



(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 202337957 A

(43)公開日：中華民國 112 (2023) 年 10 月 01 日

(21)申請案號：111144994

(22)申請日：中華民國 111 (2022) 年 11 月 24 日

(51)Int. Cl. : C08G73/10 (2006.01)

C08J5/18 (2006.01)

B32B15/08 (2006.01)

H05K1/03 (2006.01)

(30)優先權：2021/11/26 日本

2021-192534

(71)申請人：日商住友化學股份有限公司(日本) SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED
(JP)

日本

(72)發明人：小沼勇輔 ONUMA, YUSUKE (JP)；塚田洋行 TSUKADA, HIROYUKI (JP)；宮本
皓史 MIYAMOTO, KOJI (JP)；池內淳一 IKEUCHI, JUNICHI (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：13 項 圖式數：0 共 0 頁

(54)名稱

聚醯亞胺系樹脂前驅物

(57)摘要

本發明為提供一種聚醯亞胺系樹脂前驅物，其係包含來自四羧酸酐之構成單位(A)與來自二胺之構成單位(B)之聚醯亞胺系樹脂前驅物，

前述構成單位(A)包含來自含酯鍵結之四羧酸酐之構成單位(A1)及來自含聯苯骨架之四羧酸酐之構成單位(A2)，

前述構成單位(A)滿足式(X)之關係，

(來自前述構成單位(A1)及前述構成單位(A2)以外之四羧酸酐之構成單位(A3)之含量)/(前述構成單位(A1)及前述構成單位(A2)之總量) < 0.67 (X)，

前述構成單位(B)包含來自含聯苯骨架之二胺之構成單位(B1)，前述構成單位(B1)之含量相對於前述構成單位(B)之總量，超過 30 莫耳%，

前述聚醯亞胺系樹脂前驅物之聚苯乙烯換算之重量平均分子量比 100,000 更大。

【發明摘要】

【中文發明名稱】

聚醯亞胺系樹脂前驅物

【中文】

本發明為提供一種聚亞醯胺系樹脂前驅物，其係包含來自四羧酸酐之構成單位(A)與來自二胺之構成單位(B)之聚亞醯胺系樹脂前驅物，

前述構成單位(A)包含來自含酯鍵結之四羧酸酐之構成單位(A1)及來自含聯苯骨架之四羧酸酐之構成單位(A2)，

前述構成單位(A)滿足式(X)之關係，

(來自前述構成單位(A1)及前述構成單位(A2)以外之四羧酸酐之構成單位(A3)之含量)/(前述構成單位(A1)及前述構成單位(A2)之總量) <0.67 (X)，

前述構成單位(B)包含來自含聯苯骨架之二胺之構成單位(B1)，前述構成單位(B1)之含量相對於前述構成單位(B)之總量，超過30莫耳%，

前述聚亞醯胺系樹脂前驅物之聚苯乙烯換算之重量平均分子量比100,000更大。

【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

聚醯亞胺系樹脂前驅物

【技術領域】

【0001】本案發明關於一種聚亞醯胺系樹脂前驅物，其係能夠利用於能夠對應高頻率區域用之印刷電路基板或天線基板之基板材料等。

【先前技術】

【0002】可撓式印刷電路基板(以下，有時記載成FPC)較薄又輕量，且具有可撓性，故能夠較立體且高密度地來裝載，並使用在手機、硬碟片等多數電子機器上，賦予其小型化、輕量化。以往，FPC中，有廣泛地使用耐熱性、機械性物性或電器絕緣性優異之聚亞醯胺樹脂。

近年來，被稱作5G的第5世代移動通信系統漸漸地真正普及。以往使用之聚亞醯胺材料中，傳送5G之通信所使用之高頻率信號時，會產生傳送損失較大，電器信號之損失或信號之遲延時間變長等不良情形。因此，將傳送損失之降低作為目的，有探討誘電正切(以下，有時記載為Df)及比誘電率(以下，有時記載為Dk)較低之聚亞醯胺薄膜。

且，FPC在提高電子機器之可動部分支配線，或光纜、連接器等之零件上有擴大其用途，且同時可將可折式裝置上市等，並具有較高曲折耐性之FPC之要求。因此，

除了 Df 及 Dk 降低之外，也要求曲折耐性優異之聚亞醯胺薄膜。

【0003】 例如，專利文獻 1 中有揭示一種使含酯四羧酸酐，與包含聯苯基四羧酸酐之四羧酸酐成分，與含有 75 莫耳 % 之 p-亞苯二胺之二胺成分反應所得之聚亞醯胺樹脂前驅物，以及揭示一種使前述聚亞醯胺樹脂前驅物硬化所得之聚亞醯胺樹脂。專利文獻 2 中有揭示一種聚亞醯胺薄膜，其係具有包含非熱可塑性聚亞醯胺之非熱可塑性聚亞醯胺層與包含熱可塑性聚亞醯胺之熱可塑性聚亞醯胺層，前述非熱可塑性聚亞醯胺包含：包含由 3,3',4,4'-聯苯基四羧酸二酐 (BPDA) 衍生之四羧酸殘基 (BPDA 殘基) 及由 1,4-亞苯雙 (偏苯三甲酸單酯) 二酐 (TAHQ) 衍生之四羧酸殘基 (TAHQ 殘基) 中至少 1 種等之四羧酸殘基，以及由特定之二胺化合物衍生之二胺殘基。且，專利文獻 3 中有揭示一種聚亞醯胺前驅物樹脂組成物及由該組成物所得之聚亞醯胺樹脂膜，該聚亞醯胺前驅物樹脂組成物係含有使芳香族四羧酸二酐與二胺縮合聚合之聚亞醯胺前驅物樹脂之組成物，且上述芳香族四羧酸二酐及上述二胺中至少一者具有聯苯骨架，具有上述聯苯骨架者之含量相對於上述芳香族四羧酸二酐與上述二胺之合計量，為 40 莫耳 % 以上，上述芳香族四羧酸二酐包含相對於上述合計量為 5 莫耳 % 以上之 p-亞苯雙 (偏苯三甲酸單酯酸酐)。

[專利文獻]

【0004】

[專利文獻1]日本特開2018-150544號公報

[專利文獻2]國際公開第2018/061727號

[專利文獻3]日本特開2014-208793號公報

【發明內容】

【0005】作為FPC中使用之銅張積層板(以下，有時記載作CCL)等之金屬包層積層板，有廣泛使用在單層或複數層之聚亞醯胺系樹脂之單面或雙面上具有銅箔層等之金屬箔之積層體。具有聚亞醯胺薄膜之CCL等之金屬包層積層板有時藉由於銅箔等之金屬箔將聚亞醯胺系樹脂前驅物溶液進行澆鑄製膜，並將聚亞醯胺系樹脂前驅物之塗膜進行熱亞醯胺化來製造，前述熱亞醯胺化通常藉由例如以360℃左右之高溫加熱來進行。

高頻率電流之傳送中，被稱作表皮效果之電流密集於導體之表面附近，並流動之現象變得較顯著。因此，將CCL等之金屬包層積層板使用於高頻率回路時，銅箔等之金屬箔表面之粗糙或氧化容易引起傳送損失之降低。例如，銅箔若以350℃以上之高溫進行加熱的話，則會有產生銅箔表面之粗糙、結晶粒徑增大、氧化等，且界面會有容易粗糙之傾向。進而，銅箔表面之結晶粒徑若增加，則會有銅箔之曲折耐性降低，CCL之曲折耐性降低之傾向。

因此，熱亞醯胺化之步驟中，與聚亞醯胺系樹脂同時將銅箔等之金屬箔暴露在高溫下，會成為傳送損失之降低及曲折耐性之降低之原因。

【0006】根據本發明者們之探討內容，以往聚亞醯胺樹脂中，將熱亞醯胺化以未滿 350°C 之低溫來實施時，有時所得之聚亞醯胺薄膜之Df及Dk無法充分地降低。為了充分將此等之聚亞醯胺樹脂或聚亞醯胺薄膜之Df及Dk降低，將熱亞醯胺化以 350°C 以上之高溫進行，來製作CCL等之金屬包層積層板的話，如上述所示，由於會產生銅箔等之金屬箔表面之粗糙等，故能夠使金屬箔表面之粗糙或氧化之抑制與聚亞醯胺層之Df之降低兩立，使用在高頻率回路時，較難形成傳送損失較低之CCL等之金屬包層積層板。進而，以往之聚亞醯胺薄膜之曲折耐性較不充分。

【0007】故，本發明之目的為提供一種即使熱亞醯胺化溫度較低溫，也能夠形成Df較低且曲折耐性優異之聚亞醯胺系薄膜之聚亞醯胺系樹脂前驅物。

【0008】本發明者們為了解決上述課題進行縝密探討結果，進而達到本發明。亦即，本發明提供以下適合之型態。

【0009】[1]一種聚亞醯胺系樹脂前驅物，其係包含來自四羧酸酐之構成單位(A)與來自二胺之構成單位(B)之聚亞醯胺系樹脂前驅物，

前述構成單位(A)包含來自含酯鍵結之四羧酸酐之構成單位(A1)及來自含聯苯骨架之四羧酸酐之構成單位(A2)，

前述構成單位(A)滿足式(X)之關係，

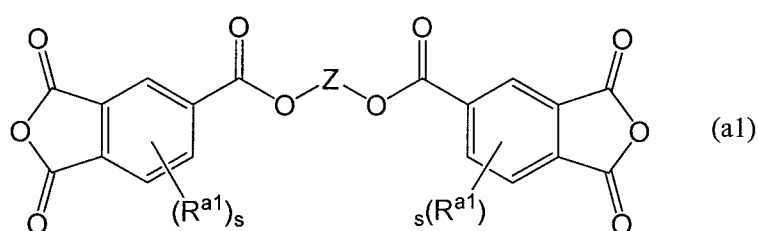
(來自前述構成單位(A1)及前述構成單位(A2)以外之四

羧酸酐之構成單位(A3)之總量)/(前述構成單位(A1)及前述構成單位(A2)之總量) <0.67 (X)，

前述構成單位(B)包含來自含聯苯骨架之二胺之構成單位(B1)，前述構成單位(B1)之含量相對於前述構成單位(B)之總量，超過30莫耳%，

前述聚亞醯胺系樹脂前驅物之聚苯乙烯換算之重量平均分子量比100,000更大。

[2]如[1]之聚亞醯胺系樹脂前驅物，其中，前述構成單位(A1)係式(a1)表示之來自四羧酸酐之構成單位(a1)，

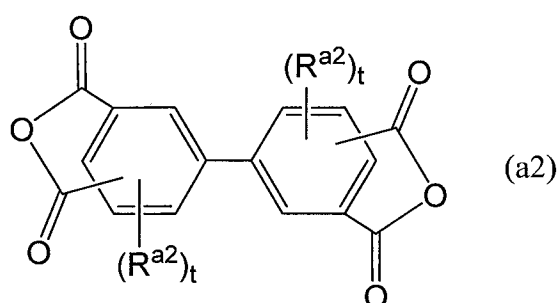


[式(a1)中，Z表示2價有機基，

R^{a1} 各自獨立表示鹵素原子，或亦可具有鹵素原子之烷基、烷氧基、芳基或者芳基氧基，

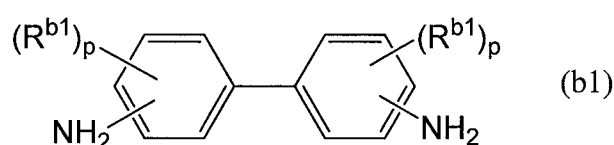
s各自獨立表示0~3之整數]。

[3]如[1]或[2]之聚亞醯胺系樹脂前驅物，其中，前述構成單位(A2)係表示式(a2)表示之來自四羧酸酐之構成單位(a2)，



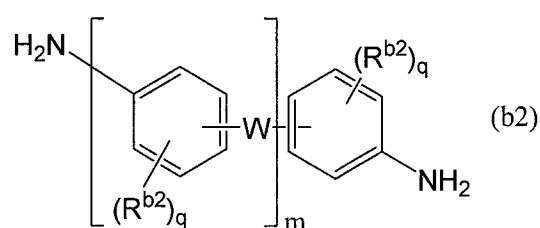
[式(a2)中， R^{a2} 各自獨立表示鹵素原子，或亦可具有鹵素原子之烷基、烷氧基、芳基或者芳基氧基， t 各自獨立表示0~3之整數]。

[4]如[1]~[3]中任一項之聚亞醯胺系樹脂前驅物，其中，前述構成單位(B1)係式(b1)表示之來自二胺之構成單位(b1)：



[式(b1)中， R^{b1} 各自獨立表示鹵素原子，或亦可具有鹵素原子之烷基、烷氧基、芳基或者芳基氧基， p 表示0~4之整數]。

[5]如[1]~[4]中任一項之聚亞醯胺系樹脂前驅物，其中，前述構成單位(B)進而包含式(b2)表示之來自二胺之構成單位(b2)，



[式(b2)中， R^{b2} 各自獨立表示鹵素原子，或亦可具有鹵素原子之烷基、烷氧基、芳基或者芳基氧基，

W 各自獨立表示 $-O-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CH_2-CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-COO-$ 、 $-OOC-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 或 $-N(R^c)-$ ， R^c 表示氫原子，亦可經鹵素原子之碳數

1~12之一價烴基，

m為1~4之整數，

q各自獨立表示0~4之整數]。

[6]如[5]之聚亞醯胺系樹脂前驅物，其中，前述構成單位(b2)中，m為3，W各自獨立表示-O-或-C(CH₃)₂-。

[7]一種聚亞醯胺系樹脂，其係由如[1]~[6]中任一項之聚亞醯胺系樹脂前驅物而得。

[8]如[7]之聚亞醯胺系樹脂，其係玻璃轉移溫度為200~290℃。

[9]如[7]或[8]之聚亞醯胺系樹脂，其中，280℃時之儲存彈性率未滿 3×10^8 Pa。

[10]一種聚亞醯胺系薄膜，其係包含如[7]~[9]中任一項之聚亞醯胺系樹脂。

[11]如[10]之聚亞醯胺系薄膜，其中，10GHz中之誘電正切為0.004以下。

[12]一種積層薄膜，其係在如[10]或[11]之聚亞醯胺系薄膜之單面或雙面包含金屬箔層。

[13]一種可撓式印刷電路基板，其係包含如[10]或[11]之聚亞醯胺系薄膜。

[發明效果]

【0010】藉由本發明，能夠提供一種即使熱亞醯胺化溫度較低溫，也能夠形成Df較低且曲折耐性優異之聚亞醯胺系薄膜之聚亞醯胺樹脂前驅物。

【實施方式】

【0011】 以下，針對本發明之實施形態進行詳細說明。且，本發明之範圍於此不限定於說明之實施形態，只要不超過本發明之宗旨之範圍內皆可進行各種變更。

【0012】

[聚亞醯胺樹脂前驅物]

本發明之聚亞醯胺樹脂前驅物包含來自四羧酸酐之構成單位(A)(以下，有時單純簡稱為構成單位(A))與來自二胺之構成單位(B)(以下，有時單純簡稱為構成單位(B))，構成單位(A)包含來自含酯鍵結之四羧酸酐之構成單位(A1)(以下，有時單純簡稱為構成單位(A1))及來自含聯苯骨架之四羧酸酐之構成單位(A2)(以下，有時單純簡稱為構成單位(A2))，且構成單位(A)滿足式(X)之關係，(來自構成單位(A1)及構成單位(A2)以外之四羧酸酐之構成單位(A3)之含量)/(構成單位(A1)及構成單位(A2)之總量) $<0.67(X)$ ，構成單位(B)包含來自含聯苯骨架之二胺之構成單位(B1)(以下，有時單純簡稱為構成單位(B1))，構成單位(B1)之含量相對於構成單位(B)之總量超過30莫耳%，本發明之聚亞醯胺系樹脂前驅物之聚苯乙烯換算之重量平均分子量(以下，有時將重量平均分子量記載成Mw)比100,000大。

本說明書中，有時將聚亞醯胺記載成PI。本發明中「來自~之構成單位」意指「係來自~之構成單位」，例如

「來自四羧酸酐之構成單位(A)」意指「係來自四羧酸酐之構成單位(A)」。

【0013】本發明者們發現，在PI系樹脂前驅物中，構成單位(A)滿足式(X)之關係，構成單位(B1)之含量超過30莫耳%，且Mw比100,000大的話，能夠得到一種即使熱亞醯胺化溫度較低溫，也能夠形成Df較低且曲折耐性優異之PI系薄膜之PI系樹脂前驅物。這推測是由於構成單位(A)滿足式(X)之關係，將構成單位(B1)之含量設在上述範圍內，且將Mw設在上述範圍內，將PI系樹脂前驅物進行熱亞醯胺化而得到PI系樹脂時，即使熱亞醯胺化溫度較低溫，醯胺酸部位與亞醯胺部位會同時移動，容易形成高次構造，由於能夠抑制所得之PI系樹脂作為全體而進行分子鏈之旋轉且容易形成較佳之高次構造，PI系樹脂中之極性基之旋轉會受到抑制，電器能量作為熱運動而損失之情形會降低。因此，本發明之PI系樹脂前驅物能夠形成一種即使熱亞醯胺化溫度較低溫，在維持優異曲折耐性的同時，也能夠降低Df之PI系薄膜。

