除了使用P13'取代P1'之外，其餘與實施例1記載之方法同樣地調製樹脂組成物。依上述(5)、(6)之評價方法進行所調製之樹脂組成物的評價。

【0155】

[比較例1]

於具備攪拌機、回流管之1L分離燒全中填裝31.02g(0.1莫耳)ODPA-2、30.03g(0.082莫耳)BAHF-1、1.24g(0.005莫耳)SiDA-1、2.73g(0.025莫耳)MAP-1、離子交換水255g。將反應容器內進行氮氣置換後，於常壓下一邊以150rpm攪拌，一邊由室溫升溫至30℃。依30℃保持8小時後，使用孔徑1 μ m之濾紙進行內容物過濾，回收固形份。將所得固形份依50℃進行真空乾燥12時間，得到聚醯亞胺(P14)。以紅外吸收光譜測定P14，結果於2,500~3,500 cm^{-1} 附近檢測到可認為來自由四羧酸與胺所構成之鹽的寬波峰。又，重量平均分子量為400。

【0156】 進而，將所得P14置入加熱乾燥機中，於氮氣流下升溫至220℃。於220℃保持24小時後，放冷至室溫附近得到聚醯亞胺(P14')。以紅外吸收光譜測定P14'，結果於1,780 cm^{-1} 附近、1,377 cm^{-1} 附近檢測到以聚醯亞胺為起因之醯亞胺構造的吸收波峰。依上述(1)、(2)、(3)、(4)之評價方法對所得P14'進行評價。

【0157】 又，於調製樹脂組成物時，由於發生不溶部故無法實施(5)、(6)之評價。

【0158】

[比較例2]

於具備攪拌機之不鏽鋼製高壓釜中填裝31.02g(0.1莫耳)ODPA-2、31.13g(0.085莫耳)BAHF-1、1.24g(0.005莫耳)SiDA-1、2.18g(0.02莫

耳)MAP-1、離子交換水255g。將反應容器於室溫/常壓下、氮氣下密封後，一邊以150rpm攪拌，一邊由室溫升溫至260°C。此階段之反應系統內之壓力係依錶壓計為2.0MPa。依260°C保持4小時後，放冷至室溫附近。使用孔徑1 μ m之濾紙進行內容物過濾，回收固形份。將所得固形份依50°C進行真空乾燥12時間，得到聚醯亞胺(P15)。以紅外吸收光譜測定P15，結果於1,780 cm^{-1} 附近、1,377 cm^{-1} 附近檢測到以聚醯亞胺為起因之醯亞胺構造的吸收波峰。又，重量平均分子量為23,500。

【0159】 進而，將所得P15置入加熱乾燥機中，設為減壓環境(133Pa)後升溫至180°C。於180°C保持12小時後，放冷至室溫附近得到聚醯亞胺(P15')。以紅外吸收光譜測定P15'，結果於1,780 cm^{-1} 附近、1,377 cm^{-1} 附近檢測到以聚醯亞胺為起因之醯亞胺構造的吸收波峰。依上述(1)、(2)、(3)、(4)之評價方法對所得P15'進行評價。

【0160】 又，除了使用P15'取代P1'之外，其餘與實施例1記載之方法同樣地調製樹脂組成物。依上述(5)、(6)之評價方法進行所調製之樹脂組成物的評價。

【0161】

[比較例3]

於乾燥氮氣流下，於N-甲基-2-吡咯啉酮100g使30.03g(0.082莫耳)BAHF-1、1.24g(0.05莫耳)SiDA-1、2.73g(0.025莫耳)MAP-1。於其中將31.02g(0.1莫耳)ODPA-2與N-甲基-2-吡咯啉酮30g一起添加後，依20°C反應1小時，接著依50°C反應4小時。其後，依180°C攪拌5小時。攪拌結束後，將反應溶液投入至離子交換水3L中，使用孔徑1 μ m之濾紙進行沉澱物過濾並回收。將所回收之沉澱物以水洗淨3次後，依50°C進行真空乾燥12時間，得到聚醯亞胺(P16)。以紅外吸收光譜測定P16，結果於

第48頁，共 57 頁(發明說明書)

