



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0078554
(43) 공개일자 2023년06월02일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 73/14 (2006.01) B32B 15/08 (2006.01)
C08G 73/10 (2006.01) C08J 5/18 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C08G 73/14 (2013.01)
B32B 15/08 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2022-0159470
- (22) 출원일자 2022년11월24일
심사청구일자 없음
- (30) 우선권주장
JP-P-2021-192532 2021년11월26일 일본(JP)

- (71) 출원인
스미토모 가가꾸 가부시키키가이샤
일본국 도쿄도 츄오쿠 니혼바시 2쵸메 7반 1코
- (72) 발명자
츠카다 히로유키
일본국 도쿄도 츄오쿠 니혼바시 2쵸메 7반 1코 스미토모 가가꾸 가부시키키가이샤 내
오누마 유스케
일본국 오사카후 오사카시 고노하나구 가스가데나카 3쵸메 1반 98고 스미토모 가가꾸 가부시키키가이샤 내
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
특허법인(유)화우

전체 청구항 수 : 총 13 항

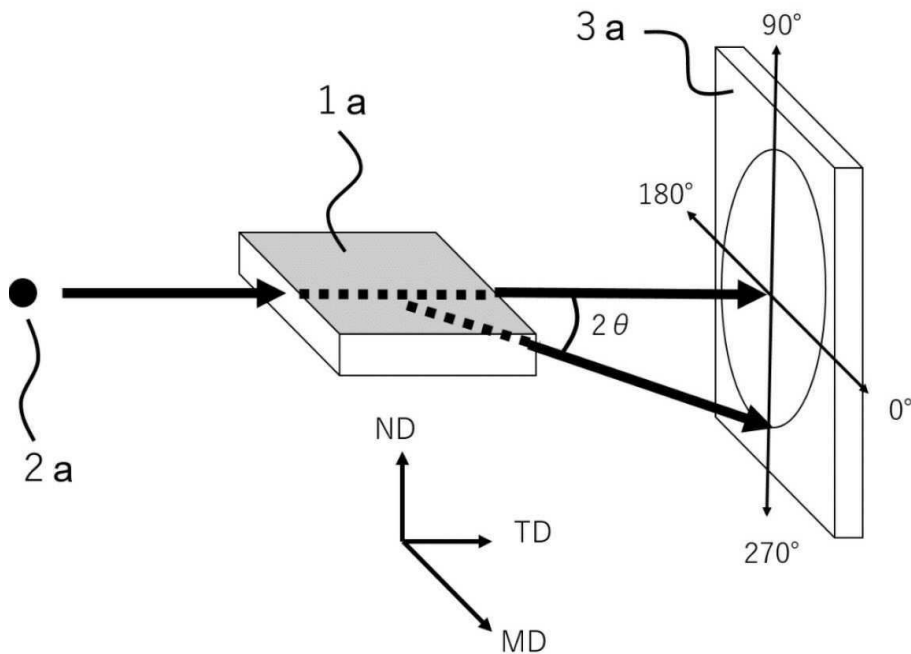
(54) 발명의 명칭 폴리이미드계 수지

(57) 요약

테트라카르본산 무수물 유래의 구성단위 (A)와 디아민 유래의 구성단위 (B)를 함유하는 폴리이미드계 수지로서, 테트라카르본산 무수물 유래의 구성단위 (A)는, 에스테르 결합 함유 테트라카르본산 무수물 유래의 구성단위 (A1) 및 비페닐 골격 함유 테트라카르본산 무수물 유래의 구성단위 (A2)를 포함하고,

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



디아민 유래의 구성단위 (B)는, 비페닐 골격 함유 디아민 유래의 구성단위 (B1)을 포함하며,
상기 구성단위 (A1)의 함유량은, 상기 구성단위 (A)의 총량에 대하여 15~75 몰%이고,
상기 구성단위 (A2)의 함유량은, 상기 구성단위 (A)의 총량에 대하여 25~85 몰%이고,
상기 구성단위 (A1)과 상기 구성단위 (A2)의 합계 함유량은, 상기 구성단위 (A)의 총량에 대하여 60 몰% 이상이고,
상기 구성단위 (B1)의 함유량은, 상기 구성단위 (B)의 총량에 대하여 30 몰%를 초과하는, 폴리이미드계 수지.

(52) CPC특허분류

C08G 73/1039 (2013.01)

C08G 73/1075 (2013.01)

C08J 5/18 (2021.05)

B32B 2379/08 (2013.01)

B32B 2457/08 (2013.01)

C08J 2379/08 (2013.01)

(72) 발명자

다카타 아츠히로

일본국 오사카후 오사카시 고노하나구 가스가데나
카 3초메 1반 98고 스미또모 가가꾸 가부시키키가이
샤 내

다카오카 유타

일본국 오사카후 오사카시 고노하나구 가스가데나
카 3초메 1반 98고 스미또모 가가꾸 가부시키키가이
샤 내

미야모토 고지

일본국 오사카후 오사카시 고노하나구 가스가데나
카 3초메 1반 98고 스미또모 가가꾸 가부시키키가이
샤 내

명세서

청구범위

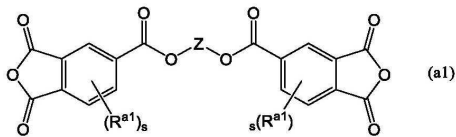
청구항 1

테트라카르본산 무수물 유래의 구성단위 (A)와 디아민 유래의 구성단위 (B)를 함유하는 폴리이미드계 수지로서,
 테트라카르본산 무수물 유래의 구성단위 (A)는, 에스테르 결합 함유 테트라카르본산 무수물 유래의 구성단위 (A1) 및 비페닐 골격 함유 테트라카르본산 무수물 유래의 구성단위 (A2)를 포함하고,
 디아민 유래의 구성단위 (B)는, 비페닐 골격 함유 디아민 유래의 구성단위 (B1)을 포함하며,
 상기 구성단위 (A1)의 함유량은, 상기 구성단위 (A)의 총량에 대하여 15~75 몰%이고,
 상기 구성단위 (A2)의 함유량은, 상기 구성단위 (A)의 총량에 대하여 25~85 몰%이고,
 상기 구성단위 (A1)과 상기 구성단위 (A2)의 합계 함유량은, 상기 구성단위 (A)의 총량에 대하여 60 몰% 이상이고,
 상기 구성단위 (B1)의 함유량은, 상기 구성단위 (B)의 총량에 대하여 30 몰%를 초과하는, 폴리이미드계 수지.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 구성단위 (A1)은, 식 (a1):



[식 (a1) 중, Z는 2개의 유기기를 나타내고,

R^{a1} 은, 서로 독립적으로, 할로겐 원자, 또는 할로겐 원자를 가져도 되는 알킬기, 알콕시기, 아릴기 또는 아릴옥시기를 나타내고,

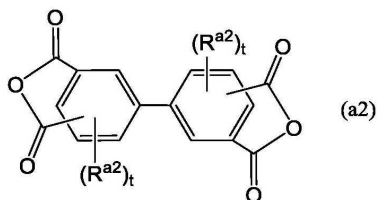
s는 서로 독립적으로, 0~3의 정수를 나타냄]

로 나타내어지는 테트라카르본산 무수물 유래의 구성단위 (a1)인, 폴리이미드계 수지.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 구성단위 (A2)는, 식 (a2):



[식 (a2) 중, R^{a2} 는, 서로 독립적으로, 할로겐 원자, 또는 할로겐 원자를 가져도 되는 알킬기, 알콕시기, 아릴기 또는 아릴옥시기를 나타내고,

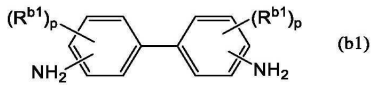
t는, 서로 독립적으로, 0~3의 정수를 나타냄]

로 나타내어지는 테트라카르본산 무수물 유래의 구성단위 (a2)인, 폴리이미드계 수지.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 구성단위 (B1)은, 식 (b1):



[식 (b1) 중, R^{b1} 은, 서로 독립적으로, 할로겐 원자, 또는 할로겐 원자를 가져도 되는 알킬기, 알콕시기, 아릴기 또는 아릴옥시기를 나타내고,

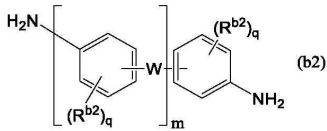
p 는 0~4의 정수를 나타냄]

로 나타내어지는 디아민 유래의 구성단위 (b1)인, 폴리이미드계 수지.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 구성단위 (B)는, 식 (b2):



[식 (b2) 중, R^{b2} 는, 서로 독립적으로, 할로겐 원자, 또는 할로겐 원자를 가져도 되는 알킬기, 알콕시기, 아릴기 또는 아릴옥시기를 나타내고, R^{b2} 에 포함되는 수소 원자는, 서로 독립적으로, 할로겐 원자에 의해 치환되어 있어도 되고,

W 는, 서로 독립적으로, $-O-$, $-CH_2-$, $-CH_2-CH_2-$, $-CH(CH_3)-$, $-C(CH_3)_2-$, $-C(CF_3)_2-$, $-COO-$, $-OOC-$, $-SO_2-$, $-S-$, $-CO-$ 또는 $-N(R^c)-$ 를 나타내고, R^c 는 수소 원자, 할로겐 원자에 의해 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~12의 1가의 탄화수소기를 나타내고,

m 은 0~4의 정수를 나타내고,

q 는 서로 독립적으로, 0~4의 정수를 나타냄]

로 나타내어지는 디아민 유래의 구성단위 (b2)를 포함하는, 폴리이미드계 수지.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 구성단위 (b2) 중, m 이 3이고, W 가 서로 독립적으로, $-O-$ 또는 $-C(CH_3)_2-$ 인, 폴리이미드계 수지.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

유리 전이 온도는 200~290℃인, 폴리이미드계 수지.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 기재된 폴리이미드계 수지를 포함하는 폴리이미드계 필름.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

10 GHz에 있어서의 유전 정접은 0.004 미만인, 폴리이미드계 필름.

청구항 10

제 8 항에 있어서,
두께는 5~100 μm인, 폴리이미드계 필름.