【0014】PI系樹脂前驅物中包含之構成單位(A)滿足式(X)之關係，

(來自構成單位(A1)及構成單位(A2)以外之四羧酸酐之構成單位(A3)之含量)/(構成單位(A1)及構成單位(A2)之總量) <0.67 (X)，

亦即，式(X)之左邊的值未滿0.67。因此，本發明之PI系樹脂前驅物所得之PI系樹脂之亞醯胺基濃度容易降低，

故所得之PI系樹脂之耐吸濕性會提升，所得之PI系薄膜之Df容易降低，其結果即使PI系樹脂之亞醯胺化溫度為低溫，也能夠容易降低所得之PI系薄膜之Df。

【0015】本發明之一實施形態中，式(X)之左邊的值，以即使亞醯胺化溫度為低溫，也容易降低PI系薄膜之Df，並容易提高機械物性之觀點，較佳為0.6以下，再較佳為0.5以下，更較佳為0.4以下，更再較佳為0.3以下，特別佳為0.20以下。且，式(X)之左邊的值之下限並無特別限制，亦可為0以上。

【0016】式(X)之左邊的分母，亦即，相對於構成單位(A)之總量，構成單位(A1)及構成單位(A2)之總量只要滿足式(X)即可，並無特別限制，但以亞醯胺化溫度即使為低溫，也容易降低所得之PI系薄膜之Df，並提升曲折耐性之觀點，相對於構成單位(A)之總量，為50莫耳%以上較佳，再較佳為60莫耳%以上，更較佳為70莫耳%以上，更再較佳為80莫耳%以上，特別佳為90莫耳%以上。且，構成單位(A1)及構成單位(A2)之總量之上限並無特別限制，例如亦可為100莫耳%以下。前述構成單位之比例能夠使用例如¹H-NMR來測定，或能夠由原料之添加比來算出。

【0017】式(X)之左邊之分子，亦即，相對於構成單位(A)之總量，來自構成單位(A1)及構成單位(A2)以外之四羧酸酐之構成單位(A3)(以下，有時單純簡稱為構成單位(A3))之含量只要滿足式(X)即可，並無特別限制，但相對於構成單位(A)之總量，例如亦可為0~40莫耳%，較佳

為 40 莫耳 % 以下，再較佳為 35 莫耳 % 以下，更較佳為 30 莫耳 % 以下，特別佳為 25 莫耳 % 以下，特別是再較佳為 20 莫耳 % 以下，特別是更較佳為 15 % 以下，且，較佳為 0 莫耳 % 以上，再較佳為 0.01 莫耳 % 以上，更較佳為 10 莫耳 % 以上。構成單位 (A3) 之含量若在上述範圍，則容易產生所得之 PI 系樹脂之配向，故容易降低所得之 PI 系薄膜之 Df，並容易提升曲折耐性。

前述構成單位之比例能夠使用例如 $^1\text{H-NMR}$ 來測定，或能夠由原料之添加比來算出。

且，本說明書中，「來自構成單位 (A1) 及構成單位 (A2) 以外之四羧酸酐之構成單位 (A3)」意指不相當於構成單位 (A1) 及構成單位 (A2) 之任一者且來自四羧酸酐之構成單位，「構成單位 (A3) 之含量」意指複數存在構成單位 (A3) 時，構成單位 (A3) 之總量。

【0018】 構成單位 (B1)，較佳為後述之構成單位 (b1) 之含量，以亞醯胺化溫度即使為低溫，也容易降低所得之 PI 系薄膜之 Df，且容易提升曲折耐性之觀點，相對於構成單位 (B) 之總量，為超過 30 莫耳 %，較佳為 35 莫耳 % 以上，再較佳為 40 莫耳 % 以上，更較佳為 60 莫耳 % 以上，更再較佳為 70 莫耳 % 以上，特別佳為 80 莫耳 % 以上，特別是再較佳為 90 莫耳 % 以上。且，構成單位 (B1)，較佳為後述構成單位 (b1) 之含量之上限並無特別限制，相對於構成單位 (B) 之總量，亦可為 100 莫耳 % 以下。前述構成單位之比例能夠使用例如 $^1\text{H-NMR}$ 來測定，或能夠由原料之添加比來算

出。

【0019】PI系樹脂前驅物之 M_w ，以容易降低所得之PI系薄膜之 D_f ，容易提升曲折耐性之觀點，以聚苯乙烯換算，比100,000大，較佳為110,000以上，再較佳為120,000以上，更較佳為130,000以上，特別佳為140,000以上。且，以製膜時之加工性之觀點，較佳為1,000,000以下，再較佳為700,000以下，更較佳為500,000以下，更再較佳為400,000以下，特別佳為300,000以下。

【0020】PI系樹脂前驅物之 M_w 與數平均分子量(以下，有時將數平均分子量記載成 M_n)之比(M_w/M_n)，以容易提升曲折耐性之觀點，以聚苯乙烯換算，較佳為3.5以上，再較佳為4.0以上，更較佳為4.2以上，更再較佳為4.5以上，特別佳為4.7以上，較佳為8.0以下，再較佳為7.0以下，更較佳為6.0以下，特別佳為5.5以下。

進而， M_w 及 M_n 能夠藉由進行膠透層析(以下，有時記載為GPC)測定，且根據標準聚苯乙烯換算來求出，例如以實施例記載之方法來求出。

【0021】

<來自四羧酸酐之構成單位(A)>

本發明之PI系樹脂前驅物包含來自四羧酸酐之構成單位(A)。

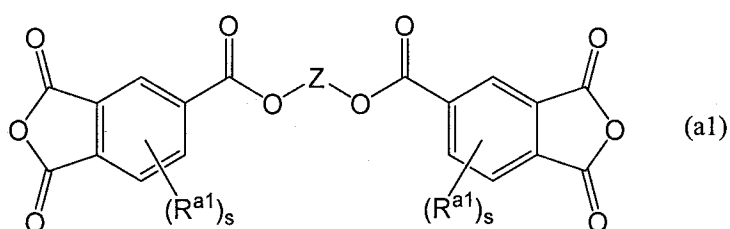
【0022】

(來自含酯鍵結之四羧酸酐之構成單位(A1))

構成單位(A)包含來自含酯鍵結之四羧酸酐之構成單

位(A1)。構成單位(A)若包含構成單位(A1)，則具有分子配向性之酯鍵結會被納入PI系樹脂前驅物中，故將PI系樹脂前驅物溶液塗布於基材上，將其塗膜進行亞醯胺化之步驟中，較容易進行配向，且亞醯胺化溫度即使為低溫，也容易降低所得之PI系薄膜之Df。且，由於酯鍵結部位能夠旋轉，並保持柔軟性，故容易提升所得之PI系薄膜之曲折耐性，且容易降低線膨脹係數(以下，有時記載為CTE)，且容易提高PI系薄膜之尺寸安定性。

【0023】本發明之一實施形態中，構成單位(A1)只要含有酯鍵結即可，並無特別限制，構成單位(A1)中含有之酯鍵結亦可為1個或2個以上，但以亞醯胺化溫度即使為低溫，也容易降低所得之PI系薄膜之Df，容易提升曲折耐性之觀點，為式(a1)表示之來自四羧酸酐之構成單位(a1)較佳，



[式(a1)中，Z表示2價有機基，

R^{a1} 各自獨立表示鹵素原子，或亦可具有鹵素原子之烷基、烷氧基、芳基或者芳基氧基，

s各自獨立表示0~3之整數]。

【0024】式(a1)中之 R^{a1} 各自獨立表示鹵素原子，或亦可具有鹵素原子之烷基、烷氧基、芳基或者芳基氧基，以

亞醯胺化溫度即使為低溫，容易降低所得之PI系薄膜之Df觀點，較佳為各自獨立表示碳數1~6之烷基、碳數1~6之烷氧基或碳數6~12之芳基。

作為碳數1~6之烷基，有舉出甲基、乙基、n-丙基、異丙基、n-丁基、異丁基、sec-丁基、tert-丁基、n-戊基、2-甲基-丁基、3-甲基丁基、2-乙基-丙基、n-己基等。

作為碳數1~6之烷氧基，有舉出甲氧基、乙氧基、丙基氧基、異丙基氧基、n-丁氧基、異丁氧基、sec-丁氧基、tert-丁氧基、戊基氧基、己基氧基及環己基氧基等。

作為碳數6~12之芳基，有舉出苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基及聯苯基等。

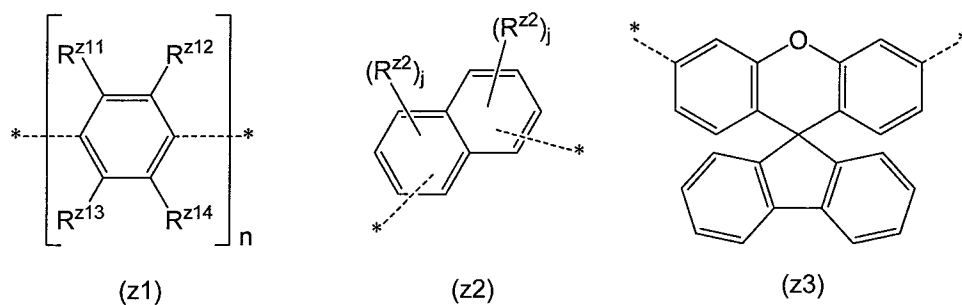
R^{a1} 中包含之氫原子亦可各自獨立為經鹵素原子取代，作為該鹵素原子，有舉例如氟原子、氯原子、溴原子、碘原子。

此等之中，以亞醯胺化溫度即使為低溫，也容易降低PI系薄膜之Df之觀點，作為 R^{a1} ，各自獨立較佳為有舉出碳數1~6之烷基，再較佳為有舉出碳數1~3之烷基。

且，式(a1)中之s各自獨立表示0~3之整數，較佳為0或1，再較佳為表示0。

【0025】式(a1)中之Z表示2價有機基，作為2價有機基，較佳為表示碳數4~40之2價有機基，再較佳為表示具有環狀構造之碳數4~40之2價有機基，更較佳為表示具有芳香環之碳數4~40之2價有機基。此等之中，以亞醯胺化

溫度即使為低溫，也容易降低所得之PI系薄膜之Df觀點，Z為式(z1)、式(z2)、式(z3)表示之2價有機基較佳，為式(z1)表示之2價有機基再較佳，



[式(z1)~式(z3)中， $R^{z11} \sim R^{z14}$ 各自獨立表示氫原子，或亦可具有鹵素原子之1價烴基，

R^{z2} 各自獨立表示亦可具有鹵素原子之1價烴基，

n表示1~4之整數，

j各自獨立表示0~3之整數，

*表示鍵結處]。

【0026】本發明之一實施形態中，式(z1)中之 $R^{z11} \sim R^{z14}$ 各自獨立表示氫原子，或亦可具有鹵素原子之1價烴基。

作為1價烴基，有舉出芳香族烴基、脂環族烴基或脂肪族烴基。

作為芳香族烴基，有舉出苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基、聯苯基等之芳基等。

作為脂環族烴基，有舉出環戊基、環己基等之環烷基等。

作為脂肪族烴基，有舉出甲基、乙基、n-丙基、異丙

基、n-丁基、sec-丁基、tert-丁基、n-戊基、2-甲基-丁基、3-甲基丁基、2-乙基-丙基、n-己基、n-庚基、n-辛基、tert-辛基、n-壬基、n-癸基等之烷基等。

作為鹵素原子，有舉出上述記載者。

$R^{z11} \sim R^{z14}$ 以亞醯胺化溫度即使為低溫，也容易降低PI系薄膜之Df之觀點，各自獨立較佳為表示氫原子，或亦可具有鹵素原子之烷基，再較佳為表示氫原子，或亦可具有鹵素原子之碳數1~6之烷基，更較佳為表示氫原子，或亦可具有鹵素原子之碳數1~3之烷基，特別佳為表示氫原子。

【0027】本發明之一實施形態中，以亞醯胺化溫度即使為低溫，也容易降低PI系薄膜之Df之觀點，式(z1)中之具有 $R^{z11} \sim R^{z14}$ 之苯環中， $R^{z11} \sim R^{z14}$ 中至少1者亦可為亦可具有鹵素原子之1價烴基，但 $R^{z11} \sim R^{z14}$ 全部為氫原子較佳。

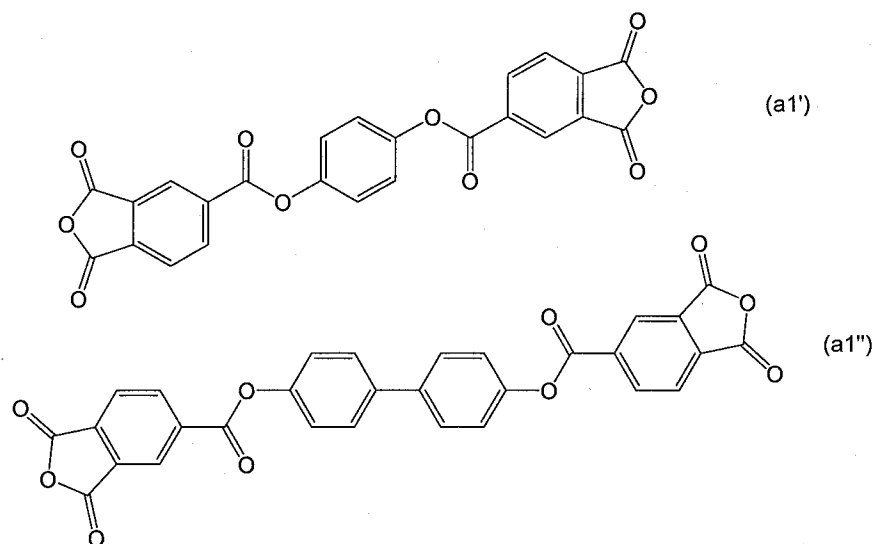
【0028】式(z1)中，n表示1~4之整數，以亞醯胺化溫度即使為低溫，也容易降低PI系薄膜之Df之觀點，較佳為表示1~3之整數，再較佳為表示1或2，特別佳為表示2。

【0029】本發明之一實施形態中，式(z2)中之 R^{z2} 各自獨立表示亦可具有鹵素原子之1價烴基，作為1價烴基，有舉出上述例示者。 R^{z2} 以亞醯胺化溫度即使為低溫，也容易降低PI系薄膜之Df之觀點，各自獨立較佳為表示亦可具有鹵素原子之烷基，再較佳為表示亦可具有鹵素原子之碳數1~6之烷基，更較佳為表示亦可具有鹵素原子之碳數1~3

之烷基。

【0030】式(z2)中之j各自獨立表示0~3。本發明之一實施形態中，亞醯胺化溫度即使為低溫，也容易降低PI系薄膜之Df之觀點，j各自獨立較佳為0或1，再較佳為0，更較佳為j全部為0。

【0031】本發明之較適合之一實施形態中，式(a1)為式(a1')或式(a1'')表示較佳。



PI系樹脂前驅物若包含式(a1)，尤其是包含式(a1')或式(a1'')表示之來自四羧酸酐之構成單位作為構成單位(A1)，則亞醯胺化溫度即使為低溫，也容易降低所得之PI系薄膜之Df，容易提升曲折耐性。

【0032】本發明之一實施形態中，構成單位(A1)之含量相對於構成單位(A)之總量，較佳為10莫耳%以上，再較佳為15莫耳%以上，更較佳為20莫耳%以上，更再較佳為30莫耳%以上，特別佳為35莫耳%以上，特別是再較佳為40莫耳%以上。且，構成單位(A1)之含量相對於構成單位

(A)之總量，較佳為75莫耳%以下，再較佳為70莫耳%以下，更較佳為65莫耳%以下，特別佳為60莫耳%以下。構成單位(A1)之含量若在上述範圍，則容易產生所得之PI系樹脂之配向，且容易降低所得之PI系薄膜之Df，且容易提升曲折耐性。前述構成單位之比例能夠使用例如¹H-NMR來測定，或能夠由原料之添加比來算出。

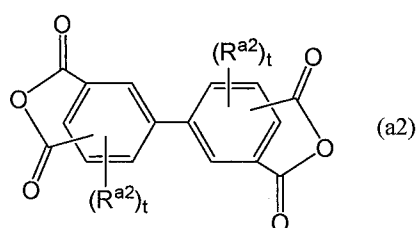
【0033】

(來自含聯苯骨架之四羧酸酐之構成單位(A2))

構成單位(A)包含來自含聯苯骨架之四羧酸酐之構成單位(A2)。構成單位(A)若包含構成單位(A2)，則亞醯胺化溫度即使為低溫，也容易降低所得之PI系薄膜之Df，容易提升曲折耐性。