1,780 cm^{-1} 附近、1,377 cm^{-1} 附近檢測到以聚醯亞胺為起因之醯亞胺構造的吸收波峰。又，重量平均分子量為13,100。

【0162】 進而，將所得P16置入加熱乾燥機中，於氮氣流下升溫至180 $^{\circ}\text{C}$ 。於180 $^{\circ}\text{C}$ 保持12小時後，放冷至室溫附近得到聚醯亞胺(P16')。以紅外吸收光譜測定P16'，結果於1,780 cm^{-1} 附近、1,377 cm^{-1} 附近檢測到以聚醯亞胺為起因之醯亞胺構造的吸收波峰。依上述(1)、(2)、(3)、(4)之評價方法對所得P16'進行評價。

【0163】 又，除了使用P16'取代P1'之外，其餘與實施例1記載之方法同樣地調製樹脂組成物。依上述(5)、(6)之評價方法進行所調製之樹脂組成物的評價。

【0164】

[比較例4]

於具備攪拌機之不鏽鋼製高壓釜中填裝31.02g(0.1莫耳) ODP A-2、36.63g(0.1莫耳)BAHF-1、N-甲基-2-吡咯啉酮128g、離子交換水127g。將反應容器於室溫/常壓下、氮氣下密封後，一邊以150rpm攪拌，一邊由室溫升溫至180 $^{\circ}\text{C}$ 。此階段之反應系統內之壓力係依錶壓計為0.5MPa。依180 $^{\circ}\text{C}$ 保持4小時後，放冷至室溫附近。使用孔徑1 μm 之濾紙進行內容物過濾，回收固形份。將所得固形份依50 $^{\circ}\text{C}$ 進行真空乾燥12時間，得到生成物(P17)。以紅外吸收光譜測定P17，結果於1,780 cm^{-1} 附近、1,377 cm^{-1} 附近檢測到以聚醯亞胺為起因之醯亞胺構造的吸收波峰。又，重量平均分子量為1,000。

【0165】 進而，將所得P17置入加熱乾燥機中，於氮氣流下升溫至220 $^{\circ}\text{C}$ 。於220 $^{\circ}\text{C}$ 保持24小時後，放冷至室溫附近得到聚醯亞胺(P17')。以紅外吸收光譜測定P17'，結果於1,780 cm^{-1} 附近、1,377 cm^{-1} 附近檢測

到以聚醯亞胺為起因之醯亞胺構造的吸收波峰。依上述(1)、(2)、(3)、(4)之評價方法對所得P17'進行評價。

【0166】 又，於調製樹脂組成物時，由於發生了不溶部故無法實施(5)、(6)之評價。

【0167】 將實施例1~13及比較例1~4之評價結果示於表1。

【0168】 [表1]

	單胺(C)	單胺(C) 之官能基	步驟(1)			步驟(2)		溶媒不溶 部之有無	重量平均 分子量	有機溶媒 含量 (質量%)	黃色度 (YI)	圖案 加工性	保存 穩定性
			反應溶媒	反應溫度 (°C)	重量平均 分子量	反應溫度 (°C)	時間 (Hr)						
實施例1	無	-	離子交換水	100	6,000	180	12	無	10,800	0	1.3	B	C
實施例2	MAP-1	羥基	離子交換水	120	7,200	220	10	無	13,000	0	1.2	A	A
實施例3	AA-1	羧基	離子交換水	160	10,300	120	24	無	16,000	0	1.2	A	A
實施例4	A-1	無	離子交換水	180	13,400	240	5	無	23,000	0	1.3	A	A
實施例5	MAP-1	羥基	離子交換水	150	11,000	160	12	無	18,200	0	1.1	A	A
實施例6	無	-	離子交換水	120	12,000	180	12	無	22,500	0	1.0	C	C
實施例7	A-1	無	離子交換水	160	11,500	180	24	無	22,900	0	1.2	C	B
實施例8	MAP-1	羥基	離子交換水	160	10,800	180	24	無	22,200	0	1.2	B	A
實施例9	AS-1	磺酸基	離子交換水	160	9,500	180	24	無	20,100	0	1.4	B	A
實施例10	AB-1	硫醇基	離子交換水	160	10,800	180	24	無	21,800	0	1.5	B	A
實施例11	MAP-1	羥基	離子交換水80質量% 甲醇20質量%	120	7,000	180	12	無	13,000	0	1.2	A	A
實施例12	無	-	離子交換水	80	4,000	180	12	無	8,500	0	1.0	B	C
實施例13	MAP-1	羥基	離子交換水	100	-	200	2	無	12,000	0	1.9	A	A
比較例1	MAP-1	羥基	離子交換水	30	400(鹽)	220	24	有	無法測定	0	無法測定	無法測定	無法測定
比較例2	MAP-1	羥基	離子交換水	260	23,500	180	12	無	23,600	0	6.4	A	A
比較例3	MAP-1	羥基	NMP	180	13,100	180	12	無	15,500	1.3	1.0	A	A
比較例4	無	-	離子交換水50質量% NMP50質量%	180	1,000	220	24	有	無法測定	2.1	無法測定	無法測定	無法測定