청구항 11

제 8 항에 기재된 폴리이미드계 필름의 편면 또는 양면에 금속박층을 포함하는 적층 필름.

청구항 12

제 8 항에 기재된 폴리이미드계 필름을 포함하는 플렉시블 프린트 회로 기판.

청구항 13

테트라카르본산 무수물 유래의 구성단위와 디아민 유래의 구성단위를 포함하는 폴리이미드 수지 전구체 용액을 기재 상에 도공하는 공정, 및

200℃ 이상 500℃ 이하의 열처리에 의해서, 폴리이미드 수지 전구체를 이미드화하는 공정을 포함하는, 제 8 항에 기재된 폴리이미드계 필름의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 고주파 대역용의 프린트 회로 기판이나 안테나 기판에 대응 가능한 기판 재료 등에 이용할 수 있는 폴리이미드계 필름을 형성 가능한 폴리이미드계 수지, 당해 폴리이미드계 필름 및 그 제조 방법, 및 당해 폴리이미드계 필름을 포함하는 적층 필름 및 플렉시블 프린트 회로 기판에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 플렉시블 프린트 회로 기판(이하, FPC라고 기재하는 경우가 있음)은, 얇고 경량이고 가요성을 갖기 때문에, 입체적, 고밀도인 실장(實裝)이 가능하여, 휴대전화, 하드 디스크 등의 많은 전자기기에 사용되고, 그 소형화, 경량화에 기여하고 있다. 종래, FPC에는, 내열성, 기계적 물성, 전기절연성이 우수한 폴리이미드 수지가 널리 이용되고 있으며, 예를 들면, FPC에 사용되는 동장(銅張) 적층판(이하, CCL이라고 간략히 하는 경우가 있음) 등의 금속장(張) 적층판으로서, 단층 또는 복수 층의 폴리이미드 필름의 편면(片面) 또는 양면에 동박(銅箔)층 등의 금속박을 갖는 적층체가 알려져 있다.

[0003] 최근, 5G라고 불리는 제5세대 이동 통신 시스템이 본격적으로 보급되고 있다(예를 들면 특허문헌 1).

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 일본 공개특허 특개2021-161285호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 그러나, 종래 이용되어 온 폴리이미드 재료를 적용한 금속장 적층판에서는, 5G의 통신에 이용되는 고주파 신호를 전송할 때에, 전송 손실이 크고, 전기 신호의 로스나 신호의 지연 시간이 길어지는 등의 문제점이 생긴다. 그 때문에, 전송 손실의 저감을 목적으로 하여, 유전 정접(이하, Df라고 기재하는 경우가 있음) 및 비유전율(이하, Dk라고 기재하는 경우가 있음)이 낮은 폴리이미드 필름이 검토되고 있지만, 비유전율 및 유전 정접이 충분히 낮은 폴리이미드 필름은 발견되고 있지 않다.

[0006] 따라서, 본 발명의 목적은, 고주파 대역에서의 전송 손실이 낮은 CCL 등의 금속장 적층판을 형성할 수 있는, Df가 낮은 폴리이미드계 필름을 형성 가능한 폴리이미드계 수지, 당해 폴리이미드계 필름 및 그 제조 방법, 및 당해 폴리이미드계 필름을 포함하는 적층 필름 및 플렉시블 프린트 회로 기판을 제공하는 데에 있다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명자들은, 상기 과제를 해결하기 위하여 예의 검토한 결과, 본 발명에 도달하였다. 즉, 본 발명은 이하의 적절한 태양을 제공하는 것이다.

[0008] [1] 테트라카르본산 무수물 유래의 구성단위 (A)와 디아민 유래의 구성단위 (B)를 함유하는 폴리이미드계 수지로서,

[0009] 테트라카르본산 무수물 유래의 구성단위 (A)는, 에스테르 결합 함유 테트라카르본산 무수물 유래의 구성단위 (A1) 및 비페닐 골격 함유 테트라카르본산 무수물 유래의 구성단위 (A2)를 포함하고,

[0010] 디아민 유래의 구성단위 (B)는, 비페닐 골격 함유 디아민 유래의 구성단위 (B1)을 포함하며,

[0011] 상기 구성단위 (A1)의 함유량은, 상기 구성단위 (A)의 총량에 대하여 15~75 몰%이고,

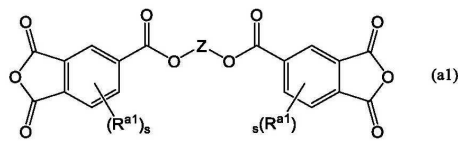
[0012] 상기 구성단위 (A2)의 함유량은, 상기 구성단위 (A)의 총량에 대하여 25~85 몰%이고,

[0013] 상기 구성단위 (A1)과 상기 구성단위 (A2)의 합계 함유량은, 상기 구성단위 (A)의 총량에 대하여 60 몰% 이상이고,

[0014] 상기 구성단위 (B1)의 함유량은, 상기 구성단위 (B)의 총량에 대하여 30 몰%를 초과하는, 폴리이미드계 수지.

[0015] [2] 상기 구성단위 (A1)은, 식 (a1):

화학식 1



[0016]

[0017] [식 (a1) 중, Z는 2개의 유기기를 나타내고,

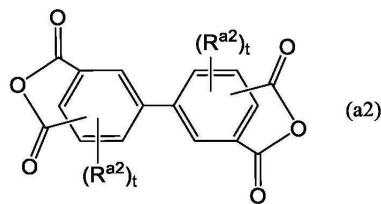
[0018] R^{a1}은, 서로 독립적으로, 할로젠 원자, 또는 할로젠 원자를 가져도 되는 알킬기, 알콕시기, 아릴기 또는 아릴옥시기를 나타내고,

[0019] s는 서로 독립적으로, 0~3의 정수를 나타냄]

[0020] 로 나타내어지는 테트라카르본산 무수물 유래의 구성단위 (a1)인, [1]에 기재된 폴리이미드계 수지.

[0021] [3] 상기 구성단위 (A2)는, 식 (a2):

화학식 2

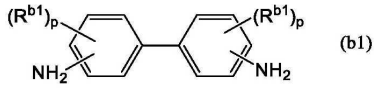


[0022]

[0023] [식 (a2) 중, R^{a2}는, 서로 독립적으로, 할로젠 원자, 또는 할로젠 원자를 가져도 되는 알킬기, 알콕시기, 아릴기 또는 아릴옥시기를 나타내고,

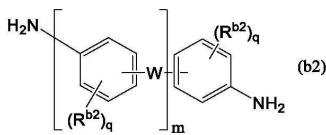
- [0024] t는, 서로 독립적으로, 0~3의 정수를 나타냄]
- [0025] 로 나타내어지는 테트라카르본산 무수물 유래의 구성단위 (a2)인, [1] 또는 [2]에 기재된 폴리이미드계 수지.
- [0026] [4] 상기 구성단위 (B1)은, 식 (b1):

화학식 3



- [0027]
- [0028] [식 (b1) 중, R^{b1} 은, 서로 독립적으로, 할로겐 원자, 또는 할로겐 원자를 가져도 되는 알킬기, 알콕시기, 아릴기 또는 아릴옥시기를 나타내고,
- [0029] p는 0~4의 정수를 나타냄]
- [0030] 로 나타내어지는 디아민 유래의 구성단위 (b1)인, [1]~[3] 중 어느 것인가에 기재된 폴리이미드계 수지.
- [0031] [5] 상기 구성단위 (B)는, 식 (b2):