【0034】本發明之一實施形態中，構成單位(A2)只要含有聯苯骨架即可，並無特別限制，構成單位(A2)中含有之聯苯骨架亦可為1個或2個以上。且，本發明之一實施形態中，構成單位(A2)為含有聯苯骨架且不含有酯鍵結之構成單位較佳，本說明書中，含有酯鍵結及聯苯骨架兩者之來自四羧酸酐之構成單位並非構成單位(A2)，而是被分類成來自含酯鍵結之四羧酸酐之構成單位(A1)。

【0035】本發明之一實施形態中，構成單位(A2)係表示式(a2)表示之來自四羧酸酐之構成單位(a2)較佳，



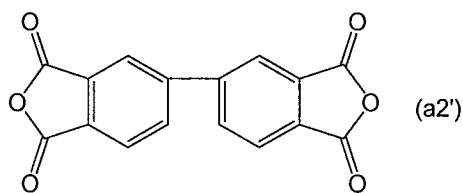
[式(a2)中， R^{a2} 各自獨立表示鹵素原子，或亦可具有鹵素原子之烷基、烷氧基、芳基或者芳基氧基， t 各自獨立表示0~3之整數]。

【0036】式(a2)中之 R^{a2} 各自獨立表示鹵素原子，或亦可具有鹵素原子之烷基、烷氧基、芳基或者芳基氧基，以亞醯胺化溫度即使為低溫，也容易降低所得之PI系薄膜之Df，容易提升曲折耐性之觀點，較佳為各自獨立表示碳數1~6之烷基、碳數1~6之烷氧基或碳數6~12之芳基。作為碳數1~6之烷基、碳數1~6之烷氧基及碳數6~12之芳基，有舉出上述例示。 R^{a2} 中包含之氫原子亦可各自獨立為亦可經鹵素原子，作為鹵素原子，有舉出上述例示。此等之中，以亞醯胺化溫度即使為低溫，也也容易降低所得之PI系薄膜之Df，容易提升曲折耐性之觀點， R^{a2} 各自獨立為碳數1~6之烷基較佳，為碳數1~3之烷基再較佳。

且，式(a2)中之 t 各自獨立表示0~3之整數，較佳為表示0或1，再較佳為表示0。

【0037】式(a2)中，構成聯苯骨架且鍵結於苯環之2個羧酸酐之鍵結位置並無特別限制，將鍵結2個苯環之單鍵結為基準，亦可各自獨立為3,4-，或2,3-，以亞醯胺化溫度即使為低溫，也容易降低所得之PI系薄膜之Df，容易提升曲折耐性之觀點，為3,4-較佳。

【0038】本發明之較適合之一實施形態中，式(a2)為式(a2')表示較佳。



PI系樹脂前驅物若包含式(a2)，尤其是包含式(a2')表示之來自四羧酸酐之構成單位作為構成單位(A2)，則亞醯胺化溫度即使為低溫，也容易降低所得之PI系薄膜之Df，容易提升曲折耐性。

【0039】本發明之一實施形態中，構成單位(A2)之含量相對於構成單位(A)之總量，較佳為25莫耳%以上，再較佳為30莫耳%以上，更較佳為35莫耳%以上，特別佳為40莫耳%以上。且，構成單位(A2)之含量相對於構成單位(A)之總量，較佳為90莫耳%以下，再較佳為85莫耳%以下，更較佳為80莫耳%以下，更再較佳為70莫耳%以下，特別佳為60莫耳%以下。構成單位(A2)之含量若在上述範圍，則容易產生PI系樹脂之配向，容易降低PI系薄膜之Df。前述構成單位之比例能夠使用例如¹H-NMR來測定，或能夠由原料之添加比來算出。

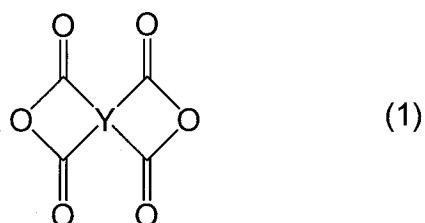
【0040】

(構成單位(A3))

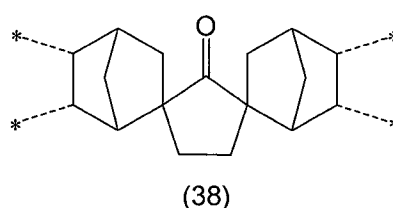
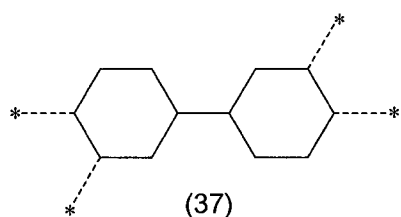
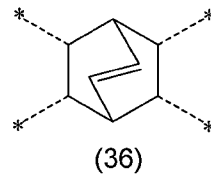
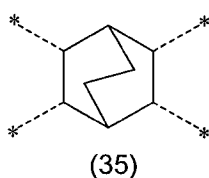
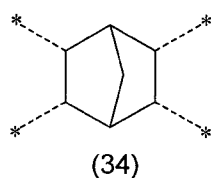
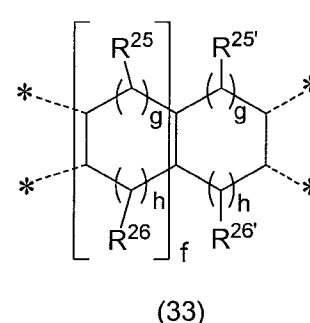
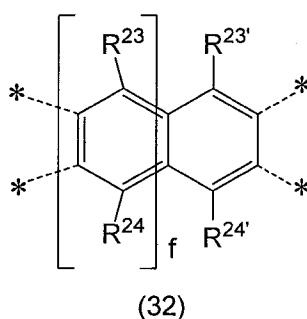
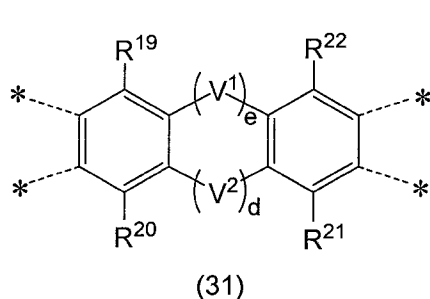
本發明之一實施形態中，構成單位(A)亦可包含來自構成單位(A1)及構成單位(A2)以外之四羧酸酐之構成單位(A3)。

【0041】本發明之一實施形態中，作為構成單位(A3)，為不包含酯鍵結及聯苯骨架之任一者之來自四羧酸

酐之構成單位，有舉例如式(1)表示之來自四羧酸酐之構成單位，



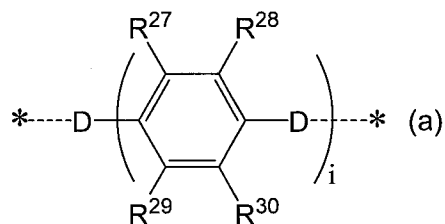
[式(1)中，Y表示式(31)~式(38)表示之4價有機基，



[式(31)~式(38)中， R^{19} ~ R^{26} 及 $R^{23'}$ ~ $R^{26'}$ 各自獨立表示氫原子、碳數1~6之烷基、碳數1~6之烷氧基或碳數6~12之芳基， R^{19} ~ R^{26} 及 $R^{23'}$ ~ $R^{26'}$ 中包含之氫原子亦可各自獨立亦可經鹵素原子取代，

V^1 及 V^2 各自獨立表示單鍵結(惟，去除 $e+d=1$ 時)、 $-O-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CH_2-CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-SO_2-$

、 -S-、 -CO-、 -N(R^j)-、 式 (a) ，



(式 (a) 中， R²⁷~R³⁰ 各自獨立表示氫原子或碳數 1~6 之烷基，

D 各自獨立表示單鍵結、 -C(CH₃)₂- 或 -C(CF₃)₂-，

i 表示 1~3 之整數，

* 表示鍵結處)，

R^j 表示氫原子，或亦可經鹵素原子之碳數 1~12 之一價烴基，

e 及 d 各自獨立表示 0~2 之整數 (惟， e+d 非 0)，

f 表示 0~3 之整數，

g 及 h 各自獨立表示 0~4 之整數，

* 表示鍵結處]]。

【 0042 】 式 (31)~式 (33) 中， R¹⁹~R²⁶ 及 R^{23'}~R^{26'} 各自獨立表示氫原子、碳數 1~6 之烷基、碳數 1~6 之烷氧基或碳數 6~12 之芳基。作為碳數 1~6 之烷基、碳數 1~6 之烷氧基及碳數 6~12 之芳基，有舉出上述例示。R¹⁹~R²⁶ 及 R^{23'}~R^{26'} 中包含之氫原子亦可各自獨立為亦可經鹵素原子，作為鹵素原子，有舉出上述例示。此等之中，以容易提升所得之 PI 系薄膜之機械物性及熱物性之觀點，R¹⁹~R²⁶ 及 R^{23'}~R^{26'} 各自獨立為氫原子或碳數 1~6 之烷基較佳，為氫原子或碳數 1~3

之烷基再較佳，為氫原子更較佳。機械物性意指包含曲折耐性及彈性率之機械性物性，機械物性提升意指表示例如曲折耐性及/或彈性率提高。且，熱物性意指包含玻璃轉移溫度(以下有時記載成T_g)、CTE、因熱之改質及惡化較少，且加熱後之變形較少之熱性物性，熱物性提升意指表示例如T_g變高及/或CTE變低。

【0043】式(31)中，V¹及V²各自獨立表示單鍵結(惟，去除e+d=1時)、-O-、-CH₂-、-CH₂-CH₂-、-CH(CH₃)-、-C(CH₃)₂-、-C(CF₃)₂-、-SO₂-、-S-、-CO-、-N(R^j)-或式(a)，以容易提升PI系薄膜之機械物性及熱物性之觀點，較佳表示單鍵結(惟，去除e+d=1時)、-O-、-CH₂-、-C(CH₃)₂-、-C(CF₃)₂-或-CO-，再較佳表示單鍵結(惟，去除e+d=1時)、-O-、-C(CH₃)₂-或-C(CF₃)₂-。R^j表示氫原子、亦可經鹵素原子之碳數1~12之一價烴基。作為碳數1~12之1價烴基，有舉例如甲基、乙基、n-丙基、異丙基、n-丁基、異丁基、sec-丁基、tert-丁基、n-戊基、2-甲基-丁基、3-甲基丁基、2-乙基-丙基、n-己基、n-庚基、n-辛基、tert-辛基、n-壬基及n-癸基等，且此等亦可經鹵素原子取代。作為鹵素原子，有舉出與上述相同者。

【0044】式(31)中，e及d各自獨立表示0~2之整數(惟，e+d非0)，亞醯胺化溫度即使為低溫，也容易降低PI系薄膜之Df之觀點，較佳表示0或1。且，e+d較佳表示1。且，式(31)中，e為0時，2個苯環表示不以V¹鍵結，且d為0時，2個苯環表示不以V²鍵結。

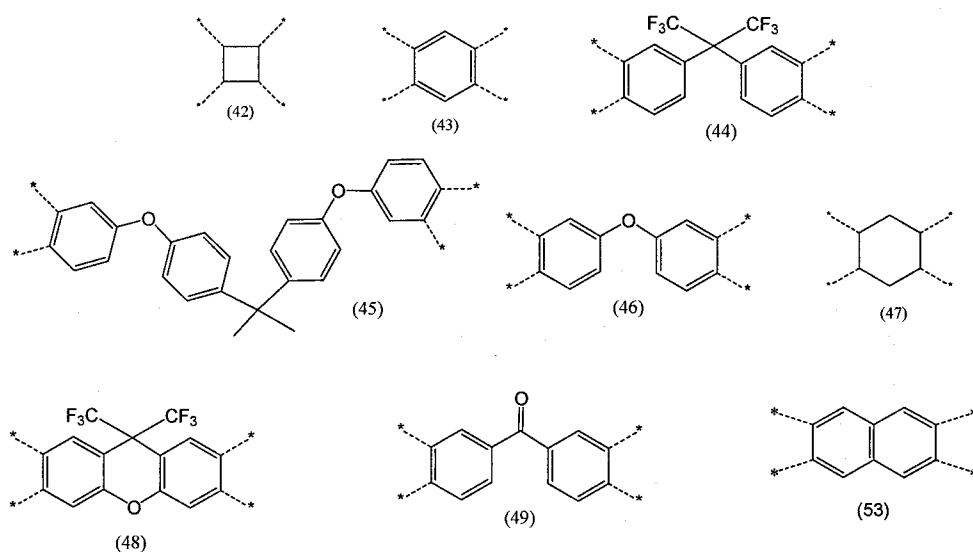
【0045】式(32)及式(33)中， f 表示0~3之整數，亞醯胺化溫度即使為低溫，也容易降低PI系薄膜之Df之觀點，較佳表示0或1，再較佳表示0。

【0046】式(33)中， g 及 h 各自獨立表示0~4之整數，以容易提升PI系薄膜之機械物性及熱物性之觀點，較佳表示0~2之整數，再較佳表示0或1。且， $g+h$ 較佳表示0~2之整數。且， f 為1以上時，複數 g 及 h 各自獨立為相同或相異。

【0047】式(a)中， $R^{27}\sim R^{30}$ 各自獨立表示氫原子或碳數1~6之烷基。作為碳數1~6之烷基，有舉出上述例示。此等之中，以容易提升PI系薄膜之機械物性及熱物性之觀點， $R^{27}\sim R^{30}$ 各自獨立較佳為表示氫原子或碳數1~3之烷基，再較佳表示氫原子。

【0048】式(a)中， D 表示單鍵結、 $-C(CH_3)_2-$ 或 $-C(CF_3)_2-$ 。 D 若為如此之構造，則容易提升PI系薄膜之機械物性及熱物性。 i 表示1~3之整數，容易提升PI系薄膜之機械物性及熱物性之觀點，較佳為1或2。 i 為2以上時，複數 D 及 $R^{27}\sim R^{30}$ 各自獨立為相同或相異。

【0049】此等之中，以亞醯胺化溫度即使為低溫，也也容易降低所得之PI系薄膜之Df，容易提升曲折耐性之觀點，較佳為式(1)中之 Y 為式(42)~式(49)或式(53)表示之來自四羧酸酐之構成單位，



再較佳為式(1)中之Y為式(42)、式(43)、式(46)、式(49)或式(53)表示之來自四羧酸酐之構成單位，更較佳為式(42)、式(46)、式(49)或式(53)表示之來自四羧酸酐之構成單位。且，此等之式中，*表示鍵結處。

【0050】

<來自二胺之構成單位(B)>

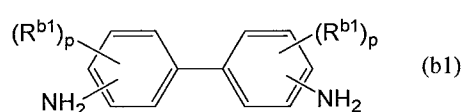
本發明之PI系樹脂前驅物包含來自二胺之構成單位(B)。

【0051】

(來自含聯苯骨架之二胺之構成單位(B1))

構成單位(B)包含來自含聯苯骨架之二胺之構成單位(B1)。構成單位(B)包含構成單位(B1)之PI系樹脂前驅物之亞醯胺化溫度即使為低溫，容易降低所得之PI系薄膜之Df，由該PI系薄膜所形成之電器回路容易降低傳送損失。且，構成單位(B)或包含構成單位(B1)，容易提升所得之PI系薄膜之曲折耐性。

【0052】本發明之一實施形態中，構成單位(B1)只要含有聯苯骨架即可，並無特別限制，構成單位(B1)中含有之聯苯骨架亦可為1個或2個以上。本發明之一實施形態中，構成單位(B1)亞醯胺化溫度即使為低溫，也容易降低所得之PI系薄膜之Df，並提升曲折耐性之觀點，為式(b1)表示之來自二胺之構成單位(b1)較佳，



[式(b1)中， R^{b1} 各自獨立表示鹵素原子，或亦可具有鹵素原子之烷基、烷氧基、芳基或者芳基氧基，

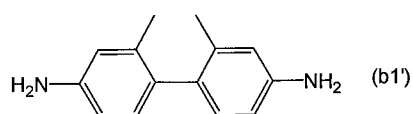
p 表示0~4之整數]。

【0053】式(b1)中， R^{b1} 各自獨立表示鹵素原子，或亦可具有鹵素原子之、烷基、烷氧基、芳基或者芳基氧基，較佳表示鹵素原子、亦可具有鹵素原子之烷基、烷氧基或芳基，再較佳表示鹵素原子、碳數1~6之烷基、碳數1~6之烷氧基，或碳數6~12之芳基。作為碳數1~6之烷基、碳數1~6之烷氧基及碳數6~12之芳基，有舉出上述例示。 R^{b1} 中包含之氫原子亦可各自獨立亦可經鹵素原子取代，作為該鹵素原子，有舉出上述例示。以容易降低所得之PI系薄膜之Df，且提高曲折耐性及尺寸安定性之觀點， R^{b1} 各自獨立為碳數1~6之烷基或碳數1~6之氟化烷基較佳，以提高與銅箔等之基材之接著性之觀點，為不含有氟之碳數1~6之烷基再較佳，為不含有氟之碳數1~3之烷基更較佳，為甲基特別佳。