註)MAP-1：3-胺基酚；AA-1：胺基苯甲酸；A-1：苯胺；AS-1：3-苯胺磺酸；AB-1：3-胺基苯硫醇

【0169】

[實施例14]

於具備攪拌機之不鏽鋼製高壓釜中填裝ODPA-1(31.02g、0.1莫耳)、BAHF-1(36.63g、0.1莫耳)、離子交換水255g。將反應容器於室溫/常壓下、氮氣下密封後，一邊以150rpm攪拌，一邊歷時約1.5小時由室溫升溫至195℃。此階段之反應系統內之壓力係依錶壓計為1.5MPa。依195℃保持4小時後，放冷至室溫附近。使用孔徑1 μ m之濾紙進行內容物過濾，回收固形份。將所得固形份依80℃進行真空乾燥12時間，得到聚醯亞胺(P18)。以紅外吸收光譜測定P18，結果於1,780 cm^{-1} 附近、1,377 cm^{-1} 附近檢測到以聚醯亞胺為起因之醯亞胺構造的吸收波峰。又，重量平均分子量為27,500。依上述(1)、(2)、(3)、(4)之評價方法對所得P18進行評價。

【0170】

[實施例15]

於具備攪拌機之不鏽鋼製高壓釜中填裝ODPA-1(31.02g、0.1莫耳)、BAHF-1(30.03g、0.082莫耳)、SiDA-1(1.24g、0.005莫耳)、MAP-1(2.73g、0.025莫耳)、離子交換水255g。將反應容器於室溫/常壓下、氮氣下密封後，一邊以150rpm攪拌，一邊歷時約1.5小時由室溫升溫至210℃。此階段之反應系統內之壓力係依錶壓計為2.0MPa。依210℃保持4小時後，放冷至室溫附近。使用孔徑1 μ m之濾紙進行內容物過濾，回收固形份。將所得固形份依80℃進行真空乾燥12時間，得到聚醯亞胺(P19)。以紅外吸收光譜測定P19，結果於1,780 cm^{-1} 附近、1,377 cm^{-1} 附近檢測到以聚醯亞胺為起因之醯亞胺構造的吸收波峰。又，重量平均分子量為29,300。依上述(1)、(2)、(3)、(4)之評價方法對所得P19進行評價。

【0171】

[實施例16]

於具備攪拌機之不鏽鋼製高壓釜中填裝BCSA-1(35.83g、0.1莫耳)、BAHF-1(30.03g、0.085莫耳)、SiDA-1(1.24g、0.005莫耳)、苯胺(純度98重量%)(2.33g、0.02莫耳)、離子交換水255g。將反應容器於室溫/常壓下、氮氣下密封後，一邊以150rpm攪拌，一邊歷時約1.5小時由室溫升溫至230℃。此階段之反應系統內之壓力係依錶壓計為2.8MPa。依230℃保持12小時後，放冷至室溫附近。使用孔徑1 μm 之濾紙進行內容物過濾，回收固形份。將所得固形份以80℃進行真空乾燥12時間，得到聚醯亞胺(P20)。以紅外吸收光譜測定P20，結果於1,780 cm^{-1} 附近、1,377 cm^{-1} 附近檢測到以聚醯亞胺為起因之醯亞胺構造的吸收波峰。又，重量平均分子量為32,400。依上述(1)、(2)、(3)、(4)之評價方法對所得P20進行評價。