화학식 4



- [0032]
- [0033] [식 (b2) 중, R^{b2} 는, 서로 독립적으로, 할로겐 원자, 또는 할로겐 원자를 가져도 되는 알킬기, 알콕시기, 아릴기 또는 아릴옥시기를 나타내고, R^{b2} 에 포함되는 수소 원자는, 서로 독립적으로, 할로겐 원자에 의해 치환되어 있어도 되고,
- [0034] W는, 서로 독립적으로, -O-, -CH₂-, -CH₂-CH₂-, -CH(CH₃)-, -C(CH₃)₂-, -C(CF₃)₂-, -COO-, -OOC-, -SO₂-, -S-, -CO- 또는 -N(R^c)-를 나타내고, R^c는 수소 원자, 할로겐 원자에 의해 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~12의 1가의 탄화수소기를 나타내고,
- [0035] m은 0~4의 정수를 나타내고,
- [0036] q는 서로 독립적으로, 0~4의 정수를 나타냄]
- [0037] 로 나타내어지는 디아민 유래의 구성단위 (b2)를 포함하는, [1]~[4] 중 어느 것인가에 기재된 폴리이미드계 수지.
- [0038] [6] 상기 구성단위 (b2) 중, m이 3이고, W가 서로 독립적으로, -O- 또는 -C(CH₃)₂-인, [5]에 기재된 폴리이미드계 수지.
- [0039] [7] 유리 전이 온도는 200~290℃인, [1]~[6] 중 어느 것인가에 기재된 폴리이미드계 수지.
- [0040] [8] [1]~[7] 중 어느 것인가에 기재된 폴리이미드계 수지를 포함하는 폴리이미드계 필름.
- [0041] [9] 10 GHz에 있어서의 유전 정점은 0.004 미만인, [8]에 기재된 폴리이미드계 필름.
- [0042] [10] 두께는 5~100 μm인, [8] 또는 [9]에 기재된 폴리이미드계 필름.
- [0043] [11] [8]~[10] 중 어느 것인가에 기재된 폴리이미드계 필름의 편면 또는 양면에 금속박층을 포함하는 적층 필름.

- [0044] [12] [8]~[10] 중 어느 것인가에 기재된 폴리이미드계 필름을 포함하는 플렉시블 프린트 회로 기판.
- [0045] [13] 테트라카르본산 무수물 유래의 구성단위와 디아민 유래의 구성단위를 포함하는 폴리이미드 수지 전구체 용액을 기재 상에 도공하는 공정, 및
- [0046] 200℃ 이상 500℃ 이하의 열처리에 의해서, 폴리이미드 수지 전구체를 이미드화하는 공정을 포함하는, [8]~[10] 중 어느 것인가에 기재된 폴리이미드계 필름의 제조 방법.

발명의 효과

- [0047] 본 발명에 의하면, 고주파 대역에서의 전송 손실이 낮은 CCL 등의 금속장 적층판을 형성할 수 있는, Df가 낮은 폴리이미드계 필름을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0048] 도 1은 투과법 X선 회절 측정에 의해 면 내 배향 지수를 구하는 방법을 설명하기 위한 개략도이다.
- 도 2는 실시예 4의 폴리이미드계 필름의 투과법 X선 회절 측정에 의해 얻어지는 방위각 프로파일을 나타내는 도면이다.
- 도 3은 반사법 X선 회절 측정에 의해 분자 주기성 지수를 구하는 방법을 설명하기 위한 개략도이다.
- 도 4는 실시예 4의 폴리이미드계 필름의 반사법 X선 회절 측정에 의해 얻어지는 회절 강도 프로파일을 나타내는 도면이다.
- 도 5는 투과법 X선 회절 측정에 의해 면 내 이방성 지수를 구하는 방법을 설명하기 위한 개략도이다.
- 도 6은 실시예 4의 폴리이미드계 필름의 투과법 X선 회절 측정에 의해 얻어지는 방위각 프로파일을 나타내는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0049] 이하, 본 발명의 실시 형태에 대하여 상세하게 설명한다. 또한, 본 발명의 범위는 여기에서 설명하는 실시 형태에 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 취지를 일탈하지 않는 범위에서 여러 가지 변경을 할 수 있다.

[0050] [폴리이미드계 수지]

- [0051] 본 발명의 폴리이미드계 수지는, 테트라카르본산 무수물 유래의 구성단위 (A)(이하, 단순히 구성단위 (A)라고 간략히 하는 경우가 있음)와 디아민 유래의 구성단위 (B)(이하, 단순히 구성단위 (B)라고 간략히 하는 경우가 있음)를 함유하며, 구성단위 (A)가, 에스테르 결합 함유 테트라카르본산 무수물 유래의 구성단위 (A1)(이하, 단순히 구성단위 (A1)이라고 간략히 하는 경우가 있음) 및 비페닐 골격 함유 테트라카르본산 무수물 유래의 구성단위 (A2)(이하, 단순히 구성단위 (A2)라고 간략히 하는 경우가 있음)를 포함하고, 디아민 유래의 구성단위 (B)가, 비페닐 골격 함유 디아민 유래의 구성단위 (B1)(이하, 단순히, 구성단위 (B1)이라고 간략히 하는 경우가 있음)을 포함하며, 상기 구성단위 (A1)의 함유량이, 상기 구성단위 (A)의 총량에 대하여 15~75 몰%이고, 상기 구성단위 (A2)의 함유량이, 상기 구성단위 (A)의 총량에 대하여 25~85 몰%이고, 상기 구성단위 (A1)과 상기 구성단위 (A2)의 합계 함유량이, 상기 구성단위 (A)의 총량에 대하여 60 몰% 이상이고, 상기 구성단위 (B1)의 함유량이, 상기 구성단위 (B)의 총량에 대하여 30 몰%를 초과한다.

- [0052] 본 명세서 중, 폴리이미드를 PI라고 간략히 하는 경우가 있다. 본 발명에 있어서 「유래의 구성단위」란, 「유래하는 구성단위」를 의미하며, 예를 들면 「테트라카르본산 무수물 유래의 구성단위 (A)」는 「테트라카르본산 무수물에 유래하는 구성단위 (A)」를 의미한다.

- [0053] 본 발명자는, PI계 수지에 있어서, 상기 구성단위 (A1)의 함유량이 15~75 몰%, 상기 구성단위 (A2)의 함유량이 25~85 몰%, 상기 구성단위 (A1)과 상기 구성단위 (A2)의 합계 함유량이 60 몰% 이상, 및 상기 구성단위 (B1)의 함유량이 30 몰% 초과이면, Df가 낮은 PI계 필름이 얻어지는 것을 발견하였다. 이것은, 구성단위 (A1), 구성단위 (A2) 및 구성단위 (B1)의 함유량을 상기 범위 내로 하면, PI계 수지가 분자 회전이 억제된 고차 구조를 형성하기 쉽고, 또, 이미드기 농도가 저하되기 쉬운 것으로부터 PI계 수지의 내흡습성이 향상되기 쉽고, 이에 의해서 얻어지는 PI계 필름의 Df가 저감되기 쉽기 때문이라고 추정된다.

- [0054] 한편, 상기 구성단위 (A1), 구성단위 (A2) 및 이들의 합계량, 및 구성단위 (B1)의 함유량의 적어도 어느 것인가

가 상기의 범위 외이면, 얻어지는 PI계 필름의 Df는 높아지는 경향이 있다.

[0055]

< 테트라카르본산 무수물 유래의 구성단위 (A) >

[0056]

본 발명의 PI계 수지는, 테트라카르본산 무수물 유래의 구성단위 (A)를 포함한다.

[0057]

(에스테르 결합 함유 테트라카르본산 무수물 유래의 구성단위 (A1))

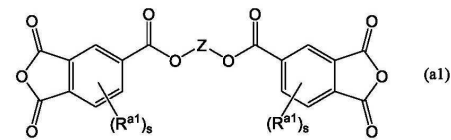
[0058]

구성단위 (A)는, 에스테르 결합 함유 테트라카르본산 무수물 유래의 구성단위 (A1)을 포함한다. 구성단위 (A)가 상기 구성단위 (A1)을 포함하면, 분자배향성을 갖는 에스테르 결합이 PI계 수지에 편입되기 때문에, 배향하기 쉽고, 얻어지는 PI계 필름의 Df를 저감하기 쉽다. 또, 선행창계수(이하, CTE라고 기재하는 경우가 있음)를 저감하기 쉽고, PI계 필름의 치수안정성을 높이기 쉽다. 또한, 이미드화 온도가 예를 들면 350°C 이하의 저온 이더라도 Df가 낮아지기 쉽기 때문에, 동박과의 적층 구성에서 PI계 수지 전구체 도막을 열 이미드화함으로써 당해 CCL을 제조하더라도, 동박 표면의 열화를 억제하기 쉽고, 우수한 고주파 특성을 갖는 CCL이 얻어지기 쉽다.