【0054】式(b1)中，p各自獨立表示0~4之整數，以容易降低PI系薄膜之Df，且提高曲折耐性及尺寸安定性之觀點，較佳為0~2之整數，再較佳為0或1。

【0055】式(b1)中，鍵結於各苯環之-NH₂基以連結各苯環之單鍵結為基準，亦可各自鍵結於鄰位、間位或對位，或者α位、β位或γ位之任一者，以亞醯胺化溫度即使為低溫，也容易降低PI系薄膜之Df之觀點及提高尺寸安定性之觀點，較佳為能夠鍵結於間位或對位，或者β位或γ位，再較佳為能夠鍵結於對位，或者γ位。

【0056】本發明之較適合之一實施形態中，式(b1)為式(b1')表示較佳，



PI系樹脂前驅物若包含式(b1)，尤其是包含式(b1')表示之來自二胺之構成單位作為構成單位(B1)，則亞醯胺化溫度即使為低溫，也容易降低所得之PI系薄膜之Df，且容易提升曲折耐性。

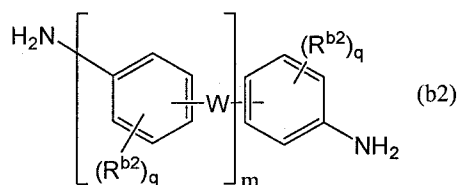
【0057】

(構成單位(B2))

本發明之一實施形態中，構成單位(B)包含具有2個以上之芳香環，且各芳香環介隔著2價有機基而鍵結之來自二胺之構成單位(B2)(以下，有時單純簡稱為構成單位(B2))較佳。作為構成單位(B2)中之2價有機基，能夠舉例如亦可具有鹵素原子之伸烷基、-O-、-COO-、-OOC-、

-SO₂-、-S-、-CO-或-N(R^c)-等，R^c表示氫原子、亦可經鹵素原子之碳數1~12之一價烴基。此等之中，作為構成單位(B2)中之2價有機基，為-O-、-CH₂-、-CH₂-CH₂-、-CH(CH₃)-、-C(CH₃)₂-、-C(CF₃)₂-、-COO-、-OOC-、-SO₂-、-S-、-CO-或-N(R^c)-較佳。

【0058】作為構成單位(B2)，有舉出式(b2)表示之來自二胺之構成單位(b2)(以下，有時單純簡稱為構成單位(b2))、式(2)表示之來自二胺之構成單位等。

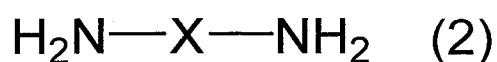


[式(b2)中，R^{b2}各自獨立表示鹵素原子，或亦可具有鹵素原子之烷基、烷氧基、芳基或者芳基氧基，

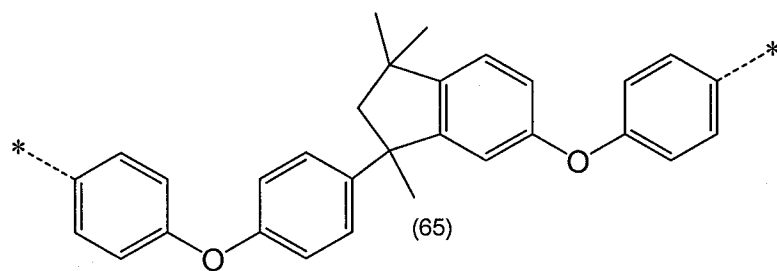
W各自獨立表示-O-、-CH₂-、-CH₂-CH₂-、-CH(CH₃)-、-C(CH₃)₂-、-C(CF₃)₂-、-COO-、-OOC-、-SO₂-、-S-、-CO-或-N(R^c)-，R^c表示氫原子、亦可經鹵素原子之碳數1~12之一價烴基，

m表示1~4之整數，

q各自獨立表示0~4之整數]



[式(2)中，X表示式(65)表示之2價有機基，



(式(65)中，*表示鍵結處)]。

此等之中，以亞醯胺化溫度即使為低溫，也且容易降低所得之PI系薄膜之Df，容易提升曲折耐性之觀點，構成單位(B2)為構成單位(b2)較佳。構成單位(B)若包含構成單位(B2)，尤其是包含構成單位(b2)，則亞醯胺化溫度即使為低溫，容易降低所得之PI系薄膜之Df，其結果亞醯胺化溫度即使為低溫，容易降低包含所得之PI系薄膜之電子回路之傳送損失，且容易提升所得之PI系薄膜之曲折耐性。

【0059】式(b2)中， R^{b2} 各自獨立表示鹵素原子，或亦可具有鹵素原子之烷基、烷氧基、芳基或者芳基氧基，較佳為表示鹵素原子、碳數1~6之烷基、碳數1~6之烷氧基，或碳數6~12之芳基。作為碳數1~6之烷基、碳數1~6之烷氧基及碳數6~12之芳基，有舉出上述例示。 R^{b2} 中包含之氫原子亦可各自獨立亦可經鹵素原子取代，作為該鹵素原子，有舉出上述例示。以亞醯胺化溫度即使為低溫，也容易降低所得之PI系薄膜之Df，且提高曲折耐性及尺寸安定性之觀點， R^{b2} 各自獨立為碳數1~6之烷基或碳數1~6之氟化烷基較佳，以提高與銅箔等之基材之接著性之觀點，為不含有氟之碳數1~6之烷基再較佳，為不含有氟之碳數1~3之烷基更較佳，為甲基特別佳。

【0060】式(b2)中， q 各自獨立表示0~4之整數，以亞醯胺化溫度即使為低溫，也容易降低所得之PI系薄膜之Df，且提高曲折耐性及尺寸安定性之觀點，較佳為0~2之整數，再較佳為0或1。

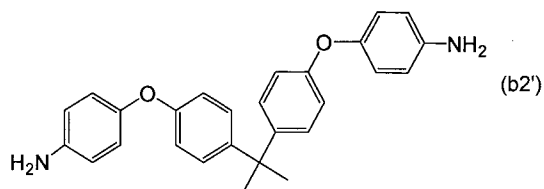
【0061】式(b2)中， W 各自獨立表示-O-、-CH₂-、-CH₂-CH₂-、-CH(CH₃)-、-C(CH₃)₂-、-C(CF₃)₂-、-COO-、-OOC-、-SO₂-、-S-、-CO-或-N(R^c)-，以亞醯胺化溫度即使為低溫，也容易降低所得之PI系薄膜之Df，且提高曲折耐性及尺寸安定性之觀點，較佳為表示-O-、-CH₂-、-C(CH₃)₂-、-C(CF₃)₂-、-COO-、-OOC-或-CO-，進而，以提高與銅箔等之基材之接著性之觀點，再較佳為表示-O-、-CH₂-或-C(CH₃)₂-，更較佳為表示-O-或-C(CH₃)₂-。R^c表示氫原子、亦可經鹵素原子之碳數1~12之一價烴基。作為碳數1~12之1價烴基，有舉出上述例示者，此等亦可經鹵素原子取代。作為鹵素原子，有舉出與上述相同者。

【0062】式(b2)中， m 為1~4之整數，以亞醯胺化溫度即使為低溫，也容易降低所得之PI系薄膜之Df，且提高曲折耐性及尺寸安定性之觀點，較佳為1~3之整數，再較佳為2或3。式(b2)中，複數 W 、 R^{b2} 及 q 亦可互相相同或相異，將各苯環之-NH₂作為基準之-W-之位置也亦可相同或相異。

【0063】式(b2)中，-W-上，以各苯環之-NH₂為基準，各自鍵結於鄰位、間位或對位，或者 α 位、 β 位或 γ 位之任一者，以亞醯胺化溫度即使為低溫，也容易降低所得

之PI系薄膜之Df，且提高曲折耐性及尺寸安定性之觀點，較佳為能夠鍵結於間位或對位，或者 β 位或 γ 位，再較佳為能夠鍵結於對位，或者 γ 位。

【0064】本發明之一實施形態中，以亞醯胺化溫度即使為低溫，也容易降低所得之PI系薄膜之Df，容易提升曲折耐性之觀點及容易提高所得之PI系薄膜與銅箔等之金屬箔之接著性之觀點，式(b2)中，m為3，且W各自獨立表示-O-或-C(CH₃)₂-較佳，式(b2)為式(b2')表示再較佳，



PI系樹脂前驅物若包含構成單位(b2)，尤其是包含式(b2')表示之來自二胺之構成單位，則容易得到亞醯胺化溫度即使為低溫，Df也較低，且與銅箔等之金屬箔之接著性優異之PI系薄膜。

【0065】本發明之一實施形態中，構成單位(b2)中，除了包含式(b2')表示之來自二胺之構成單位，或亦可包含式(b2)中m表示1且W表示-O-之來自二胺之構成單位來取代該構成單位。

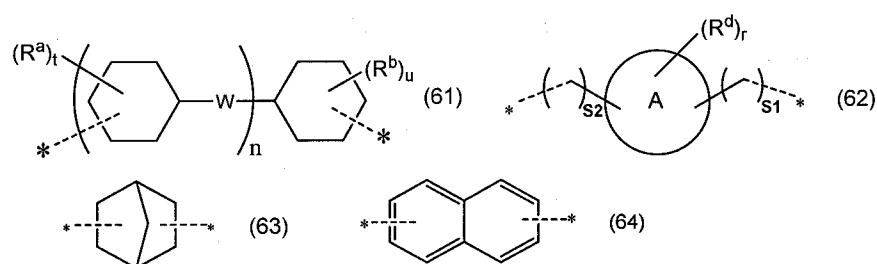
【0066】本發明之一實施形態中，構成單位(B2)之含量相對於構成單位(B)之總量，較佳為0莫耳%以上，再較佳為0.3莫耳%以上，更較佳為0.5莫耳%以上，更再較佳為0.8莫耳%以上，特別佳為1莫耳%以上，特別是再較佳為5莫耳%以上，特別是更較佳為8莫耳%以上。構成單位(B2)

之含量若在上述下限以上，則容易提升與所得之PI系薄膜之銅箔等之基材之接著性。且，構成單位(B2)之含量之上限相對於構成單位(B)之總量，較佳為75莫耳%以下，再較佳為60莫耳%以下，更較佳為40莫耳%以下，更再較佳為30莫耳%以下，特別佳為20莫耳%以下。構成單位(B2)之含量若在上述上限以下，則會有容易提升所得之PI系薄膜之CTE等之機械物性之傾向。前述構成單位之比例能夠使用例如¹H-NMR來測定，或能夠由原料之添加比來算出。

【0067】

(構成單位(B3))

PI系樹脂前驅物亦可包含構成單位(B1)及構成單位(B2)以外之來自二胺之構成單位(B3)(以下，單純簡稱為構成單位(B3))作為構成單位(B)。作為構成單位(B3)，有舉例如式(b2)中之m為0之來自二胺之構成單位、式(2)中之X為式(61)~式(64)表示之來自二胺之構成單位等。



[式(61)中， R^a 、 R^b 、W、t、u及n各自獨立與式(60)中之 R^a 、 R^b 、W、t、u及n相同，

式(62)中，環A表示碳數3~8之環烷烴環，

R^d 表示碳數1~20之烷基，

r表示0以上，且(環A之碳數-2)以下之整數，

S1及S2各自獨立表示0~20之整數，

式(61)~式(64)中，*表示鍵結處。]

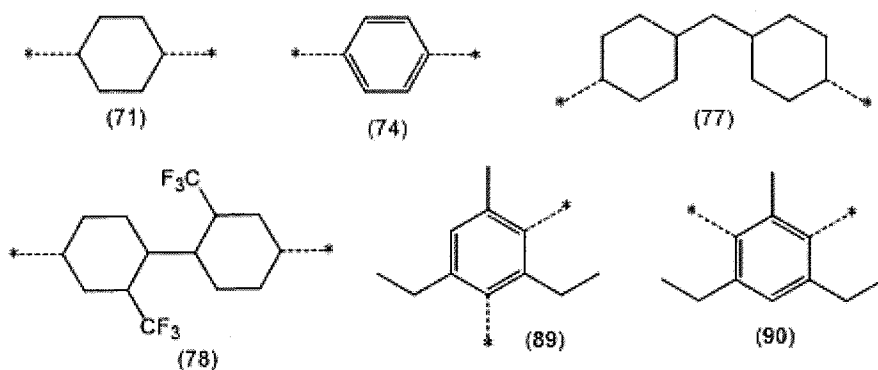
本說明書中，「來自構成單位(B1)及構成單位(B2)以外之二胺之構成單位(B3)」意指與構成單位(B1)及構成單位(B2)之任一者相異之來自二胺之構成單位。

【0068】式(62)中，環A表示碳數3~8之環烷烴環。作為環烷烴環，有舉例如環丙環、環丁環、環戊環、環己環、環庚環、環辛環，較佳有舉出碳數4~6之環烷烴環。環A中，各鍵結處亦可互相相鄰，亦可不相鄰。例如，環A為環己環時，2個鍵結處亦可在 α 位、 β 位或 γ 位之位置關係，較佳為在 β 位或 γ 位之位置關係。

【0069】式(62)中之 R^d 表示碳數1~20之烷基，較佳為表示碳數1~10之烷基，作為其例，有舉出上述例示。式(62)中之r表示0以上且表示「環A之碳數-2」以下之整數。r較佳為0以上，較佳為4以下。式(62)中之S1及S2各自獨立表示0~20之整數。S1及S2各自獨立較佳為0以上，再較佳為2以上，較佳為15以下。

【0070】作為構成單位(B3)之具體例，有舉出式(2)中之X為式(71)、式(74)、式(77)、式(78)、式(89)及式(90)表示之來自二胺之構成單位，此等之中，式(2)中之X為式(74)表示之來自二胺之構成單位(p-亞苯來自二胺之構成單位)較佳。且，此等之式中，*表示鍵結處。

【0071】



【0072】本發明之一實施形態中，構成單位(B)包含構成單位(B3)時，構成單位(B3)之含量相對於構成單位(B)之總量，較佳為25莫耳%以下，再較佳為20莫耳%以下，更較佳為10莫耳%以下，較佳為0.01莫耳%以上。

【0073】本發明之一實施形態中，PI系樹脂前驅物中亦可含有能夠藉由例如上述含鹵素原子之取代基等來導入之鹵素原子，較佳為氟原子。PI系樹脂前驅物含有氟原子時，容易降低所得之PI系薄膜之比誘電率。為了使PI系樹脂前驅物中含有氟原子，作為較佳之含氟取代基，有舉例如氟基及三氟甲基。

且，本發明之另一實施形態中，PI系樹脂前驅物以提高所得之PI系薄膜與銅箔等之基材之接著性之觀點，不含有氟原子較佳。且，PI系樹脂前驅物若含有氟，則會有降低分子鏈間之相互作用之傾向，若不含有氟原子，則容易抑制由PI系樹脂前驅物所得之PI系樹脂之高次構造之旋轉，也具有容易降低所得之PI系薄膜之Df，容易提升曲折耐性之傾向。

【0074】PI系樹脂前驅物含有鹵素原子時，PI系樹脂

前驅物中之鹵素原子，尤其是氟原子之含量以PI系樹脂前驅物之質量為基準，較佳為0.1~35質量%，再較佳為0.1~30質量%，更較佳為0.1~20質量%，特別佳為0.1~10質量%。鹵素原子之含量若在上述下限以上，則容易提高所得之PI系薄膜之耐熱性及誘電特性。鹵素原子之含量若在上述上限以下，則在成本面較有利，容易降低PI系薄膜之CTE，且容易合成PI系樹脂。誘電特性意指比包含誘電率及誘電正切且關於誘電之特性，誘電特性若提高或提升，則表示比誘電率及/或誘電正切降低。

【0075】

[聚亞醯胺系樹脂前驅物之製造方法]

本發明之PI系樹脂前驅物係藉由使四羧酸酐與二胺反應所得。且，除了四羧氧化化合物之外，亦可使其與二羧氧化化合物、三羧氧化化合物反應。

【0076】作為PI系樹脂前驅物之合成中所使用之四羧酸酐，有舉出芳香族四羧酸二酐等之芳香族四羧氧化化合物；及脂肪族四羧酸二酐等之脂肪族四羧氧化化合物；等。四羧氧化化合物亦可單獨使用，亦可組合2種以上來使用。四羧氧化化合物除了二酐之外，亦可為酸氯化物等之四羧氧化化合物類似物。