【0172】

[實施例17]

於具備攪拌機之不鏽鋼製高壓釜中填裝TDA-1(30.03g、0.1莫耳)、BAHF-1(32.96g、0.09莫耳)、MAP-1(2.18g、0.02莫耳)、離子交換水255g。將反應容器於室溫/常壓下、氮氣下密封後，一邊以150rpm攪拌，一邊歷時約1.5小時由室溫升溫至190℃。此階段之反應系統內之壓力係依錶壓計為1.2MPa。依190℃保持4小時後，放冷至室溫附近。使用孔徑1 μm 之濾紙進行內容物過濾，回收固形份。將所得固形份依80℃進行真空乾燥12時間，得到聚醯亞胺(P21)。以紅外吸收光譜測定P21，結果於1,780 cm^{-1} 附近、1,377 cm^{-1} 附近檢測到以聚醯亞胺為起因之醯亞胺構造

的吸收波峰。又，重量平均分子量為24,400。依上述(1)、(2)、(3)、(4)之評價方法對所得P21進行評價。

【0173】

[比較例5]

於乾燥氮氣流下，使BAHF-1(30.03g、0.082莫耳)、SiDA-1(1.24g、0.005莫耳)、MAP-1(2.73g、0.025莫耳)溶解於N-甲基-2-吡咯啉酮100g。於其中將ODPA-1(31.02g、0.1莫耳)與N-甲基-2-吡咯啉酮30g一起添加，依20°C反應1小時，接著依50°C反應4小時。其後，依180°C攪拌5小時。攪拌結束後，將反應溶液投入至離子交換水3L中，使用孔徑1 μm 之濾紙進行沉澱物過濾並回收。將回收之沉澱物以水洗淨3次後，依80°C進行真空乾燥12時間，得到聚醯亞胺(P22)。以紅外吸收光譜測定P22，結果於1,780 cm^{-1} 附近、1,377 cm^{-1} 附近檢測到以聚醯亞胺為起因之醯亞胺構造的吸收波峰。又，重量平均分子量為28,800。依上述(1)、(2)、(3)、(4)之評價方法對所得P22進行評價。

【0174】

[比較例6]

於具備攪拌機之不鏽鋼製高壓釜中填裝ODPA-2(31.02g、0.1莫耳)、BAHF-2(31.13g、0.085莫耳)、SiDA-1(1.24g、0.005莫耳)、MAP-2(2.18g、0.02莫耳)、離子交換水255g。將反應容器於室溫/常壓下、氮氣下密封後，一邊以150rpm攪拌，一邊歷時約1.5小時由室溫升溫至210°C。此階段之反應系統內之壓力係依錶壓計為2.8MPa。依230°C保持4小時後，放冷至室溫附近。使用孔徑1 μm 之濾紙進行內容物過濾，回收固形份。將所得固形份依80°C進行真空乾燥12時間，得到聚醯亞胺(P23)。以紅外吸收光譜測定P23，結果於1,780 cm^{-1} 附近、1,377 cm^{-1} 附近檢測到

以聚醯亞胺為起因之醯亞胺構造的吸收波峰。又，重量平均分子量為29,300。依上述(1)、(2)、(3)、(4)之評價方法對所得P23進行評價。

【0175】 將實施例14~17、比較例5、6之評價結果示於表2。

【0176】 [表2]

	原料1 酸二酐	原料2 二胺	原料3 二胺	原料4 單胺	反應溶媒	反應溫度 (°C)	重量平均 分子量	有機溶媒含量 (質量%)	黃色度 (YI)
實施例14	ODPA-1	BAHF-1	—	—	離子交換水	195	27,500	0.0	1.5
實施例15	ODPA-1	BAHF-1	SiDA-1	MAP-1	離子交換水	210	29,300	0.0	2.5
實施例16	BSCA-1	BAHF-1	SiDA-1	苯胺	離子交換水	230	32,400	0.0	2.8
實施例17	TDA-1	BAHF-1	—	MAP-1	離子交換水	190	24,400	0.0	1.6
比較例5	ODPA-1	BAHF-1	SiDA-1	MAP-1	NMP	180	28,800	1.3	1.2
比較例6	ODPA-2	BAHF-2	SiDA-1	MAP-2	離子交換水	210	29,300	0.0	5.8