[0059]

본 발명의 일 실시 형태에 있어서, 구성단위 (A1)은, 에스테르 결합을 함유하고 있으면 특별히 제한되지 않고, 구성단위 (A1)에 함유되는 에스테르 결합은 1개여도 되고 2개 이상이어도 되지만, 얻어지는 PI계 필름의 Df를 저감하기 쉬운 관점에서는, 식 (a1):

화학식 5



[0060]

[식 (a1) 중, Z는 2가의 유기기를 나타내고,

[0061]

R^{a1} 은, 서로 독립적으로, 할로젠 원자, 또는 할로젠 원자를 가져도 되는 알킬기, 알콕시기, 아릴기 또는 아릴옥시기를 나타내고,

[0062]

s는 서로 독립적으로, 0~3의 정수를 나타냄]

[0063]

로 나타내어지는 테트라카르본산 무수물 유래의 구성단위 (a1)인 것이 바람직하다.

[0064]

식 (a1)에 있어서의 R^{a1} 은, 서로 독립적으로, 할로젠 원자, 또는 할로젠 원자를 가져도 되는 알킬기, 알콕시기, 아릴기 또는 아릴옥시기를 나타내고, 얻어지는 PI계 필름의 Df를 저감하기 쉬운 관점에서, 바람직하게는 서로 독립적으로, 탄소수 1~6의 알킬기, 탄소수 1~6의 알콕시기 또는 탄소수 6~12의 아릴기를 나타낸다.

[0065]

탄소수 1~6의 알킬기로서는 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, n-펜틸기, 2-메틸-부틸기, 3-메틸부틸기, 2-에틸-프로필기, n-헥실기 등을 들 수 있다.

[0066]

탄소수 1~6의 알콕시기로서는 메톡시기, 에톡시기, 프로필옥시기, 이소프로필옥시기, n-부톡시기, 이소부톡시기, sec-부톡시기, tert-부톡시기, 펜틸옥시기, 헥실옥시기 및 시클로헥실옥시기 등을 들 수 있다.

[0067]

탄소수 6~12의 아릴기로서는 페닐기, 톨릴기, 크실릴기, 나프틸기 및 비페닐기 등을 들 수 있다.

[0068]

R^{a1} 에 포함되는 수소 원자는, 서로 독립적으로, 할로젠 원자에 의해 치환되어 있어도 되고, 당해 할로젠 원자로서는, 예를 들면 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자를 들 수 있다.

[0069]

이들 중에서도, PI계 필름의 Df를 저감하기 쉬운 관점에서, R^{a1} 로서는, 서로 독립적으로, 바람직하게는 탄소수 1~6의 알킬기를 들 수 있고, 보다 바람직하게는 탄소수 1~3의 알킬기를 들 수 있다.

[0070]

또, 식 (a1)에 있어서의 s는, 서로 독립적으로, 0~3의 정수를 나타내고, 바람직하게는 0 또는 1, 보다 바람직하게는 0을 나타낸다.

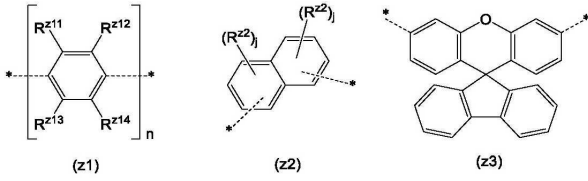
[0071]

식 (a1)에 있어서의 Z는 2가의 유기기를 나타내고, 2가의 유기기로서는, 바람직하게는 탄소수 4~40의 2가의 유

[0072]

기기를 나타내고, 보다 바람직하게는 환상 구조를 갖는 탄소수 4~40의 2가의 유기기를 나타내고, 더 바람직하게는 방향환을 갖는 탄소수 4~40의 2가의 유기기를 나타낸다. 이들 중에서도, 얻어지는 PI계 필름의 Df를 저감하기 쉬운 관점에서, Z는 식 (z1), 식 (z2), 식 (z3):

화학식 6



[0073]

[0074] [식 (z1)~식 (z3) 중, $R^{z11} \sim R^{z14}$ 는, 서로 독립적으로, 수소 원자, 또는 할로젠 원자를 가져도 되는 1가의 탄화수소기를 나타내고,

[0075] R^{z2} 는, 서로 독립적으로, 할로젠 원자를 가져도 되는 1가의 탄화수소기를 나타내고,

[0076] n은 1~4의 정수를 나타내고,

[0077] j는, 서로 독립적으로, 0~3의 정수를 나타내고,

[0078] *은 결합손을 나타냄]

[0079] 으로 나타내어지는 2가의 유기기인 것이 바람직하고, 식 (z1)로 나타내어지는 2가의 유기기인 것이 보다 바람직하다.

[0080] 본 발명의 일 실시 형태에 있어서, 식 (z1)에 있어서의 $R^{z11} \sim R^{z14}$ 는, 서로 독립적으로, 수소 원자, 또는 할로젠 원자를 가져도 되는 1가의 탄화수소기를 나타낸다.

[0081] 1가의 탄화수소기로서는 방향족 탄화수소기, 지환족 탄화수소기, 지방족 탄화수소기를 들 수 있다.

[0082] 방향족 탄화수소기로서는, 예를 들면 페닐기, 톨릴기, 크실릴기, 나프틸기, 비페닐기 등의 아릴기 등을 들 수 있다.

[0083] 지환족 탄화수소기로서는 시클로펜틸기, 시클로헥실기 등의 시클로알킬기 등을 들 수 있다.

[0084] 지방족 탄화수소기로서는, 예를 들면 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, n-펜틸기, 2-메틸-부틸기, 3-메틸부틸기, 2-에틸-프로필기, n-헥실기, n-헵틸기, n-옥틸기, tert-옥틸기, n-노닐기, n-데실기 등의 알킬기를 들 수 있다.

[0085] $R^{z11} \sim R^{z14}$ 는, PI계 필름의 Df를 저감하기 쉬운 관점에서, 서로 독립적으로, 바람직하게는 수소 원자, 또는 할로젠 원자를 가져도 되는 알킬기, 보다 바람직하게는 수소 원자, 또는 할로젠 원자를 가져도 되는 탄소수 1~6의 알킬기, 더 바람직하게는 수소 원자, 또는 할로젠 원자를 가져도 되는 탄소수 1~3의 알킬기, 특히 바람직하게는 수소 원자를 나타낸다.

[0086] 본 발명의 일 실시 형태에 있어서, 식 (z2)에 있어서의 R^{z2} 는, 서로 독립적으로, 할로젠 원자를 가져도 되는 1가의 탄화수소기를 나타내고, 1가의 탄화수소기로서는, 상기에 예시한 것을 들 수 있다. R^{z2} 는, PI계 필름의 기계 물성 및 열 물성을 향상하기 쉬운 관점에서, 서로 독립적으로, 바람직하게는 할로젠 원자를 가져도 되는 알킬기, 보다 바람직하게는 할로젠 원자를 가져도 되는 탄소수 1~6의 알킬기, 더 바람직하게는 할로젠 원자를 가져도 되는 탄소수 1~3의 알킬기를 나타낸다. 본 명세서에 있어서, 기계 물성이란, 굴곡 내성, 내절성(耐折性), 및, 탄성률을 포함하는 기계적 물성을 의미하고, 기계 물성이 향상한다는 것은, 예를 들면, 굴곡 내성 및/또는 탄성률이 높아지는 것을 나타낸다. 또, 열 물성이란, 유리 전이 온도(이하, Tg라고 기재하는 경우가 있음), CTE, 열에 의한 변형 및 열화가 적은 것, 가열 후의 변형이 적은 것을 포함하는 열적 물성을 의미하고, 열 물성이 향상한다는 것은, 예를 들면, Tg가 높아지는 것, 및/또는, CTE가 낮아지는 것을 나타낸다.

[0087] 본 발명의 일 실시 형태에 있어서, PI계 필름의 Df를 저감하기 쉽고, 굴곡 내성을 향상하기 쉬운 관점에서, 식

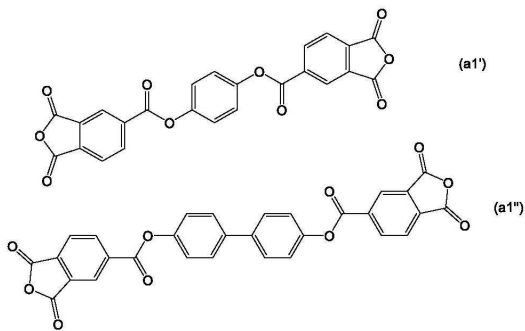
(z1)에 있어서의 $R^{z11} \sim R^{z14}$ 를 갖는 벤젠환에 있어서, $R^{z11} \sim R^{z14}$ 의 적어도 1개가 할로젠 원자를 가져도 되는 1가의 탄화수소기여도 되지만, $R^{z11} \sim R^{z14}$ 가 모두 수소 원자인 것이 바람직하다.

[0088] 식 (z2)에 있어서의 j는, 서로 독립적으로, 0~3을 나타낸다. 본 발명의 일 실시 형태에 있어서, PI계 필름의 Df를 저감하기 쉬운 관점에서, j는 서로 독립적으로, 바람직하게는 0 또는 1, 보다 바람직하게는 0이고, 더 바람직하게는 j는 모두 0이다.