作為四羧氧化化合物，有舉例如上述式(1)表示之四羧酸酐，較佳為有舉出式(a1)表示之四羧酸酐或式(a2)表示之四羧酸酐。

【0077】作為四羧氧化化合物之具體例，有舉出苯均四

酸酐(以下，有時記載為PMDA)、4,4'-(4,4'-異亞丙基二苯氧基)二苯二甲酸酐(以下，有時記載為BPADA)、1,4,5,8-萘四羧酸二酐、3,3',4,4'-聯苯基四羧酸二酐(以下，有時記載為BPDA)、4,4'-(六氟異亞丙基)二苯二甲酸二酐(以下，有時記載為6FDA)、4,4'-氧基二苯二甲酸二酐(以下，有時記載為ODPA)、2,2',3,3'-、2,3,3',4'-或3,3',4,4'-二苯酮四羧酸二酐、2,3',3,4'-聯苯基四羧酸二酐、2,2',3,3'-聯苯基四羧酸二酐、p-亞苯雙(偏苯三甲酸單酯酸二酐)(以下，有時記載為TAHQ)、偏苯三甲酸酐與2,2',3,3',5,5'-六甲基-4,4'-雙酚之酯化物(以下，有時記載為TMPBP)、4,4'-雙(1,3-二氧-1,3-二氫基異苯并呋喃-5-基羰基氧基)聯苯基(以下，有時記載為BP-TME)、2,3',3,4'-二苯基醚四羧酸二酐、雙(2,3-二羧基苯基)醚二酐、3,3'',4,4''-p-三苯基四羧酸二酐、2,3,3'',4''-p-三苯基四羧酸二酐、2,2'',3,3''-p-三苯基四羧酸二酐、2,2-雙(2,3-二羧基苯基)-丙烷二酐、2,2-雙(3,4-二羧基苯基)-丙烷二酐、雙(2,3-二羧基苯基)甲烷二酐、雙(3,4-二羧基苯基)甲烷二酐、1,1-雙(2,3-二羧基苯基)乙烷二酐、1,1-雙(3,4-二羧基苯基)乙烷二酐、1,2,7,8-、1,2,6,7-菲-四羧酸二酐、1,2,9,10-菲-四羧酸二酐、2,2-雙(3,4-二羧基苯基)四氟丙烷二酐、1,2,4,5-環己烷四羧酸二酐(以下，有時記載為HPMDA)、2,3,5,6-環己烷四羧酸二酐、2,3,6,7-萘四羧酸二酐、1,2,5,6-萘四羧酸二酐、環戊烷-1,2,3,4-四羧酸二酐、4,4'-雙(2,3-二羧基苯氧基)二苯基甲烷二酐、1,2,3,4-環丁烷四

羧酸二酐(以下，有時記載為CBDA)、降莖烷-2-旋螺環- α' -旋螺環-2''-降莖烷-5,5',6,6'-四羧酸酐、p-亞苯雙(苯三甲酸酐)、3,3',4,4'-二苯基砜基四羧酸二酐、2,3,6,7-蔥四羧酸二酐、4,8-二甲基-1,2,3,5,6,7-六氫基萘-1,2,5,6-四羧酸二酐、2,6-二氯萘-1,4,5,8-四羧酸二酐、2,7-二氯萘-1,4,5,8-四羧酸二酐、2,3,6,7-四氯萘-1,4,5,8-四羧酸二酐、2,3,6,7-四氯萘-2,3,6,7-四羧酸二酐、1,4,5,8-四氯萘-1,4,5,8-四羧酸二酐、1,4,5,8-四氯萘-2,3,6,7-四羧酸二酐、2,3,8,9-芘-四羧酸二酐、3,4,9,10-芘-四羧酸二酐、4,5,10,11-芘-四羧酸二酐、5,6,11,12-芘-四羧酸二酐、吡嗪-2,3,5,6-四羧酸二酐、吡咯啉-2,3,4,5-四羧酸二酐、噻吩-2,3,4,5-四羧酸二酐、雙(2,3-二羧基苯基)砜基二酐、雙(3,4-二羧基苯基)砜基二酐等。此等之中，以亞醯胺化溫度即使為低溫，也容易降低所得之PI系薄膜之Df，容易提升曲折耐性之觀點，為BPDA、TAHQ、BP-TME較佳。此等之四羧氧化合物能夠為單獨或組合二種以上來使用。

【0078】作為PI系樹脂前驅物之合成所使用之二胺化合物，有舉例如脂肪族二胺、芳香族二胺及此等之混合物。且，本實施形態中「芳香族二胺」意指具有芳香環之二胺，其構造的一部分亦可包含脂肪族基或其他取代基。此芳香環亦可為單環或縮合環，有例示苯環、萘環、蔥環及蒽環等，但不限定於此等。此等之中，較佳為苯環。且「脂肪族二胺」意指具有脂肪族基之二胺，且其構造的一部分亦可包含其他取代基，但不具有芳香環。

作為二胺化合物，有舉例如上述式(2)表示之二胺化合物，較佳為式(b1)表示之二胺化合物或式(b2)表示之二胺化合物。

【0079】作為二胺化合物之具體例，有舉出1,4-二胺基環己烷、4,4'-二胺基-2,2'-二甲基聯苯基(以下，有時記載為m-Tb)、4,4'-二胺基-3,3'-二甲基聯苯基、2,2'-雙(三氟甲基)-4,4'-二胺基二苯基(以下，有時記載為TFMB)、4,4'-二胺基二苯基醚、1,3-雙(3-胺基苯氧基)苯(以下，有時記載為1,3-APB)、1,4-雙(4-胺基苯氧基)苯(以下，有時記載為TPE-Q)、1,3-雙(4-胺基苯氧基)苯、2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙烷(有時記載為BAPP)、2,2'-二甲基-4,4'-二胺基聯苯、3,3'-二羥基-4,4'-二胺基聯苯、2,2-雙-[4-(3-胺基苯氧基)苯基]丙烷、雙[4-(4-胺基苯氧基)]聯苯、雙[4-(3-胺基苯氧基)]聯苯、雙[1-(4-胺基苯氧基)]聯苯、雙[1-(3-胺基苯氧基)]聯苯、雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]甲烷、雙[4-(3-胺基苯氧基)苯基]甲烷、雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]醚、雙[4-(3-胺基苯氧基)苯基]醚、雙[4-(4-胺基苯氧基)]二苯酮、雙[4-(3-胺基苯氧基)]二苯酮、2,2-雙-[4-(4-胺基苯氧基)苯基]六氟丙烷、2,2-雙-[4-(3-胺基苯氧基)苯基]六氟丙烷、4,4'-亞甲基二-o-甲苯胺、4,4'-亞甲基二-2,6-二甲苯胺、4,4'-亞甲基-2,6-二乙基苯胺、4,4'-亞甲基二苯胺、3,3'-亞甲基二苯胺、4,4'-二胺基二苯基丙烷、3,3'-二胺基二苯基丙烷、4,4'-二胺基二苯基乙烷、3,3'-二胺基二苯基乙烷、4,4'-二胺基二苯基甲烷、3,3'-二胺基二

苯基甲烷、3,3-二胺基二苯基醚、3,4'-二胺基二苯基醚、
 聯苯胺、3,3'-二胺基聯苯基、3,3'-二甲氧基聯苯胺、
 4,4''-二胺基-p-三苯、3,3''-二胺基-p-三苯、m-亞苯二胺、
 p-亞苯二胺(有時記載為p-PDA)、間苯二酚-雙(3-胺基苯
 基)醚、4,4'-[1,4-亞苯雙(1-甲基亞乙基)]雙苯胺、4,4'-
 [1,3-亞苯雙(1-甲基亞乙基)]雙苯胺、雙(p-胺基環己基)甲
 烷、雙(p-β-胺基-tert-丁基苯基)醚、雙(p-β-甲基-δ-胺基戊
 基)苯、p-雙(2-甲基-4-胺基戊基)苯、p-雙(1,1-二甲基-5-
 胺基戊基)苯、1,5-二胺基萘、2,6-二胺基萘、2,4-雙(β-胺
 基-tert-丁基)甲苯、2,4-二胺基甲苯、m-二甲苯-2,5-二
 胺、p-二甲苯-2,5-二胺、m-二甲苯撐基二胺、p-二甲苯撐
 基二胺、哌嗪、4,4'-二胺基-2,2'-雙(三氟甲基)雙環己
 烷、4,4'-二胺基二環己基甲烷、4,4''-二胺基-p-三苯、雙
 (4-胺基苯基)對苯二甲酸酯、1,4-雙(4-胺基苯氧基)-2,5-二
 -tert-丁基苯、4,4'-(1,3-亞苯二異亞丙基)雙苯胺、1,4-雙
 [2-(4-胺基苯基)-2-丙基]苯、2,4-二胺基-3,5-二乙基甲苯、
 2,6-二胺基-3,5-二乙基甲苯、4,4'-雙(3-胺基苯氧基)聯苯
 基、4,4'-(六氟亞丙基)二苯胺、1,2-二胺基乙烷、1,3-二胺
 基丙烷、1,4-二胺基丁烷、1,5-二胺基戊烷、1,6-二胺基己
 烷、1,2-二胺基丙烷、1,2-二胺基丁烷、1,3-二胺基丁烷、
 2-甲基-1,2-二胺基丙烷、2-甲基-1,3-二胺基丙烷、1,3-雙
 (胺基甲基)環己烷、1,4-雙(胺基甲基)環己烷、降莖烷二
 胺、2'-甲氧基-4,4'-二胺基苯甲醯苯胺、4,4'-二胺基苯甲
 醯苯胺、雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]砒基、雙[4-(3-胺基苯

氧基)苯基]砜基、9,9-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]蒾、9,9-雙[4-(3-胺基苯氧基)苯基]蒾、4,4'-二胺基硫化二苯、3,3'-二胺基硫化二苯、4,4'-二胺基二苯基砜基、3,3'-二胺基二苯基砜基、2,5-二胺基-1,3,4-噁唑、雙[4,4'-(4-胺基苯氧基)]苯甲醯苯胺、雙[4,4'-(3-胺基苯氧基)]苯甲醯苯胺、2,6-二胺基吡啶、2,5-二胺基吡啶等。此等之中，以亞醯胺化溫度即使為低溫，也容易降低所得之PI系薄膜之Df，容易提升曲折耐性之觀點，為m-Tb、BAPP、TPE-Q、1,3-雙(4-胺基苯氧基)苯等較佳，為m-Tb、BAPP等再較佳。二胺化合物能夠為單獨或組合二種以上來使用。

【0080】且，本發明之PI系樹脂前驅物在不損害所得之PI系薄膜之各種物性之範圍內，除了上述PI系樹脂前驅物合成中所使用之四羧氧化化合物之外，亦可進而使其與其他四羧酸、二羧酸及三羧酸以及此等之酐及衍生物反應。

【0081】作為其他四羧酸，有舉出上述四羧氧化化合物之酐之水加成物。

【0082】作為二羧氧化化合物，有舉出芳香族二羧酸、脂肪族二羧酸及此等之類似酸氯化合物、酸酐等，亦可組合2種以上來使用。作為具體例，有舉出對苯二甲酸；異苯二甲酸；萘二羧酸；4,4'-聯苯基二羧酸；3,3'-聯苯基二羧酸；碳數8以下之鏈式烴基之二羧氧化化合物及2個安息香酸以單鍵、-O-、-CH₂-、-C(CH₃)₂-、-C(CF₃)₂-、-SO₂-或亞苯基連結之化合物，以及此等之酸氯化合物。

【0083】作為三羧氧化化合物，有舉出芳香族三羧酸、

脂肪族三羧酸及此等之類似酸氯化物、酸酐等，亦可組合2種以上來使用。作為具體例，有舉出1,2,4-苯三羧酸之酐；2,3,6-萘三羧酸-2,3-酐；苯二甲酸酐與安息香酸以單鍵、-O-、-CH₂-、-C(CH₃)₂-、-C(CF₃)₂-、-SO₂-或亞苯基連結之化合物。

【0084】PI系樹脂前驅物之製造中，二胺化合物、四羧氧化合物、二羧氧化合物及三羧氧化合物之使用量能夠因應所期望之PI系樹脂前驅物之各構成單位之比率來適當地選擇。

本發明中，相對於四羧氧化合物之總量1莫耳，將二胺化合物之總使用莫耳數作為胺比來定義。本發明之較適合一實施形態中，胺比相對於四羧氧化合物之總量1莫耳，較佳為0.90莫耳以上，較佳為0.999莫耳以下。且，另外一實施形態中，胺比相對於四羧氧化合物之總量1莫耳，較佳為1.001莫耳以上，較佳為1.10莫耳以下。

本發明之一實施形態中，胺比為1以下時，胺比較佳為0.90莫耳以上0.999莫耳以下，再較佳為0.95莫耳以上且0.997莫耳以下，更較佳為0.97莫耳以上且0.995莫耳以下。

本發明之一實施形態中，胺比為1以上時，胺比較佳為1.001莫耳以上1.1莫耳以下，再較佳為1.002莫耳以上且1.05莫耳以下，更較佳為1.003莫耳以上且1.03莫耳以下

胺比若接近1.0莫耳，則合成時會有分子量急速增大之傾向，若大幅地遠離1.0莫耳，則會有所得之PI系樹脂

之分子量容易降低之傾向。若分子量急速增大，則合成整體中會不均勻地成長，由PI系樹脂前驅物所得之PI系樹脂之物性會有較難安定之傾向。另一方面，分子量若較低，則會有機械物性降低之傾向。

【0085】二胺化合物與四羧氧化合物之反應溫度較佳為50℃以下，再較佳為40℃以下，更較佳為30℃以下。反應溫度若在上述上限以下，則容易降低所得之PI系薄膜之Df，且容易提升曲折耐性，此傾向在包含由包含酯鍵結之PI系樹脂前驅物所得之PI系樹脂，尤其是包含由包含構成單位(A1)之PI系樹脂前驅物所得之PI系樹脂之PI系薄膜中，特別明顯。且，二胺化合物與四羧氧化合物之反應溫度較佳為5℃以上，再較佳為10℃以上，更較佳為15℃以上。反應溫度若在上述下限以上，則容易提高反應速度，且有能夠縮短聚合時間之傾向。

反應時間並無特別限定，例如為0.5~72小時左右，較佳亦可為3~24小時。反應時間若在上述範圍內，則亞醯胺化溫度即使為低溫，也容易降低所得之PI系薄膜之Df。

【0086】二胺化合物與四羧氧化合物之反應在溶媒中進行較佳。作為溶媒，只要不對反應帶來影響即可，並無特別限定，但有舉例如水、甲醇、乙醇、乙二醇、異丙醇、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、丙二醇單甲基醚等之醇系溶媒；酚、甲酚等之酚系溶媒；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、乳酸乙酯等之酯系溶

媒； γ -丁內酯(以下，有時記載為 GBL)、 γ -戊內酯等之內酯系溶媒；丙酮、甲基乙基酮、環戊酮、環己酮、2-庚酮、甲基異丁基酮等之酮系溶媒；戊烷、己烷、庚烷等之脂肪族烴基溶媒；乙基環己烷等之脂環式烴基溶媒；甲苯、二甲苯等之芳香族烴基溶媒；乙腈等之腈系溶媒；四氫基呋喃及二甲氧基乙烷等之醚系溶媒；三氯甲烷及氯苯等之含氯溶媒；N,N-二甲基乙醯胺(以下，有時記載為 DMAc)、N,N-二甲基甲醯胺(以下，有時記載為 DMF)等之醯胺系溶媒；二甲基砜、二甲基亞砜、環丁砜等之含硫系溶媒；伸乙基碳酸酯、伸丙機碳酸酯等之碳酸酯系溶媒；N-甲基吡咯烷酮(以下，有時記載為 NMP)等之吡咯烷酮系溶媒；及此等之組合等。此等之中，以溶解性之觀點，較佳為酚系溶媒、內酯系溶媒、醯胺系溶媒、吡咯烷酮系溶媒，再較佳能夠適當地使用醯胺系溶媒。

【0087】本發明之一實施形態中，二胺化合物與四羧氧化合物之反應中使用之溶媒之沸點以亞醯胺化溫度即使為低溫，也容易降低所得之PI系薄膜之Df，容易提升曲折耐性之觀點，較佳為230℃以下，再較佳為200℃以下，更較佳為180℃以下。且，前述溶媒之沸點，以亞醯胺化溫度即使為低溫，也容易降低所得之PI系薄膜之Df觀點，較佳為100℃以上，再較佳為120℃以上。

【0088】二胺化合物與四羧氧化合物之反應，因應必要，亦可在氮環境、氬環境等之惰性環境下或減壓條件下進行，在惰性環境，例如氮環境或氬環境等之下，一邊在

經嚴格控制之去水溶媒中攪拌，一邊進行較佳。

【0089】 PI系樹脂前驅物能夠藉由慣用方法，例如過濾、濃縮、萃取、晶析、再結晶、柱狀層析等之分離手段，或組合此等之分離手段來分離純化並單離，亦可不經單離，將包含以PI系樹脂前驅物之合成所得之PI系樹脂前驅物之反應液使用在PI系樹脂之製造中。

【0090】

[聚亞醯胺系樹脂]