註) ODPA-1：純度98質量%之4,4'-氧二酐酸酐；BCSA-1：純度98質量%之雙(3,4-二羧基苯基)磺酸二酐；TDA-1：純度99質量%之4-(2,5-二側氧四氫呋喃-3-基)-1,2,3,4-四氫萘-1,2-二羧酸二酐；ODPA-2：純度95質量%之4,4'-氧二酐酸酐；BAHF-1：純度98質量%之2,2-雙(3-胺基-4-羥基苯基)六氟丙烷；BAHF-2：純度95質量%之2,2-雙(3-胺基-4-羥基苯基)六氟丙烷；SiDA-1：純度98質量%之1,3-雙(3-胺丙基)四甲基二矽氧烷；MAP-1：純度98質量%之3-胺基酚；MAP-2：純度94質量%之3-胺基酚；NMP：N-甲基-2-吡咯啉酮。

(產業上之可利用性)

【0177】 將本發明所得之含有聚醯亞胺之聚醯亞胺樹脂組成物硬化而成的硬化物，可適合使用作為構成電子零件的絕緣膜、保護膜。進而，由於實質上不含對健康或環境有疑慮的溶劑，故相當有助於提供可持續之工業製品。

【0178】 於此，作為電子零件，可舉例如：電晶體、二極體、集成電路(IC)、記憶體等具有半導體之能動零件；電阻、電容器、感應器等被動零件。又，以提升此等零件之耐久性為目的而密封之封裝、使複數零件一體化之模組亦涵括於電子零件中。又，使用了半導體之電子零件亦稱為半導體裝置或半導體封裝。又，亦可列舉觸控感應面板等。

【0179】 作為電子零件內之硬化物的具體例，適合使用於半導體之鈍化膜、半導體元件或TFT(Thin Film Transistor，薄膜電晶體)等表面保護膜；2~10層之高密度安裝用多層佈線中之再佈線間的層間絕緣膜等層間絕緣膜；薄膜電容體、壓電元件、信號過濾器等被動零件用層間絕緣膜；控制面板之絕緣膜、保護膜等用途。再者，本發明之硬化物可使用於有機EL顯示器或液晶顯示器等影像顯示裝置之各構件，適合使用於畫素分割層、電極絕緣層、佈線絕緣層、層間絕緣層、TFT平坦化層、電極平坦化層、佈線平坦化層、TFT保護層、電極保護層、佈線保護層、閘極絕緣層、彩色濾光片、黑矩陣、或黑柱間隔件等用途。並不限制於此，可使用於各種用途。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種聚醯亞胺之製造方法，係包括：在相對於反應溶媒之全體100質量%含有水60~100質量%的反應溶媒中，使四羧酸及/或四羧酸二酐(a)與二胺(b)依80℃以上且250℃以下之溫度範圍進行反應而獲得聚醯亞胺的步驟(1)後，所得聚醯亞胺之鏈延長步驟(2)。

【請求項2】 如請求項1之聚醯亞胺之製造方法，其中，上述鏈延長步驟(2)為固相聚合步驟(2a)。

【請求項3】 如請求項1之聚醯亞胺之製造方法，其中，上述鏈延長步驟(2)係依較上述步驟(1)高之溫度進行反應而獲得聚醯亞胺的步驟(2b)。

【請求項4】 如請求項1至3中任一項之聚醯亞胺之製造方法，其中，上述步驟(1)中，依80℃以上且140℃以下之溫度範圍進行反應而獲得聚醯亞胺。

【請求項5】 如請求項2之聚醯亞胺之製造方法，其中，上述步驟(2a)中，依80℃以上且250℃以下之溫度範圍進行固相聚合。

【請求項6】 如請求項1至5中任一項之聚醯亞胺之製造方法，其中，上述步驟(1)中，進一步使單胺(c)反應。

【請求項7】 如請求項1至6中任一項之聚醯亞胺之製造方法，其中，上述四羧酸及/或四羧酸二酐(a)係包含選自由式(1)所示化合物所構成群組之一者以上；

[化1]