[0089] 식 (z1)에 있어서, n은 1~4의 정수를 나타내고, PI계 필름의 Df를 저감하기 쉬운 관점에서, 바람직하게는 1~3의 정수, 보다 바람직하게는 1 또는 2, 특히 바람직하게는 2를 나타낸다.

[0090] 본 발명의 적절한 일 실시 형태에 있어서, 식 (a1)은, 식 (a1') 또는 식 (a1''):

화학식 7



[0091]

[0092] 로 나타내어지는 것이 바람직하다. PI계 수지가, 구성단위 (A1)로서, 식 (a1), 특히 식 (a1') 또는 식 (a1'')로 나타내어지는 테트라카르본산 무수물 유래의 구성단위를 포함하면, 얻어지는 PI계 필름의 Df를 저감하기 쉽다. 또한, 이미드화 온도가 예를 들면 350°C 이하의 저온이더라도 Df가 낮아지기 쉽기 때문에, 동박과의 적층 구성에서 PI계 수지 전구체 도막을 열 이미드화함으로써 당해 CCL을 제조하더라도, 동박 표면의 열화를 억제하기 쉽고, 우수한 고주파 특성을 갖는 CCL이 얻어지기 쉽다.

[0093] 본 발명의 PI계 수지에 있어서, 구성단위 (A1)의 함유량은, 구성단위 (A)의 총량에 대하여, 15 몰% 이상, 바람직하게는 20 몰% 이상, 보다 바람직하게는 27 몰% 이상, 더 바람직하게는 30 몰% 이상, 보다 더 바람직하게는 35 몰% 이상, 특히 바람직하게는 40 몰% 이상, 보다 특히 바람직하게는 45 몰% 이상이고, 75 몰% 이하, 바람직하게는 70 몰% 이하, 보다 바람직하게는 65 몰% 이하, 더 바람직하게는 60 몰% 이하이다. 구성단위 (A1)의 함유량이 상기 범위이면, PI계 수지의 배향이 생기기 쉽고, 얻어지는 PI계 필름의 Df가 저감되기 쉽고, 또한 굴곡 내성을 향상하기 쉽다. 상기 구성단위의 비율은, 예를 들면 ¹H-NMR을 이용하여 측정할 수 있고, 또는 원료의 도입비로부터 산출할 수도 있다.

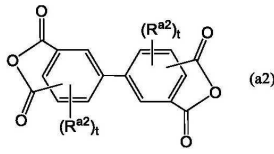
[0094] (비페닐 골격 함유 테트라카르본산 무수물 유래의 구성단위 (A2))

[0095] 구성단위 (A)는, 비페닐 골격 함유 테트라카르본산 무수물 유래의 구성단위 (A2)를 포함한다. 구성단위 (A)가 상기 구성단위 (A2)를 포함하면, PI계 필름의 Df를 저감하기 쉽다.

[0096] 본 발명의 일 실시 형태에 있어서, 구성단위 (A2)는, 비페닐 골격을 함유하고 있으면 특별히 제한되지 않고, 구성단위 (A2)에 함유되는 비페닐 골격은 1개여도 되고 2개 이상이어도 된다. 또, 본 발명의 일 실시 형태에 있어서, 구성단위 (A2)는, 비페닐 골격을 함유하고, 에스테르 결합을 함유하지 않는 구성단위인 것이 바람직하고, 본 명세서에 있어서, 에스테르 결합 및 비페닐 골격의 양방(兩方)을 함유하는 테트라카르본산 무수물 유래의 구성단위는, 구성단위 (A2)가 아니라, 에스테르 결합 함유 테트라카르본산 무수물 유래의 구성단위 (A1)로 분류된다.

[0097] 본 발명의 일 실시 형태에 있어서, 구성단위 (A2)는, 식 (a2):

화학식 8



[0098]

[0099]

[0100]

[0101]

[0102]

[0103]

[0104]

[식 (a2) 중, R^{a2} 는, 서로 독립적으로, 할로젠 원자, 또는 할로젠 원자를 가져도 되는 알킬기, 알콕시기, 아릴기 또는 아릴옥시기를 나타내고,

t 는, 서로 독립적으로, 0~3의 정수를 나타냄]

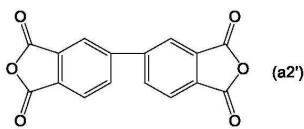
로 나타내어지는 테트라카르본산 무수물 유래의 구성단위 (a2)인 것이 바람직하다.

식 (a2)에 있어서의 R^{a2} 는, 서로 독립적으로, 할로젠 원자, 또는 할로젠 원자를 가져도 되는 알킬기, 알콕시기, 아릴기 또는 아릴옥시기를 나타내고, 얻어지는 PI계 필름의 Df를 저감하기 쉽고, 굴곡 내성을 향상하기 쉬운 관점에서, 바람직하게는 서로 독립적으로, 탄소수 1~6의 알킬기, 탄소수 1~6의 알콕시기 또는 탄소수 6~12의 아릴기를 나타낸다. 탄소수 1~6의 알킬기, 탄소수 1~6의 알콕시기 및 탄소수 6~12의 아릴기로서는, 상기에 예시한 것을 들 수 있다. R^{a2} 에 포함되는 수소 원자는, 서로 독립적으로, 할로젠 원자에 의해 치환되어 있어도 되고, 할로젠 원자로서는 상기에 예시한 것을 들 수 있다. 이들 중에서도, 얻어지는 PI계 필름의 Df를 저감하기 쉽고, 굴곡 내성을 향상하기 쉬운 관점에서, R^{a2} 는, 서로 독립적으로, 탄소수 1~6의 알킬기가 바람직하고, 탄소수 1~3의 알킬기가 보다 바람직하다.

식 (a2)에 있어서의 비페닐 골격을 구성하는 벤젠환에 결합하는 2개의 카르본산 무수물의 결합 위치는 특별히 제한되지 않고, 2개의 벤젠환을 결합하는 단결합을 기준으로, 서로 독립적으로, 3,4- 또는 2,3-여도 되고, 얻어지는 PI계 필름의 Df를 저감하기 쉽고, 굴곡 내성을 향상하기 쉬운 관점에서, 3,4-인 것이 바람직하다. t 는, 서로 독립적으로, 0~3의 정수를 나타내고, 얻어지는 PI계 필름의 Df를 저감하기 쉽고, 굴곡 내성을 향상하기 쉬운 관점에서, 바람직하게는 0~2의 정수, 보다 바람직하게는 0 또는 1을 나타낸다.

본 발명의 적절한 일 실시 형태에 있어서, 식 (a2)는, 식 (a2'):

화학식 9



[0105]

[0106]

[0107]

[0108]

로 나타내어지는 것이 바람직하다. PI계 수지가, 구성단위 (A2)로서, 식 (a2), 특히 식 (a2')로 나타내어지는 테트라카르본산 무수물 유래의 구성단위를 포함하면, 얻어지는 PI계 필름의 Df를 저감하기 쉽고, 굴곡 내성을 향상하기 쉽다. 또한, 이미드화 온도가 예를 들면 350℃ 이하의 저온이더라도 Df가 낮아지기 쉽기 때문에, 동박과의 적층 구성에서 PI계 수지 전구체 도막을 열 이미드화함으로써 당해 CCL을 제조하더라도, 동박 표면의 열화를 억제하기 쉽고, 우수한 고주파 특성을 갖는 CCL이 얻어지기 쉽다.

본 발명에 있어서, 구성단위 (A2)의 함유량은, 구성단위 (A)의 총량에 대하여, 25 몰% 이상, 바람직하게는 30 몰% 이상, 보다 바람직하게는 35 몰% 이상, 더 바람직하게는 40 몰% 이상, 보다 더 바람직하게는 45 몰% 이상이고, 85 몰% 이하, 바람직하게는 80 몰% 이하, 보다 바람직하게는 75 몰% 이하, 더 바람직하게는 70 몰% 이하, 보다 더 바람직하게는 65 몰% 이하이다. 구성단위 (A2)의 함유량이 상기 범위이면, PI계 수지의 배향이 생기기 쉽기 때문에, PI계 필름의 Df가 저감되기 쉽다. 상기 구성단위의 비율은, 예를 들면 $^1\text{H-NMR}$ 을 이용하여 측정할 수 있고, 또는 원료의 도입비로부터 산출할 수도 있다.

본 발명의 PI계 수지에 있어서, 구성단위 (A1)과 구성단위 (A2)의 합계 함유량은, 구성단위 (A)의 총량에 대하

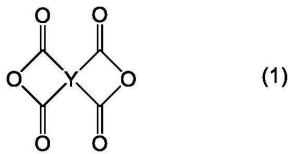
여, 60 몰% 이상, 바람직하게는 70 몰% 이상, 보다 바람직하게는 80 몰% 이상, 더 바람직하게는 90 몰% 이상, 보다 더 바람직하게는 95 몰% 이상이고, 바람직하게는 100 몰% 이하이다. 구성단위 (A1)과 구성단위 (A2)의 합계 함유량이 상기 범위이면, PI계 수지의 배향이 생기기 쉽기 때문에, PI계 필름의 Df가 저감되기 쉽다.