本發明亦包含由本發明之PI系樹脂前驅物所得之PI系樹脂。如後述，本發明之PI系樹脂為將上述PI系樹脂前驅物進行亞醯胺化而成之PI系樹脂。

【0091】 本發明之PI系樹脂由於是由本發明之PI系樹脂前驅物所得，以相同含量包含與本發明之PI系樹脂前驅物中包含之各構成單位，例如構成單位(A1)、構成單位(A2)、構成單位(B1)等相同之構成單位。因此，關於PI系樹脂中包含之構成單位之種類及其含量，與關於[聚亞醯胺系樹脂前驅物]之項中之各構成單位之種類及其含量之記載相同。

【0092】 本發明之一實施形態中，PI系樹脂中亦可含有能夠藉由例如上述含鹵素原子之取代基等來導入之鹵素原子，較佳為氟原子。PI系樹脂含有氟原子時，容易降低所得之PI系薄膜之比誘電率。為了在PI系樹脂中含有氟原子，作為較佳之含氟取代基，有舉例如氟基及三氟甲基。

且，本發明之另一實施形態中，PI系樹脂以提高所得

之PI系薄膜與銅箔等之基材之接著性之觀點，不含有氟原子較佳。且，PI系樹脂若含有氟，則會有減弱分子鏈間之相互作用之傾向，故不含有氟原子時，容易形成PI系樹脂之分子旋轉經抑制之高次構造，其結果，具有容易得到本發明效果之傾向。

【0093】PI系樹脂含有鹵素原子時，PI系樹脂中之鹵素原子，尤其是氟原子之含量，將PI系樹脂之質量作為基準，較佳為0.1~35質量%，再較佳為0.1~30質量%，更較佳為0.1~20質量%，尤其是較佳為0.1~10質量%。鹵素原子之含量若在上述下限以上，則容易提高所得之PI系薄膜之耐熱性及誘電特性。鹵素原子之含量若在上述上限以下，則在成本面較有利，容易降低PI系薄膜之CTE，且容易合成PI系樹脂。

【0094】本發明之一實施形態中，PI系樹脂之亞醯胺化率較佳為90%以上，再較佳為93%以上，更較佳為95%以上，通常為100%以下。以容易提升機械物性、熱物性及誘電特性之觀點，亞醯胺化率為上述下限以上較佳。亞醯胺化率表示，相對於來自PI系樹脂中之四羧氧化合物之構成單位之莫耳量之2倍值，PI系樹脂中之亞醯胺鍵結之莫耳量之比例。且，PI系樹脂包含三羧氧化合物時，表示相對於來自PI系樹脂中之四羧氧化合物之構成單位之莫耳量的2倍值與來自三羧氧化合物之構成單位之莫耳量之合計，PI系樹脂中之亞醯胺鍵結之莫耳量之比例。且，亞醯胺化率能夠藉由IR法、NMR法等來求出。

【0095】本發明之一實施形態中，PI系樹脂之聚苯乙烯換算之 M_w 較佳為比100,000大，再較佳為110,000以上，更較佳為120,000以上，特別佳為130,000以上，較佳為1,000,000以下，再較佳為700,000以下，更較佳為500,000以下，特別佳為300,000以下。 M_w 若為上述下限以上，則容易提升曲折耐性等之機械物性。 M_w 若為上述上限以下，則以製膜時之加工性之觀點較有利。

【0096】本發明之一實施形態中，PI系樹脂之 M_w 與 M_n 之比(M_w/M_n)以聚苯乙烯換算，較佳為3.5以上，再較佳為4.0以上，更較佳為4.2以上，更再較佳為4.5以上，特別佳為4.7以上，較佳為8.0以下，再較佳為7.0以下，更較佳為6.0以下，特別佳為5.5以下。且， M_w 及 M_n 能夠藉由進行膠透層析(以下，有時記載為GPC)測定，並以標準聚苯乙烯換算來求出。

【0097】本發明之一實施形態中，PI系樹脂之 T_g ，以即使熱亞醯胺化溫度較低溫，也容易降低所得之PI系薄膜之 D_f ，且容易提升曲折耐性之觀點，較佳為290℃以下，再較佳為未滿290℃，更較佳為280℃以下，更再較佳為275℃以下，特別佳為260℃以下，特別佳為250℃以下，特別是再較佳為240℃以下，以容易降低PI系薄膜之 D_f 之觀點及容易提高PI系薄膜之耐熱性之觀點，較佳為200℃以上，再較佳為202℃以上，更較佳為205℃以上。PI系樹脂之 T_g 能夠藉由動態黏彈性測定來測定，例如能夠以實施例記載之方法來測定。

【0098】PI系樹脂之T_g能夠藉由適當地調整構成PI系樹脂之構成單位之種類及此等構成，以及PI系樹脂之分子量及製造方法，尤其是亞醯胺化條件等來調整，例如上述說明中，藉由調整至作為較佳型態所記載之範圍內，來調整至上述範圍內。

【0099】本發明之一實施形態中，PI系樹脂之280℃中的儲存彈性率(以下，有時記載為E')，以容易降低所得之PI系薄膜之Df，且容易提升曲折耐性之觀點，較佳為 3×10^8 Pa以下，再較佳為 2×10^8 Pa以下，更較佳為 1.5×10^8 Pa以下，更再較佳為 1×10^8 Pa以下，特別佳為 0.8×10^8 Pa以下，容易抑制PI系薄膜在加工時之變形之觀點，較佳為 1×10^4 Pa以上，再較佳為 1×10^5 Pa以上，更較佳為 1×10^6 Pa以上。PI系樹脂之E'能夠藉由動態黏彈性測定來測定，例如能夠以實施例記載之方法來測定。

【0100】PI系樹脂之280℃中之E'能夠藉由適當地調整構成PI系樹脂之構成單位之種類及此等之構成，以及PI系樹脂之分子量及製造方法，尤其是亞醯胺化條件等來調整，例如上述說明中，藉由調整至作為較佳型態所記載之範圍內，來調整至上述範圍內。

【0101】

[聚亞醯胺系樹脂之製造方法]

本發明之PI系樹脂能夠藉由將本發明之PI系樹脂前驅物進行亞醯胺化來製造，並以200℃以上且未滿350℃之熱處理，將PI系樹脂前驅物進行亞醯胺化來製造較佳。

【0102】本發明中之PI系樹脂前驅物即使在低溫下進行亞醯胺化，也能夠降低包含所得之PI系樹脂之PI系薄膜之Df，且能夠提升曲折耐性，故亞醯胺化溫度較佳為未滿350℃，再較佳為340℃以下，更較佳為330℃以下，更再較佳為310℃以下，特別佳為300℃以下。且，亞醯胺化溫度以容易充分地提升亞醯胺化率之觀點，較佳為200℃以上，再較佳為210℃以上，更較佳為220℃以上。且，加熱亦可階段性地來行，例如亦可在50~150℃這種比較低溫下加熱，去除溶媒後，階段性地加熱至200℃以上且未滿350℃之範圍之溫度，來進行亞醯胺化。

【0103】本發明之一實施形態中，亞醯胺化中之反應時間較佳為30分~24小時，再較佳為1~12小時。且，本發明之一實施形態中，維持200℃以上之溫度之時間較佳為5~90分鐘，再較佳為15~70分鐘，更較佳為20~50分鐘。亞醯胺化中之200℃以上之反應時間若在上述範圍內，則容易充分地提升亞醯胺化率，容易防止樹脂之氧化惡化，並容易提升誘電特性或曲折耐性。

【0104】PI系樹脂能夠以慣用方法，例如過濾、濃縮、萃取、晶析，再結晶、柱狀層析等之分離手段，或組合此等之分離手段來分離純化並單離。

【0105】

[聚亞醯胺系薄膜]

本發明之PI系薄膜包含由本發明之PI系樹脂前驅物所得之PI系樹脂。

本發明之PI系薄膜即使亞醯胺化溫度為低溫，Df也較低且曲折耐性也較優異。因此，本發明亦包含包含本發明PI系樹脂之PI系薄膜。且，本發明中，亦包含PI系薄膜，該PI系薄膜包含藉由將PI系樹脂前驅物以200°C以上且未滿350°C之熱處理來進行亞醯胺化所得之PI系樹脂。

【0106】本發明之一實施形態中，PI系薄膜中之PI系樹脂之含量相對於本發明之PI系薄膜之質量，較佳為60質量%以上，再較佳為70質量%以上，更較佳為80質量%以上，特別佳為90質量%以上。且，PI系樹脂之含量之上限並無特別限制，相對於PI系薄膜之質量，例如為100質量%以下，較佳為99質量%以下，再較佳為95質量%以下。PI系樹脂之含量若在上述範圍，容易提升機械物性或熱物性。

【0107】本發明之PI系薄膜中，因應必要，能夠包含填料。作為填料，有舉出二氧化矽、氧化鋁等之金屬氧化物粒子、碳酸鈣等之無機鹽、氟樹脂、環烯烴聚合物等之聚合物粒子等。填料能夠以單獨或組合2種以上來使用。包含填料時，其含量相對於PI系薄膜之總質量，較佳為50質量%以下，再較佳為40質量%以下，更較佳為30質量%以下，較佳為0.01質量%以上。

【0108】且，本發明之一實施形態中，本發明之PI系薄膜中，因應必要，能夠包含添加劑。作為添加劑，有舉例如抗氧化劑、難燃劑、交聯劑、界面活性劑、相溶化劑、亞醯胺化觸媒、耐候劑、滑劑、抗阻斷劑、抗靜電

劑、防霧劑、無滴劑、顏料等。添加劑能夠為單獨或組合二種以上來使用。各種添加劑之含量在不損害本發明效果之範圍內能夠適當地來選擇，包含各種添加劑時，其合計含量相對於PI系薄膜之質量，較佳為7質量%以下，再較佳為5質量%以下，更較佳為4質量%以下，較佳為0.001質量%以上。

【0109】本發明之一實施形態中，PI系薄膜之CTE較佳為50ppm/K以下，再較佳為40ppm/K以下，更較佳為30ppm/K以下，更再較佳為25ppm/K以下，較佳為0ppm/K以上，再較佳為5ppm/K以上，更較佳為8ppm/K以上，更再較佳為12ppm/K以上。藉由設在上述範圍，銅箔與PI層之CTE會變得較近，能夠抑制積層薄膜之剝落。且，CTE能夠藉由例如熱機械分析裝置(以下，有時記載為「TMA」)來測定，並以實施例記載之方法來求出。

【0110】印刷電路要求傳送損失需變小。傳送損失以因誘電體所產生之電界而發生之損失之誘電損失，與因流入導體之電流所發生之損失之導體損失之和來表示。且，已熟知誘電損失大約與式(i)表示之指標E成比例。

【0111】

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

[式(i)中，Df表示誘電正切，Dk表示比誘電率]

【0112】5G用FPC中所使用之高頻率數域中，由於會有誘電損失變大之傾向，故特別要求前述指標E之值變小，且能夠抑制誘電損失之材料。

另一方面，高頻率信號是電流會集中於導體整個表面。故，已知導體損失會與連接之誘電體之誘電特性相關，並且大約與 $(Dk)^{1/2}$ 成比例。

【0113】由本發明之PI系樹脂前驅物所得之本發明之PI系薄膜如上述，PI系樹脂前驅物中，構成單位(A)滿足式(X)之關係，構成單位(B1)之含量超過30莫耳%，且Mw比100,000大，故藉由Df及Dk變小，誘電損失之指標E及導體損失也會變小，包含該PI系薄膜之回路中，也能夠降低傳送損失。

【0114】本發明之一實施形態中，PI系薄膜之10GHz中之誘電損失之指標E較佳為0.01以下，再較佳為0.009以下，更較佳為0.008以下，更再較佳為0.007以下，特別佳為0.006以下。前述指標E越小，則包含PI系薄膜之電子回路之傳送損失會變得越低，故前述指標E之下限並無特別限制，例如亦可為0以上。

【0115】本發明之一實施形態中，PI系薄膜之10GHz中之Df，以容易降低包含PI系薄膜之電子回路之傳送損失之觀點，較佳為未滿0.004，再較佳為0.0038以下，更較佳為0.0035以下，更再較佳為0.0033以下，特別較佳為0.0030以下，特別再較佳為0.0027以下，特別佳為0.0024以下。前述Df越小，則包含PI系薄膜之電子回路之傳送損失會變得越低，故前述Df之下限並無特別限制，例如亦可為0以上。

【0116】本發明之一實施形態中，PI系薄膜之10GHz

中之 Dk 較佳為未滿 3.50，再較佳為 3.45 以下，更較佳為 3.40 以下，更再較佳為 3.38 以下，特別較佳為 3.36 以下，特別再較佳為 3.33 以下，特別更較佳為 3.30 以下，特別佳為 3.27 以下，特別是再較佳為 3.22 以下。

【0117】PI 系薄膜之 Df 及 Dk 能夠使用向量網絡分析儀及共振器來測定，能夠以例如實施例記載之方法來測定。

【0118】由本發明之 PI 系樹脂前驅物所得之本發明之 PI 系薄膜如上述，PI 系樹脂前驅物中，構成單位 (A) 滿足前述式 (X) 之關係，構成單位 (B1) 之含量超過 30 莫耳%，且 M_w 比 100,000 大，故具有優異之曲折耐性，尤其是具有曲折耐性。本發明之 PI 系薄膜之根據 ASTM 規格 D2176-16 之 MIT 耐折疲勞試驗之破裂為止之曲折次數較佳為 20,000 次以上，再較佳為 30,000 次以上，更較佳為 50,000 次以上，更再較佳為 100,000 次以上，特別佳為 150,000 次以上，特別是再較佳為 200,000 次以上。前述曲折次數若在上述下限以上，則即使重複曲折，也能夠有效地抑制夾縫、破裂、折皺等之發生。且，前述曲折回數之上限並無特別限制，例如亦可為 10,000,000 次以下。且，MIT 耐折疲勞試驗能夠使用 MIT 耐折疲勞試驗機來測定，例如能夠以實施例記載之方法來測定。

【0119】本發明之一實施形態中，以容易降低 PI 系薄膜之 Df，提高曲折耐性之觀點，PI 系樹脂之 280°C 中之 E' 與包含該 PI 樹脂之 PI 系薄膜之 CTE 滿足式 (Y)：

$$120,000 \leq (\text{PI 系薄膜之 CTE}) \times (\text{PI 系樹脂之 } 280^\circ\text{C 中之})$$

$$E')^{1/2} \leq 850,000$$

之關係較佳。

【0120】本發明之一實施形態中，式(Y)之值以容易降低PI系薄膜之Df，且提高耐曲折性之觀點，較佳為超過120,000，再較佳為125,000以上，更較佳為135,000以上，較佳為750,000以下，再較佳為500,000以下，更較佳為450,000以下，更再較佳為400,000以下，特別佳為300,000以下，特別是再較佳為200,000以下，特別是更較佳為190,000以下。

【0121】本發明之PI系薄膜之厚度能夠因應用途來適當地選擇，較佳為5 μm 以上，再較佳為10 μm 以上，更較佳為20 μm 以上，較佳為500 μm 以下，再較佳為300 μm 以下，更較佳為100 μm 以下，特別佳為80 μm 以下，特別是再較佳為50 μm 以下。薄膜之厚度能夠使用膜厚計等來測定。且，本發明之薄膜為多層薄膜時，上述厚度表示單層部分之厚度。

【0122】本發明之PI系薄膜亦可藉由一般工業上所採用之方法，來施予電暈放電處理、電漿處理、臭氧處理等之表面處理。

【0123】本發明之PI系薄膜由於Df較低且曲折耐性優異，故能夠適當地利用在能夠對應於高頻率區域用之印刷電路基板或天線基板之基板材料等。FPC所使用之CCL等之金屬包層積層板被廣泛地使用於單層或複數層之PI系樹脂之單面或雙面具有銅箔層等之金屬薄層之積層體。將本

發明之PI系薄膜作為樹脂層來使用時，本發明之PI系薄膜即使亞醯胺化溫度為低溫，也能夠降低Df，故藉由於銅箔等之金屬箔上將PI系樹脂前驅物塗膜進行熱亞醯胺化，來製造CCL等之金屬包層積層板時，也能夠抑制金屬箔表面之惡化，故能夠得到具有優異之高頻率特性之CCL。

【0124】

[聚亞醯胺系薄膜之製造方法]

本發明之PI系薄膜例如能夠以包含以下步驟之方法來製造，

將包含本發明之PI系樹脂前驅物之PI系樹脂前驅物溶液塗布於基材上之步驟，及

藉由200℃以上且未滿350℃之熱處理，將PI系樹脂前驅物進行亞醯胺化之步驟。

【0125】

<聚亞醯胺系樹脂前驅物溶液之塗布步驟>

(PI系樹脂前驅物溶液之調製)

PI系樹脂前驅物溶液中包含本發明之PI系樹脂前驅物與溶媒，並能夠藉由混合本發明之PI系樹脂前驅物與溶媒來調製。且，本發明之一實施形態中，亦可因應必要，將包含藉由PI系樹脂前驅物之合成所得之PI系樹脂前驅物之反應液以溶媒來適當地稀釋，並作為PI系樹脂前驅物溶液來使用。