[0109] (구성단위 (A3))

[0110] 본 발명의 일 실시 형태에 있어서, 구성단위 (A)는, 구성단위 (A1) 및 구성단위 (A2) 이외의 테트라카르본산 무수물 유래의 구성단위 (A3)을 포함하고 있어도 된다.

[0111] 본 발명의 일 실시 형태에 있어서, 구성단위 (A3)으로서는, 에스테르 결합 및 비페닐 골격의 어느 것도 함유하지 않는 테트라카르본산 무수물 유래의 구성단위, 예를 들면, 식 (1):

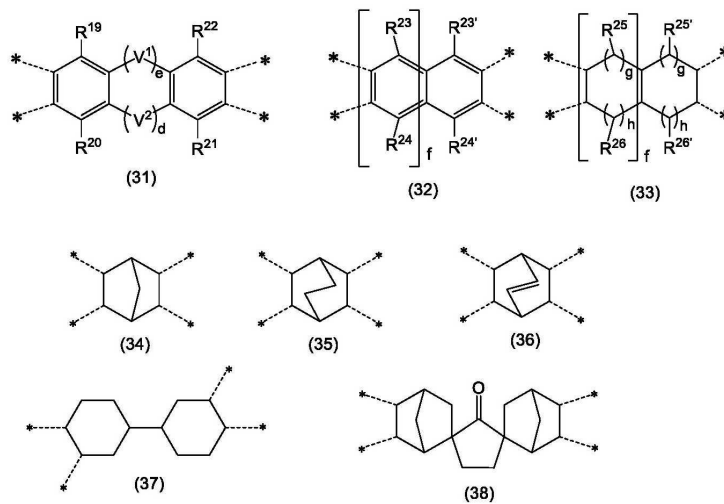
화학식 10



[0112]

[0113] [식 (1) 중, Y는, 식 (31)~식 (38):

화학식 11

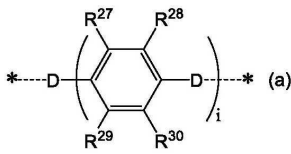


[0114]

[0115] [식 (31)~식 (38) 중, $R^{19} \sim R^{26}$ 및 $R^{23'} \sim R^{26'}$ 는, 서로 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1~6의 알킬기, 탄소수 1~6의 알콕시기 또는 탄소수 6~12의 아릴기를 나타내고, $R^{19} \sim R^{26}$ 및 $R^{23'} \sim R^{26'}$ 에 포함되는 수소 원자는, 서로 독립적으로, 할로젠 원자에 의해 치환되어 있어도 되고,

[0116] V^1 및 V^2 는, 서로 독립적으로, 단결합(단, $e+d=1$ 인 때를 제외함), $-O-$, $-CH_2-$, $-CH_2-CH_2-$, $-CH(CH_3)-$, $-C(CH_3)_2-$, $-C(CF_3)_2-$, $-SO_2-$, $-S-$, $-CO-$, $-N(R^j)-$, 식 (a)

화학식 12



[0117]

[0118] (식 (a) 중, R²⁷~R³⁰은, 서로 독립적으로, 수소 원자 또는 탄소수 1~6의 알킬기를 나타내고,

[0119] D는 서로 독립적으로, 단결합, -C(CH₃)₂- 또는 -C(CF₃)₂-를 나타내고,

[0120] i는 1~3의 정수를 나타내고,

[0121] *은 결합손을 나타냄)를 나타내고,

[0122] R^j는, 수소 원자, 또는 할로젠 원자에 의해 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~12의 1가의 탄화수소기를 나타내고,

[0123] e 및 d는, 서로 독립적으로, 0~2의 정수를 나타내고(단, e+d는 0은 아님),

[0124] f는 0~3의 정수를 나타내고,

[0125] g 및 h는, 서로 독립적으로, 0~4의 정수를 나타내고,

[0126] *은 결합손을 나타냄]

[0127] 로 나타내어지는 4가의 유기기를 나타냄]

[0128] 로 나타내어지는 테트라카르본산 무수물 유래의 구성단위를 들 수 있다.

[0129] 식 (31)~식 (33)에 있어서, R¹⁹~R²⁶ 및 R^{23'}~R^{26'}는, 서로 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1~6의 알킬기, 탄소수 1~6의 알콕시기 또는 탄소수 6~12의 아릴기를 나타낸다.

[0130] 탄소수 1~6의 알킬기, 탄소수 1~6의 알콕시기 및 탄소수 6~12의 아릴기로서는, 상기에 예시한 것을 들 수 있다. R¹⁹~R²⁶ 및 R^{23'}~R^{26'}에 포함되는 수소 원자는, 서로 독립적으로, 할로젠 원자에 의해 치환되어 있어도 되고, 당해 할로젠 원자로서는, 상기에 예시한 것을 들 수 있다. 이들 중에서도, PI계 필름의 기계 물성 및 열 물성을 향상하기 쉬운 관점에서, R¹⁹~R²⁶ 및 R^{23'}~R^{26'}는, 서로 독립적으로, 수소 원자 또는 탄소수 1~6의 알킬기가 바람직하고, 수소 원자 또는 탄소수 1~3의 알킬기가 보다 바람직하고, 수소 원자가 더 바람직하다.

[0131] 식 (31)에 있어서, V¹ 및 V²는, 서로 독립적으로, 단결합(단, e+d=1인 때를 제외함), -O-, -CH₂-, -CH₂-CH₂-, -CH(CH₃)-, -C(CH₃)₂-, -C(CF₃)₂-, -SO₂-, -S-, -CO-, -N(R^j)- 또는 식 (a)를 나타내고, PI계 필름의 기계 물성 및 열 물성을 향상하기 쉬운 관점에서, 바람직하게는 단결합(단, e+d=1인 때를 제외함), -O-, -CH₂-, -C(CH₃)₂-, -C(CF₃)₂- 또는 -CO-를 나타내고, 보다 바람직하게는 단결합(단, e+d=1인 때를 제외함), -O-, -C(CH₃)₂- 또는 -C(CF₃)₂-를 나타낸다. R^j는 수소 원자, 할로젠 원자에 의해 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~12의 1가의 탄화수소기를 나타낸다. 탄소수 1~12의 1가의 탄화수소기로서는 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, n-펜틸기, 2-메틸-부틸기, 3-메틸부틸기, 2-에틸-프로필기, n-헥실기, n-헵틸기, n-옥틸기, tert-옥틸기, n-노닐기 및 n-데실기 등을 들 수 있고, 이들은 할로젠 원자에 의해 치환되어 있어도 된다. 할로젠 원자로서는, 상기와 마찬가지로의 것을 들 수 있다.

[0132] 식 (31)에 있어서, e 및 d는, 서로 독립적으로, 0~2의 정수를 나타내고(단, e+d는 0은 아님), PI계 필름의 Df를 저감하기 쉬운 관점에서, 바람직하게는 0 또는 1을 나타낸다. 또, e+d는 바람직하게는 1을 나타낸다.

[0133] 식 (32) 및 식 (33)에 있어서, f는 0~3의 정수를 나타내고, PI계 필름의 Df를 저감하기 쉬운 관점에서, 바람직

하계는 0 또는 1, 보다 바람직하게는 0을 나타낸다.

[0134] 식 (33)에 있어서, g 및 h는, 서로 독립적으로, 0~4의 정수를 나타내고, PI계 필름의 기계 물성 및 열 물성을 향상하기 쉬운 관점에서, 바람직하게는 0~2의 정수, 보다 바람직하게는 0 또는 1을 나타낸다. 또, g+h는 바람직하게는 0~2의 정수를 나타낸다. 또한, f가 1 이상인 경우, 복수의 g 및 h는, 서로 독립적으로, 동일해도 되고 달라도 된다.

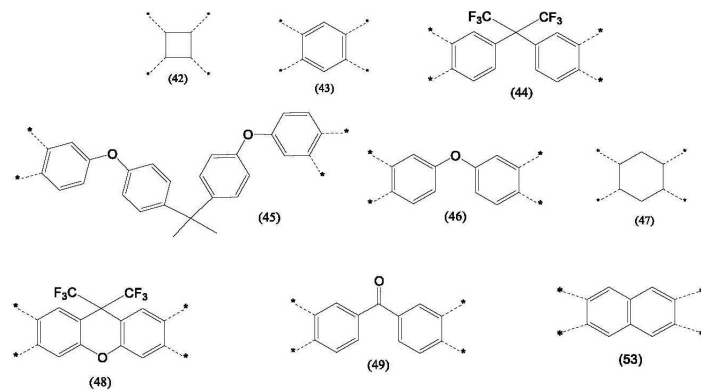
[0135] 식 (a)에 있어서, R²⁷~R³⁰은, 서로 독립적으로, 수소 원자 또는 탄소수 1~6의 알킬기를 나타낸다.

[0136] 탄소수 1~6의 알킬기로서는 상기에 예시한 것을 들 수 있다. 이들 중에서도, PI계 필름의 기계 물성 및 열 물성을 향상하기 쉬운 관점에서, R²⁷~R³⁰은, 서로 독립적으로, 바람직하게는 수소 원자 또는 탄소수 1~3의 알킬기를 나타내고, 보다 바람직하게는 수소 원자를 나타낸다.

[0137] 식 (a)에 있어서, D는 단결합, -C(CH₃)₂- 또는 -C(CF₃)₂-를 나타낸다. D가 이와 같은 구조이면, PI계 필름의 기계 물성 및 열 물성을 향상하기 쉽다. i는 1~3의 정수를 나타내고, PI계 필름의 기계 물성 및 열 물성을 향상하기 쉬운 관점에서, 바람직하게는 1 또는 2이다. i가 2 이상인 경우, 복수의 D 및 R²⁷~R³⁰은, 서로 독립적으로, 동일해도 되고 달라도 된다.

[0138] 이들 중에서도, 얻어지는 PI계 필름의 Df를 저감하기 쉽고, 굴곡 내성을 향상하기 쉬운 관점에서, 바람직하게는 식 (1) 중의 Y가 식 (42)~식 (49) 또는 식 (53):

화학식 13



[0139] 으로 나타내어지는 테트라카르본산 무수물 유래의 구성단위, 보다 바람직하게는 식 (1) 중의 Y가 식 (42), 식 (46), 식 (49) 또는 식 (53)으로 나타내어지는 테트라카르본산 무수물 유래의 구성단위이다. 또한, 식 중의 *은 결합손을 나타낸다.

[0141] < 디아민 유래의 구성단위 (B) >

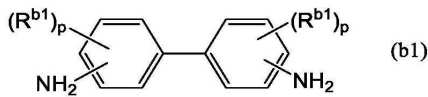
[0142] 본 발명의 PI계 수지는 디아민 유래의 구성단위 (B)를 포함한다.

[0143] (비페닐 골격 함유 디아민 유래의 구성단위 (B1))

[0144] 구성단위 (B)는, 비페닐 골격 함유 디아민 유래의 구성단위 (B1)을 포함한다. 구성단위 (B)가 상기 구성단위 (B1)을 포함하면, 얻어지는 PI계 필름의 Df가 저감되기 쉬운 결과, PI계 필름으로 이루어지는 전기 회로의 전송 손실을 저감하기 쉽다. 또, 구성단위 (B)가 상기 구성단위 (B1)을 포함하면, 얻어지는 PI계 필름의 굴곡 내성을 향상하기 쉽다.

[0145] 본 발명의 일 실시 형태에 있어서, 구성단위 (B1)은, 비페닐 골격을 함유하고 있으면 특별히 제한되지 않고, 구성단위 (B1)에 함유되는 비페닐 골격은 1개여도 되고 2개 이상이어도 된다. 본 발명의 일 실시 형태에 있어서, 구성단위 (B1)은, 얻어지는 PI계 필름의 Df를 저감하기 쉽고, 굴곡 내성을 향상하기 쉬운 관점에서는, 식 (b1):

화학식 14



[0146]

[0147]

[0148]

[0149]

[0150]

[0151]

[0152]

[0153]

[식 (b1) 중, R^{b1} 은, 서로 독립적으로, 할로겐 원자, 또는 할로겐 원자를 가져도 되는 알킬기, 알콕시기, 아릴기 또는 아릴옥시기를 나타내고,

p 는 0~4의 정수를 나타냄]

로 나타내어지는 디아민 유래의 구성단위 (b1)인 것이 바람직하다.

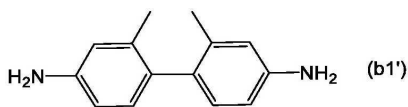
식 (b1)에 있어서, R^{b1} 은, 서로 독립적으로, 할로겐 원자, 또는 할로겐 원자를 가져도 되는 알킬기, 알콕시기, 아릴기 또는 아릴옥시기를 나타내고, 바람직하게는 할로겐 원자, 또는 할로겐 원자를 가져도 되는 알킬기, 알콕시기 또는 아릴기, 보다 바람직하게는 할로겐 원자, 탄소수 1~6의 알킬기, 탄소수 1~6의 알콕시기, 또는 탄소수 6~12의 아릴기를 나타낸다. 탄소수 1~6의 알킬기, 탄소수 1~6의 알콕시기, 및 탄소수 6~12의 아릴기로서는, 상기에 예시한 것을 들 수 있다. R^{b1} 에 포함되는 수소 원자는, 서로 독립적으로, 할로겐 원자에 의해 치환되어 있어도 되고, 당해 할로겐 원자로서는, 예를 들면 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자를 들 수 있다. 얻어지는 PI계 필름의 Df를 저감하기 쉽고, 굴곡 내성 및 치수안정성을 높이기 쉬운 관점에서, R^{b1} 은, 서로 독립적으로, 탄소수 1~6의 알킬기 또는 탄소수 1~6의 불화알킬기인 것이 바람직하고, 동박 등의 기재와의 접착성을 높이기 쉬운 관점에서, 불소를 함유하지 않는 탄소수 1~6의 알킬기인 것이 보다 바람직하고, 불소를 함유하지 않는 탄소수 1~3의 알킬기인 것이 더 바람직하고, 메틸기인 것이 특히 바람직하다.

식 (b1)에 있어서, p 는, 서로 독립적으로, 0~4의 정수를 나타내고, PI계 필름의 Df를 저감하기 쉽고, 굴곡 내성 및 치수안정성을 높이기 쉬운 관점에서, 바람직하게는 0~2의 정수, 보다 바람직하게는 0 또는 1이다.

식 (b1)에 있어서, 각 벤젠환에 결합하는 $-NH_2$ 기는, 각 벤젠환을 연결하는 단결합을 기준으로, 각각, 오르토 위치, 메타 위치, 또는 파라 위치, 또는, α 위치, β 위치, 또는 γ 위치의 어느 것에 결합되어 있어도 되고, PI계 필름의 Df를 저감하기 쉬운 관점, 및 치수안정성을 높이기 쉬운 관점에서, 바람직하게는 메타 위치 또는 파라 위치, 또는 β 위치 또는 γ 위치, 보다 바람직하게는 파라 위치, 또는 γ 위치에 결합할 수 있다.

본 발명의 적절한 일 실시 형태에 있어서, 식 (b1)은, 식 (b1'):

화학식 15



[0154]

[0155]

[0156]

로 나타내어지는 것이 바람직하다. PI계 수지가, 구성단위 (B1)로서, 식 (b1), 특히 식 (b1')로 나타내어지는 디아민 유래의 구성단위를 포함하면, 얻어지는 PI계 필름의 Df가 저감되기 쉽고, 굴곡 내성을 향상하기 쉽다. 또한, 이미드화 온도가 예를 들면 350℃ 이하의 저온이더라도 Df가 낮아지기 쉽기 때문에, 동박과의 적층 구성에서 PI계 수지 전구체 도막을 열 이미드화함으로써 당해 CCL을 제조하더라도, 동박 표면의 열화를 억제하기 쉽고, 우수한 고주파 특성을 갖는 CCL이 얻어지기 쉽다.

구성단위 (B1), 바람직하게는 구성단위 (b1)의 함유량은, 구성단위 (B)의 총량에 대하여, 30 몰%를 초과하고, 바람직하게는 35 몰% 이상, 보다 바람직하게는 40 몰% 이상, 보다 더 바람직하게는 50 몰% 이상, 특히 바람직하게는 60 몰% 이상, 보다 특히 바람직하게는 70 몰% 이상, 매우 바람직하게는 80 몰% 이상, 보다 매우 바람직하게는 90 몰% 이상이다. 또, 구성단위 (B1), 바람직하게는 구성단위 (b1)의 함유량의 상한은 특별히 제한되지 않고, 구성단위 (B)의 총량에 대하여 100 몰% 이하여도 된다. 구성단위 (B1), 바람직하게는 구성단위 (b1)의 함유량이 상기 범위이면, 얻어지는 PI계 필름의 Df를 저감하기 쉽고, 또한 굴곡 내성을 향상하기 쉽다. 상기

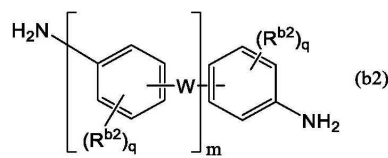
구성단위의 비율은, 예를 들면 ¹H-NMR을 이용하여 측정할 수 있고, 또는 원료의 도입비로부터 산출할 수도 있다.