【0126】PI系樹脂前驅物溶液中包含之溶媒，有舉出作為PI系樹脂前驅物之製造中之二胺化合物與四羧氧化合

物之反應所使用之溶媒所例示者，較佳為內酯系溶媒、醯胺系溶媒、吡咯烷酮系溶媒，再較佳為醯胺系溶媒。且，本發明之一實施形態中，PI系樹脂前驅物溶液中包含之溶媒之沸點，以亞醯胺化溫度即使為低溫，也容易降低所得之PI系薄膜之Df，容易提升曲折耐性之觀點，較佳為230℃以下，再較佳為200℃以下，更較佳為180℃以下，特別佳為170℃以下。且，前述溶媒之沸點，以容易降低所得之PI系薄膜之Df，容易提升曲折耐性之觀點，較佳為100℃以上，再較佳為120℃以上。

【0127】PI系樹脂前驅物溶液中包含之PI系樹脂前驅物之含量，相對於PI系樹脂前驅物溶液之總量，較佳為8質量%以上，再較佳為10質量%以上，更較佳為12質量%以上，特別佳為13質量%以上，且，較佳為30質量%以下，再較佳為25質量%以下，更較佳為23質量%以下，特別佳為20質量%以下。PI系樹脂前驅物之含量若在上述範圍內，則製膜時之加工性較優異。

【0128】

(聚亞醯胺系樹脂前驅物溶液之塗布)

PI系樹脂前驅物溶液之塗布步驟係將PI系樹脂前驅物溶液塗布於基材上，並形成塗膜之步驟。

【0129】塗布步驟中，藉由公知塗布方法或塗布方法，並在基材上塗布組成物，形成塗膜。作為公知塗布方法，有舉例如製線條料塗布法、反轉塗布、凹版塗布等之卷軸塗布法、模具塗布法、點塗布法、唇狀塗布法、旋轉

塗布法、網印塗布法、噴泉式塗布法、浸漬法、噴霧法、簾式塗布法、夾槽塗布法、流涎成形法等。將PI系樹脂前驅物之溶液塗覆或塗布於基材上，亦可在基材上塗布單層PI系樹脂前驅物，將複數層PI系樹脂前驅物塗布於基材上。在基材上塗布複數層PI系樹脂前驅物時，亦可分成複次來塗布並乾燥，亦可同時塗布複數層。

【0130】作為基材之例，有舉出銅箔等之銅板、SUS箔、SUS帶等之SUS板、玻璃基板、PET薄膜、PEN薄膜、本發明之PI系薄膜以外之其他PI系樹脂薄膜、聚醯胺系樹脂薄膜等。其中，以耐熱性優異之觀點，較佳有舉出銅板、SUS板、玻璃基板、PET薄膜、PEN薄膜等，以與薄膜之密著性及成本之觀點，再較佳有舉出銅板、SUS板、玻璃基板或PET薄膜等。

【0131】

<亞醯胺化步驟>

亞醯胺化步驟係以200℃以上且未滿350℃之熱處理，將塗布於基材上之PI系樹脂前驅物進行亞醯胺化之步驟。

本發明之一實施形態中，亞醯胺化步驟係在PI系樹脂前驅物之亞醯胺化前，將塗布於基材上之PI系樹脂前驅物溶液，在例如未滿200℃這種比較低溫下加熱並乾燥，將所得之PI系樹脂前驅物之乾燥膜以200℃以上且未滿350℃之熱處理，進行亞醯胺化之步驟較佳。

且，本發明之一實施形態中，亦可將基材上之PI系樹脂前驅物之乾燥膜進行亞醯胺化，來得到PI系薄膜，亦可

將PI系樹脂前驅物之乾燥膜自基材剝離，將自基材剝離之該乾燥膜進行亞醯胺化，來得到PI系薄膜。

【0132】本發明之一實施形態中，塗布於基材上之PI系樹脂前驅物之乾燥溫度，只要是溶媒會乾燥並固形化之溫度範圍即可，並無特別限制，但以避免因急速乾燥所產生的表面粗糙之觀點及抑制加工時所發生之縐褶或污垢等之觀點，較佳為未滿300℃，再較佳為260℃以下，更較佳為200℃以下，更再較佳為180℃以下，且，以生產性之觀點，較佳為50℃以上，再較佳為80℃以上，更較佳為100℃以上。

【0133】本發明中之PI系樹脂前驅物，即使以低溫進行亞醯胺化，也能夠降低所得之PI系薄膜之Df，且能夠提升曲折耐性。亞醯胺化步驟中之熱處理溫度，亦即亞醯胺化溫度較佳為未滿350℃，再較佳為340℃以下，更較佳為330℃以下，更再較佳為310℃以下，特別佳為300℃以下。亞醯胺化溫度若在上述上限以下，則將銅箔等之金屬箔作為基材來使用時，也能夠抑制金屬箔等，尤其是銅箔之熱惡化，故容易得到高頻率特性及曲折耐性優異之CCL。且，亞醯胺化溫度以容易充分地提升亞醯胺化率之觀點，較佳為200℃以上，再較佳為210℃以上，更較佳為220℃以上。且，以容易得到平滑之薄膜之觀點，階段性地進行加熱較佳。例如，亦可在50~150℃這種比較低溫下來加熱並去除溶媒後，階段性地加熱至200℃以上且未滿350℃之範圍之溫度，來進行亞醯胺化。

【0134】本發明之一實施形態中，亞醯胺化之反應時間較佳為30分鐘~24小時，再較佳為1~12小時。且，本發明之一實施形態中，維持200℃以上之溫度之時間較佳為10分鐘~90分鐘，再較佳為15分鐘~70分鐘，更較佳為20分鐘~50分鐘。

【0135】亞醯胺化後能夠藉由將塗布於基材上之塗膜自基材剝離，得到PI系薄膜。本發明之一實施形態中，基材為銅箔等之金屬箔時，不須將塗膜自銅箔等之金屬箔剝離，來形成PI系薄膜，並能夠將在所得之銅箔等之金屬箔上有積層PI系薄膜之積層薄膜使用於CCL。

【0136】本發明之薄膜為多層薄膜時，能夠以例如共壓出加工法、壓出積層法、熱積層法、乾式積層法等之多層薄膜形成法來製造。

【0137】

[積層薄膜]

本發明之PI系薄膜之Df較低，且具有優異之曲折耐性，故能夠適合地使用於FPC所使用之金屬包層積層板之形成。因此包含將本發明之PI系薄膜作為PI層來使用，且包含PI層與金屬箔層之積層薄膜。本發明之一實施形態中，本發明之積層薄膜亦可僅在PI層單面包含金屬箔層，亦可包含於雙面。

【0138】本發明之一實施形態中，作為金屬箔，有舉例如銅箔、SUS箔、鋁箔等，但以導電性及金屬加工性之觀點，為銅箔較佳。

【0139】本發明之PI系薄膜即使熱亞醯胺化溫度較低溫，Df也較低，故能夠適合地使用於高頻率特性及曲折耐性優異之CCL之形成，故本發明之較適合之一實施形態中，本發明之積層薄膜為在本發明之PI系薄膜之單面或雙面包含銅箔層之積層薄膜較佳。

【0140】本發明之一實施形態中，金屬箔層，尤其是銅箔層之厚度較佳為 $1\mu\text{m}$ 以上，再較佳為 $5\mu\text{m}$ 以上，且以容易進行回路之微細化，且容易提升曲折耐性之觀點，較佳為 $100\mu\text{m}$ 以下，再較佳為 $50\mu\text{m}$ 以下，更較佳為 $30\mu\text{m}$ 以下，特別佳為 $20\mu\text{m}$ 以下。金屬箔層，尤其是銅箔層之厚度能夠使用膜厚計等來測定。且，PI系薄膜之雙面包含金屬箔層，尤其是銅箔層時，各金屬箔層，尤其是各銅箔層之厚度亦可互相相同或相異。

【0141】本發明之一實施形態中，積層薄膜之厚度較佳為 $5\mu\text{m}$ 以上，再較佳為 $10\mu\text{m}$ 以上，更較佳為 $15\mu\text{m}$ 以上，較佳為 $100\mu\text{m}$ 以下，再較佳為 $80\mu\text{m}$ 以下，更較佳為 $60\mu\text{m}$ 以下。積層薄膜之厚度能夠使用膜厚計等來測定。

【0142】本發明之積層薄膜中，除了PI系薄膜及金屬箔層，尤其是銅箔層以外，亦可包含機能層等之其他層。作為機能層，有舉出上述例示之層，例如亦可為包含熱可塑性PI系樹脂之熱可塑性PI系樹脂層或接著層等。機能層能夠為單獨或組合二種以上來使用。

【0143】本發明之一實施形態中，本發明之積層薄膜亦可為由金屬箔層及PI層構成之2層金屬包層積層板，或

由金屬箔層、PI層及接著層構成之3層金屬包層積層板，但以耐熱性、尺寸安定性及輕量化之觀點，為不包含接著層之2層金屬包層積層板較佳。

且，本發明之PI系薄膜係即使亞醯胺化溫度為低溫，Df也較低，且具有優異之曲折耐性，故即使藉由在銅箔上進行PI系樹脂前驅物塗膜之熱亞醯胺化，來製造金屬箔為銅箔之積層薄膜，也能夠抑制銅箔表面之惡化。因此，本發明之積層薄膜即使不包含接著層，也具有優異之高頻率特性。

【0144】 且，本發明之一實施形態中，本發明之PI系薄膜與金屬箔層，尤其是銅箔層亦可直接相接，PI系薄膜與金屬箔層，尤其是與銅箔層之間，亦可插入機能層，此等介隔著機能層來相接，但以容易提升機械物性及熱物性之觀點，PI系薄膜與金屬箔層，尤其是與銅箔層直接相接較佳。

亦可插入本發明之PI系薄膜與金屬箔層之間之機能層亦可為熱可塑性PI層。以容易提升機械物性及熱物性之觀點，與金屬箔層，尤其是與銅箔層直接相接之層為作為本發明之PI薄膜或機能層之熱可塑性PI層較佳。

【0145】

[積層薄膜之製造方法]

本發明之積層薄膜能夠藉由例如包含以下步驟之方法來製造，

將包含本發明之PI系樹脂前驅物之PI系樹脂前驅物溶

液塗布於基材上之步驟，及

以 200°C 以上且未滿 350°C 之熱處理，將 PI 系樹脂前驅物進行亞醯胺化，並將本發明之 PI 系薄膜形成基材上之步驟。

【0146】本發明之積層薄膜之製造方法中，關於「將包含本發明之 PI 系樹脂前驅物之 PI 系樹脂前驅物溶液塗布於基材上之步驟」及「以 200°C 以上且未滿 350°C 之熱處理，將 PI 系樹脂前驅物進行亞醯胺化，並將本發明之 PI 系薄膜形成基材上之步驟」，與[聚亞醯胺系薄膜之製造方法]之項中記載之各步驟相關之說明相同。

【0147】本發明之一實施形態中，基材為金屬箔較佳，為銅箔特別佳。關於金屬箔，尤其是關於銅箔之記載與[積層薄膜]之項記載之金屬箔相關之記載相同。

【0148】本發明之積層薄膜亦可藉由上述方法以外之方法，例如藉由在積層薄膜所包含之金屬箔以外之另一基材上塗布及乾燥包含本發明之 PI 系樹脂前驅物之 PI 系樹脂前驅物溶液，將所得之 PI 系樹脂前驅物之乾燥膜自前述基材剝離，將剝離後之前述 PI 系樹脂前驅物之乾燥膜貼合於金屬箔之方法來製造。作為貼合 PI 系樹脂前驅物之乾燥膜與金屬箔之方法，亦可採用加壓之方法、使用熱卷軸之積層方法等，貼合步驟中，亦可同時進行 PI 系樹脂前驅物之亞醯胺化。然而，本發明之 PI 系薄膜係即使亞醯胺化溫度為低溫，Df 也較低，且曲折耐性優異，故即使例如在銅箔上進行 PI 系樹脂前驅物塗膜之熱亞醯胺化來製造金屬箔為

銅箔之積層薄膜，也能夠抑制銅箔表面之惡化。因此，本發明之積層薄膜即使不經過如上述之貼合步驟來製造，也具有優異之高頻率特性及曲折耐性。

【0149】

[可撓式印刷電路基板]

由本發明之PI系樹脂前驅物所得之PI系薄膜之Df較低且具有優異之曲折耐性，故能夠適合作為FPC基板材料，尤其是可折式裝置用之FPC基板材料來利用。本發亦包含包含上述PI系薄膜之FPC基板。

[實施例]

【0150】以下，基於實施例及比較例來更具體地說明本發明，但本發明不限定於以下實施例。

【0151】實施例、比較例及參考例所使用之簡稱表示以下化合物。

BPDA：3,3',4,4'-聯苯基四羧酸二酐

TAHQ：p-亞苯雙(偏苯三甲酸單酯酸二酐)

PMDA：苯均四酸酐

BP-TME：4,4'-雙(1,3-二氧-1,3-二氫基異苯并呋喃-5-基羰基氧基)聯苯

m-Tb：4,4'-二胺基-2,2'-二甲基聯苯

BAPP：2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙烷

TPE-Q：1,4-雙(4-胺基苯氧基)苯

【0152】

[聚亞醯胺樹脂前驅物之合成]

(實施例 1)

使 m-Tb 27.00g(127.2mmol)溶解於 DMAc 421g後，添加 TAHQ 28.86g(63.0mmol)，並在氮環境下以 20°C 攪拌 1 小時。之後添加 BPDA 18.52g(63.0mmol)，在氮環境下以 20°C 攪拌 24 小時，得到 PI 樹脂前驅物組成物。相對於所使用之酸二酐單體，二胺單體之莫耳比為 1.01。所得之 PI 樹脂前驅物之聚苯乙烯換算分子量之 Mn 為 35,000，Mw 為 170,000。

【 0153】

(實施例 2~11、比較例 2~3)

除了將使用之單體種類及單體組成各自變更如表 1 所示以外，其餘與實施例 1 同樣地來得到 PI 樹脂前驅物組成物。添加單體之順序只要沒有特別記載，作為二胺、酸二酐之順序，二胺即以衍生構成單位 (B1)、(B2)、(B3) 之二胺之順序來添加，且酸二酐即以衍生構成單位 (A1)、(A2)、(A3) 之酸二酐之順序來添加。

【 0154】

[聚亞醯胺薄膜之製造]

使用 PI 樹脂前驅物之合成中所使用之溶媒，適當地稀釋實施例 1~11 及比較例 2、3 中所得之 PI 樹脂前驅物組成物，使 PI 樹脂前驅物之含量成為 10 質量%以上之範圍，將黏度調整至 40,000cps 以下，調製 PI 樹脂前驅物溶液。將 PI 樹脂前驅物溶液各自以如表 1 所示，以下述製膜條件 1~4 之

任一條件來製膜，得到由PI樹脂所成之PI薄膜。

【0155】

<製膜條件1>

將PI樹脂前驅物溶液流涎成形於玻璃基板上，使用塗抹器，以線速0.4m/分鐘來成形PI樹脂前驅物溶液之塗膜。將前述塗膜以120℃加熱30分鐘，將所得之薄膜自玻璃基板剝離後，將薄膜固定於金架。將固定於金架之薄膜於氧濃度7%環境下，以19分鐘的時間自30℃升溫至270℃後，以35分鐘的時間冷卻至200℃，製作PI薄膜。維持220℃以上之溫度的時間為23分鐘。且，維持200℃以上之溫度的時間為34分鐘。

【0156】

<製膜條件2>

將PI樹脂前驅物溶液流涎成形於電解銅箔(JX金屬(股)製，JXEFL-BHM 厚度12 μ m)之粗化面側(表面粗度；Rz=1.3 μ m)，使用塗抹器，以線速0.4m/分鐘來成形PI樹脂前驅物溶液之塗膜。將前述塗膜以120℃加熱30分鐘使其乾燥。之後，於金架上固定銅箔與前驅物之積層薄膜，在氧濃度1%環境下以9分鐘的時間自30℃升溫至320℃後，以320℃加熱6分鐘，以15分鐘的時間冷卻至200℃，製作PI薄膜與銅箔之積層薄膜。維持220℃以上之溫度的時間為21分鐘。且，維持200℃以上之溫度的時間為25分鐘。

將所得之PI薄膜與銅箔之積層薄膜在室溫下浸漬於大容量之濃度40質量%之鹽化第二鐵水溶液10分鐘，以目測

確認沒有銅之殘存後，以 80°C 乾燥 1 小時，得到單獨之 PI 薄膜。

【0157】

<製膜條件 3>

將 PI 樹脂前驅物溶液流涎成形於玻璃基板上，使用塗抹器，以線速 0.4m/分鐘形成樹脂前驅物溶液之塗膜。將前述塗膜以 120°C 加熱 30 分鐘，將所得之薄膜自玻璃基板剝離後，將薄膜固定於金架。將固定於金架之薄膜在氧濃度 1% 環境下，以 9 分鐘的時間，自 30°C 升溫至 320°C 後，以 320°C 加熱 6 分鐘，以 15 分鐘的時間冷卻至 200°C，製作 PI 薄膜。維持 220°C 以上之溫度的時間為 21 分鐘。且，維持 200°C 以上之溫度的時間為 25 分鐘。

【0158】

<製膜條件 4>

將 PI 樹脂前驅物溶液流涎成形於玻璃基板上，使用塗抹器，以線速 0.4m/分鐘來成形 PI 樹脂前驅物溶液之塗膜。將前述塗膜以 120°C 加熱 30 分鐘，將所得之薄膜自玻璃基板剝離後，將薄膜固定於金架。將固定於金架之薄膜在氧濃度 1% 環境下，以 5 分鐘的時間自 30°C 升溫至 320°C 後，以 320°C 加熱 5 分鐘，以 15 分鐘的時間冷卻至 200°C，製作 PI 薄膜。維持 220°C 以上之溫度的時間為 17 分鐘。且，維持 200°C 以上之溫度的時間為 21 分鐘。

【0159】

[聚亞醯胺樹脂前驅物之合成及聚亞醯胺薄膜之製造]

(比較例 1)

使 m-Tb 70.33g(331mmol)溶解於 NMP 720g 後，添加 BPDA 73.06g(248mmol)及 TAHQ 37.94g(83mmol)，在氮環境下以室溫攪拌 1 小時。之後，以 60℃ 攪拌 20 小時，得到 PI 樹脂前驅物組成物。且，PI 樹脂前驅物之聚苯乙烯換算之 M_w 為 91,000， M_n 為 27,000。將 PI 樹脂前驅物組成物以 NMP 適當地稀釋，調整黏度，調製 PI 樹脂前驅物溶液，將所得之 PI 樹脂前驅物溶液以前述製膜條件 1 來製膜，得到 PI 薄膜。

所得之 PI 薄膜中，其厚度為 30 μ m，Dk 為 3.45，Df 為 0.0040，指標 E 為 0.0074，至破裂為止之曲折次數為 886 次，CTE 為 38.2ppm。且，PI 樹脂之 T_g 為 255℃，280℃ 中之 E' 為 5.53×10^8 Pa， $CTE \times (E')^{1/2}$ 為 8.98×10^5 。

且，由儲存彈性率曲線使用接線法所求出之 T_g 為 230℃。

【0160】 關於實施例及比較例所得之 PI 樹脂前驅物及 PI 薄膜，進行各測定及評價。以下說明測定及評價方法。

【0161】

<重量平均分子量及數平均分子量之測定>

合成所得之 PI 樹脂前驅物之聚苯乙烯換算之 M_w 及 M_n 是使用 GPC 來測定。GPC 測定以下述條件來進行。

(1)前處理方法

將試料以 DMF 來稀釋後，將以 0.45 μ m 膜濾器過濾後者作為測定溶液。

(2)測定條件

管柱：連接兩根 TSKgel SuperAWM-H (內徑 6.0mm 且長度 150mm)

溶離液：DMF(添加 10mmol/L 溴化鋰，添加 30mmol/L 磷酸)

流量：0.6mL/分鐘

測出器：RI測出器

管柱溫度：40℃

注入量：20 μ L

分子量標準：標準聚苯乙烯

【0162】

<玻璃轉移溫度(Tg)之測定>

實施例及比較例所得之 PI 樹脂之 Tg 藉由如以下測定 PI 薄膜來求出。

使用動態黏彈性測定裝置(IT計測控制(股)製，DVA-220)，藉由以下之試料及條件下來測定，得到儲存彈性率(Storage modulus，E')與損失彈性率(Loss modulus，E'')之值之比之 $\tan\delta$ 曲線。將 $\tan\delta$ 曲線之波峰最頂點設為 Tg。

試驗片：長度 40mm，寬度 5mm，厚度 50 μ m(且厚度會因所使用之薄膜而變動)之立方體

實驗模式：單一頻率數，定速升溫

實驗樣式：拉伸

樣品抓取間隔長度：15mm

測定開始溫度：室溫~342℃

升溫速度：5°C /分鐘

頻率數：10Hz

靜/動應力比：1.8

主要收集數據：

(1)儲存彈性率(Storage modulus, E')

(2)損失彈性率(Loss modulus, E'')

(3) $\tan\delta(E''/E')$

【0163】

<儲存彈性率(E')之測定>

實施例及比較例所得之PI樹脂之280°C中之E'藉由與T_g之測定同樣地來進行動態黏彈性測定來求出。

【0164】

<線熱膨脹係數(CTE)之測定>

實施例及比較例所得之PI薄膜之CTE係使用TMA，並以下述條件來進行測定，算出自50°C至100°C之CTE。

裝置：(股)日立High-Tech Science 製 TMA/SS7100

荷重：50.0mN

溫度設計：自20°C至130°C以5°C/分鐘之速度升溫

試驗片：長度40mm，寬度5mm，厚度50μm(且厚度會因所使用之薄膜而動)之立方體

【0165】

<誘電損失之指標E之評價>

將薄膜之誘電損失之指標E以下述式來算出。

【0166】

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

【0167】

Df：誘電正切

Dk：比誘電率

【0168】

(Df及Dk之測定)

自實施例及比較例所得之PI薄膜切出50mm×50mm之測定樣品，將Df及Dk由以下條件來測定。以25℃/55%RH且24小時來調製測定試料後，進行測定。

裝置：ANRITSU(股)製 小型USB向量網絡分析儀(製品名：MS46122B)

(股)AET製空洞共振器(TE模式 10GHz型)

測定頻率數：10GHz

測定環境：23℃/50%RH

【0169】

<曲折耐性之評價>

實施例及比較例所得之PI薄膜之曲折耐性藉由以下條件測定薄膜之曲折次數來評價。將該薄膜使用啞鈴狀切刀，切割成長度100mm且寬度10mm之狹條狀。將切割後之薄膜裝載於根據ASTM規格D2176-16之MIT耐折疲勞試驗機((股)東洋精機製作所製，MIT-DA)上，以試驗速度175cpm，曲折角度135°，荷重750g及曲折夾板之R=1.0mm之條件，將該薄膜往內外兩方向交互曲折，測定至破裂為止之曲折次數。曲折次數越多，表示曲折耐性越優異。

【0170】將關於實施例及比較例所得之PI樹脂前驅物、PI樹脂及PI薄膜之各測定及評價結果以及胺比表示於表1。表1中， $CTE \times (E')^{1/2}$ 表示PI薄膜之 $CTE \times (PI$ 樹脂之 $280^\circ C$ 中之 $E')^{1/2}$ 。

【0171】

【表 1】

	單體組成			Mn	Mw	胺比	製膜條件	評價結果								
	酸二酐	二胺						Dk	Df	指標E	曲折次數 (次)	Tg (°C)	E' (Pa) @280°C	膜厚 (μm)	GTE (ppm/K)	CTE x (E') ^{1/2}
實施例 1	BPDA/TAHQ=50/50	m-Tb=100		35000	170000	1.01	條件1	3.37	0.0026	0.0048	185439	233	0.99×10^8	30	18.5	184000
實施例 2	BPDA/TAHQ=50/50	m-Tb/BAPP=97/3		29000	140000	1.01	條件1	3.38	0.0027	0.0050	373279	230	0.78×10^8	30	20.3	179000
實施例 3	BPDA/TAHQ=50/50	m-Tb/BAPP=90/10		35000	180000	1.01	條件1	3.35	0.0027	0.0049	244186	228	0.39×10^8	30	21.8	136000
實施例 4	BPDA/TAHQ=70/30	m-Tb/BAPP=90/10		34000	170000	1.01	條件1	3.35	0.0037	0.0068	161278	244	1.9×10^8	30	30.5	420000
實施例 5	BPDA/TAHQ=25/75	m-Tb/BAPP=90/10		22000	110000	1.01	條件2	3.34	0.0031	0.0057	188762	260	5.82×10^8	30	20.7	499000
實施例 6	BPDA/TAHQ=70/30	m-Tb/BAPP=70/30		33000	180000	1.01	條件1	3.26	0.0038	0.0069	178318	235	0.20×10^8	30	42.6	191000
實施例 7	BPDA/TAHQ/PMDA=30/50/20	m-Tb=100		23000	110000	1.02	條件2	3.34	0.0033	0.0060	30365	241	0.29×10^8	30	22.7	122000
比較例 2	BPDA/TAHQ/PMDA=40/40/20	m-Tb/BAPP=70/30		21000	100000	1.02	條件2	3.24	0.0033	0.0059	15469	233	0.08×10^8	30	40.9	116000
實施例 8	BPDA/TAHQ=50/50	m-Tb/TPE-Q=50/50		30000	150000	1.01	條件2	3.31	0.0026	0.0047	129206	220	0.48×10^8	30	35.5	246000
實施例 9	BPDA/BP-TME=50/50	m-Tb/BAPP=90/10		28000	130000	1.01	條件3	3.4	0.0023	0.0042	161409	228	0.60×10^8	30	18.3	142000
實施例 10	BPDA/BP-TME=70/30	m-Tb/BAPP=90/10		33000	120000	1.01	條件4	3.34	0.0026	0.0048	129075	238	0.22×10^8	28	26.0	122000
實施例 11	BPDA/BP-TME/PMDA/ =50/30/20	m-Tb/TPE-Q=70/30		28000	120000	1.01	條件3	3.39	0.0020	0.0037	29400	235	0.03×10^8	30	25.6	44300
比較例 3	BPDA/TAHQ=50/50	PDA=100		-	-	1.01	條件1	3.60	0.0048	0.0091	-	298	15.4×10^8	30	10.7	-

【0172】如表1所示能夠確認，由實施例1~11之PI樹脂前驅物所得之PI薄膜即使亞醯胺化處理之最高溫度為270℃或320℃這種低溫，相較於比較例，Df也較低且曲折耐性也較優。因此，由本發明之PI系樹脂前驅物所得之PI系薄膜即使於銅箔等之金屬箔上將PI樹脂前驅物溶液進行澆鑄製膜，並藉由在金屬箔上將PI樹脂前驅物溶液之塗膜進行熱亞醯胺化來製造，也能夠抑制金屬箔之表面粗糙等之熱惡化，故能夠對應於高頻率區域，且能夠適用於可折式裝置之傳送損失也變小，能夠適當地使用在曲折耐性優異之CCL。其結果，能夠提供誘電損失較小之FPC。

除此之外，藉由使用本發明之PI樹脂前驅物，以與銅箔等之金屬箔積層之構成來進行亞醯胺化，不須將金屬箔暴露在高溫，即能夠製造FPC，並抑制金屬箔之表面粗糙、氧化等，導體損失亦變小，故能夠提供抑制誘電損失與導體損失之和之傳送損失之FPC。進而，銅箔等之金屬箔不須暴露在高溫，故能夠提供一種抑制因加熱而使金屬箔之結晶粒徑增大所造成之曲折耐性降低，且PI薄膜與金屬箔會同時抵抗連續曲折，曲折耐性優異之FPC。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種聚亞醯胺系樹脂前驅物，其係包含來自四羧酸酐之構成單位(A)與來自二胺之構成單位(B)之聚亞醯胺系樹脂前驅物，

前述構成單位(A)包含來自含酯鍵結之四羧酸酐之構成單位(A1)及來自含聯苯骨架之四羧酸酐之構成單位(A2)，

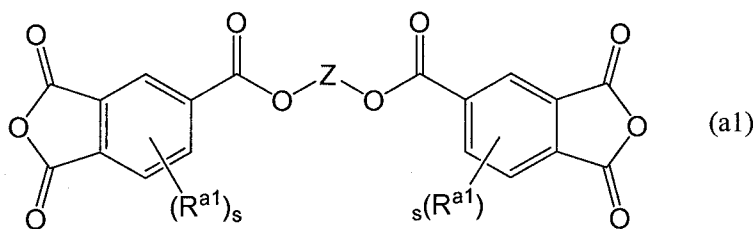
前述構成單位(A)滿足式(X)之關係，

(來自前述構成單位(A1)及前述構成單位(A2)以外之四羧酸酐之構成單位(A3)之含量)/(前述構成單位(A1)及前述構成單位(A2)之總量) <0.67 (X)，

前述構成單位(B)包含來自含聯苯骨架之二胺之構成單位(B1)，前述構成單位(B1)之含量相對於前述構成單位(B)之總量，超過30莫耳%，

前述聚亞醯胺系樹脂前驅物之聚苯乙烯換算之重量平均分子量比100,000更大。

【請求項2】如請求項1之聚亞醯胺系樹脂前驅物，其中，前述構成單位(A1)係式(a1)表示之來自四羧酸酐之構成單位(a1)，

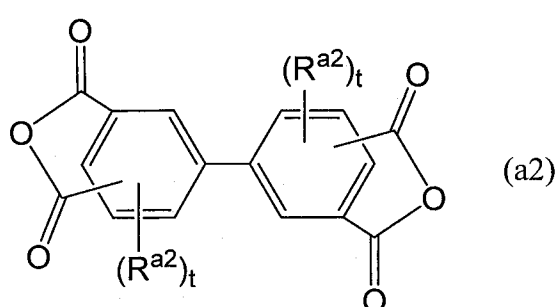


[式(a1)中，Z表示2價有機基，

R^{a1} 各自獨立表示鹵素原子，或亦可具有鹵素原子之烷基、烷氧基、芳基或者芳基氧基，

s 各自獨立表示0~3之整數]。

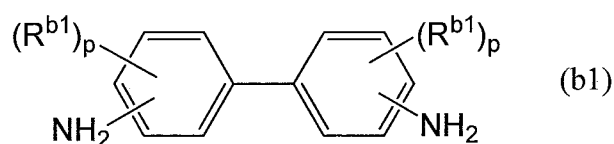
【請求項3】如請求項1或2之聚亞醯胺系樹脂前驅物，其中，前述構成單位(A2)係表示式(a2)表示之來自四羧酸酐之構成單位(a2)，



[式(a2)中， R^{a2} 各自獨立表示鹵素原子，或亦可具有鹵素原子之烷基、烷氧基、芳基或者芳基氧基，

t 各自獨立表示0~3之整數]。

【請求項4】如請求項1~3中任一項之聚亞醯胺系樹脂前驅物，其中，前述構成單位(B1)係式(b1)表示之來自二胺之構成單位(b1)，

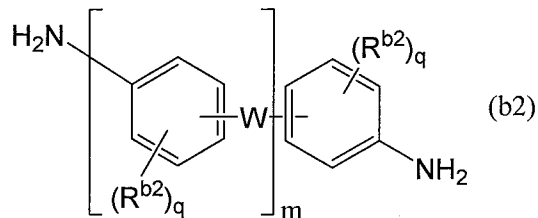


[式(b1)中， R^{b1} 各自獨立表示鹵素原子，或亦可具有鹵素原子之烷基、烷氧基、芳基或者芳基氧基，

p 表示0~4之整數]。

【請求項5】如請求項1~4中任一項之聚亞醯胺系樹脂

前驅物，其中，前述構成單位(B)進而包含式(b2)表示之來自二胺之構成單位(b2)，



[式(b2)中， R^{b2} 各自獨立表示鹵素原子，或亦可具有鹵素原子之烷基、烷氧基、芳基或者芳基氧基，

W各自獨立表示 -O-、-CH₂-、-CH₂-CH₂-、-CH(CH₃)-、-C(CH₃)₂-、-C(CF₃)₂-、-COO-、-OOC-、-SO₂-、-S-、-CO-或 -N(R^c)-，R^c表示氫原子、亦可經鹵素原子之碳數1~12之一價烴基，

m為1~4之整數，

q各自獨立表示0~4之整數]。

【請求項6】如請求項5之聚亞醯胺系樹脂前驅物，其中，前述構成單位(b2)中，m為3，W各自獨立表示-O-或-C(CH₃)₂-。

【請求項7】一種聚亞醯胺系樹脂，其係由如請求項1~6中任一項之聚亞醯胺系樹脂前驅物所得。

【請求項8】如請求項7之聚亞醯胺系樹脂，其係玻璃轉移溫度為200~290℃。

【請求項9】如請求項7或8之聚亞醯胺系樹脂，其中，280℃時之儲存彈性率未滿 3×10^8 Pa。

【請求項10】一種聚亞醯胺系薄膜，其係包含如請求

項7~9中任一項之聚亞醯胺系樹脂。

【請求項11】如請求項10之聚亞醯胺系薄膜，其中，10GHz中之誘電正切為0.004以下。

【請求項12】一種積層薄膜，其係在如請求項10或11之聚亞醯胺系薄膜之單面或雙面包含金屬箔層。

【請求項13】一種可撓式印刷電路基板，其係包含如請求項10或11之聚亞醯胺系薄膜。