[0157] (구성단위 (B2))

[0158] 본 발명의 일 실시 형태에 있어서, 구성단위 (B)는, 2개 이상의 방향환을 갖고, 각 방향환이 2가의 유기기를 통하여 결합되어 있는 디아민 유래의 구성단위 (B2)(이하, 단순히, 구성단위 (B2)라고 간략히 하는 경우가 있음)를 포함하는 것이 바람직하다. 구성단위 (B2)에 있어서의 2가의 유기기로서는, 예를 들면, 할로젠 원자를 가져도 되는 알킬렌기, -O-, -COO-, -OOC-, -SO₂-, -S-, -CO- 또는 -N(R^c)- 등을 들 수 있고, R^c는 수소 원자, 할로젠 원자에 의해 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~12의 1가의 탄화수소기를 나타낸다. 이들 중에서도, 구성단위 (B2)에 있어서의 2가의 유기기로서는, -O-, -CH₂-, -CH₂-CH₂-, -CH(CH₃)-, -C(CH₃)₂-, -C(CF₃)₂-, -COO-, -OOC-, -SO₂-, -S-, -CO- 또는 -N(R^c)-가 바람직하다.

[0159] 구성단위 (B2)로서는, 식 (b2):

화학식 16



[0160]

[0161] [식 (b2) 중, R^{b2}는, 서로 독립적으로, 할로젠 원자, 또는 할로젠 원자를 가져도 되는 알킬기, 알콕시기, 아릴기 또는 아릴옥시기를 나타내고,

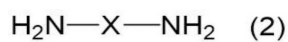
[0162] W는, 서로 독립적으로, -O-, -CH₂-, -CH₂-CH₂-, -CH(CH₃)-, -C(CH₃)₂-, -C(CF₃)₂-, -COO-, -OOC-, -SO₂-, -S-, -CO- 또는 -N(R^c)-를 나타내고, R^c는 수소 원자, 할로젠 원자에 의해 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~12의 1가의 탄화수소기를 나타내고,

[0163] m은 1~4의 정수를 나타내고,

[0164] q는 서로 독립적으로, 0~4의 정수를 나타냄]

[0165] 로 나타내어지는 디아민 유래의 구성단위 (b2)(이하, 단순히 구성단위 (b2)라고 간략히 하는 경우가 있음), 식 (2):

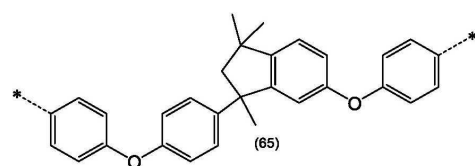
화학식 17



[0166]

[0167] [식 (2) 중, X는, 식 (65):

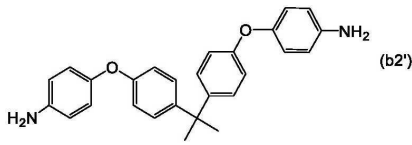
화학식 18



[0168]

- [0169] (식 (65) 중, *은 결합손을 나타냄)로 나타내어지는 2가의 유기기를 나타냄]
- [0170] 로 나타내어지는 디아민 유래의 구성단위 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 얻어지는 PI계 필름의 Df가 저감되기 쉽고, 굴곡 내성을 향상하기 쉬운 관점에서, 구성단위 (B2)는 구성단위 (b2)인 것이 바람직하다. 구성단위 (B)가 구성단위 (B2), 특히 구성단위 (b2)를 포함하면, 얻어지는 PI계 필름의 Df가 저감되기 쉬운 결과, 얻어지는 PI계 필름을 포함하여 이루어지는 전자 회로의 전송 손실을 저감하기 쉽고, 또, 얻어지는 PI계 필름의 굴곡 내성이 향상되기 쉽다.
- [0171] 식 (b2)에 있어서, R^{b2} 는, 서로 독립적으로, 할로겐 원자, 또는 할로겐 원자를 가져도 되는 알킬기, 알콕시기, 아릴기 또는 아릴옥시기를 나타내고, 바람직하게는 할로겐 원자, 탄소수 1~6의 알킬기, 탄소수 1~6의 알콕시기, 또는 탄소수 6~12의 아릴기를 나타낸다. 탄소수 1~6의 알킬기, 탄소수 1~6의 알콕시기, 및 탄소수 6~12의 아릴기로서는, 상기에 예시한 것을 들 수 있다. R^{b2} 에 포함되는 수소 원자는, 서로 독립적으로, 할로겐 원자에 의해 치환되어 있어도 되고, 당해 할로겐 원자로서는, 상기와 마찬가지로의 것을 들 수 있다. 얻어지는 PI계 필름의 Df를 저감하기 쉽고, 굴곡 내성 및 치수안정성을 높이기 쉬운 관점에서, R^{b2} 는, 서로 독립적으로, 탄소수 1~6의 알킬기 또는 탄소수 1~6의 불화알킬기인 것이 바람직하고, 동박 등의 기재와의 접착성을 높이기 쉬운 관점에서, 불소를 함유하지 않는 탄소수 1~6의 알킬기인 것이 보다 바람직하고, 불소를 함유하지 않는 탄소수 1~3의 알킬기인 것이 더 바람직하고, 메틸기인 것이 특히 바람직하다.
- [0172] 식 (b2)에 있어서, q는, 서로 독립적으로, 0~4의 정수를 나타내고, 얻어지는 PI계 필름의 Df를 저감하기 쉽고, 굴곡 내성 및 치수안정성을 높이기 쉬운 관점에서, 바람직하게는 0~2의 정수, 보다 바람직하게는 0 또는 1이다.
- [0173] 식 (b2)에 있어서, W는, 서로 독립적으로, -O-, -CH₂-, -CH₂-CH₂-, -CH(CH₃)-, -C(CH₃)₂-, -C(CF₃)₂-, -COO-, -OOC-, -SO₂-, -S-, -CO- 또는 -N(R^c)-를 나타내고, 얻어지는 PI계 필름의 Df를 저감하기 쉽고, 굴곡 내성 및 치수안정성을 높이기 쉬운 관점에서, 바람직하게는 -O-, -CH₂-, -C(CH₃)₂-, -C(CF₃)₂-, -COO-, -OOC- 또는 -CO-를 나타내고, 또한 동박 등의 기재와의 접착성을 높이기 쉬운 관점에서, 보다 바람직하게는 -O-, -CH₂- 또는 -C(CH₃)₂-, 더 바람직하게는 -O- 또는 -C(CH₃)₂-를 나타낸다. R^c는 수소 원자, 할로겐 원자에 의해 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~12의 1가의 탄화수소기를 나타낸다. 탄소수 1~12의 1가의 탄화수소기로서는, 상기에 예시한 것을 들 수 있고, 이들은 할로겐 원자에 의해 치환되어 있어도 된다. 할로겐 원자로서는, 상기와 마찬가지로의 것을 들 수 있다.
- [0174] 식 (b2)에 있어서, m은 1~4의 정수이고, 얻어지는 PI계 필름의 Df를 저감하기 쉽고, 굴곡 내성 및 치수안정성을 높이기 쉬운 관점에서, 바람직하게는 1~3의 정수, 보다 바람직하게는 2 또는 3이다. m이 2 이상인 경우, 복수의 W, R^{b2}, 및 q는 서로 동일해도 되고 달라도 되며, 각 벤젠환의 -NH₂를 기준으로 한 -W-의 위치도 동일해도 되고 달라도 된다.
- [0175] 식 (b2)에 있어서, -W-는, 각 벤젠환의 -NH₂를 기준으로, 각각, 오르토 위치, 메타 위치, 또는 파라 위치, 또는, α 위치, β 위치, 또는 γ 위치의 어느 것에 결합되어 있어도 되고, 얻어지는 PI계 필름의 Df를 저감하기 쉽고, 굴곡 내성 및 치수안정성을 높이기 쉬운 관점에서, 바람직하게는 메타 위치 또는 파라 위치, 또는 β 위치 또는 γ 위치, 보다 바람직하게는 파라 위치, 또는 γ 위치에 결합할 수 있다.
- [0176] 본 발명의 일 실시 형태에 있어서, 얻어지는 PI계 필름의 Df를 저감하기 쉽고, 굴곡 내성을 향상하기 쉬운 관점, 및 얻어지는 PI계 필름과 동박과의 접착성을 향상하기 쉬운 관점에서, 식 (b2)에 있어서, m은 3이고, W는 서로 독립적으로, -O- 또는 -C(CH₃)₂-를 나타내는 것이 바람직하고, 식 (b2)는, 식 (b2'):

화학식 19



[0177]

[0178]

로 나타내어지는 것이 보다 바람직하다. PI계 수지가, 구성단위 (b2), 특히 식 (b2')로 나타내어지는 디아민 유래의 구성단위를 포함하면, Df가 낮고, 또한, 동박과의 접착성이 우수한 PI계 필름을 얻기 쉽다. 또한, 이미드화 온도가 예를 들면 350°C 이하의 저온이더라도 Df가 낮아지기 쉽기 때문에, 동박과의 적층 구성에서 PI계 수지 전구체 도막을 열 이미드화함으로써 당해 CCL을 제조하더라도, 동박 표면의 열화를 억제하기 쉽고, 우수한 고주파 특성을 갖는 CCL이 얻어지기 쉽다.

[0179]

본 발명의 일 실시 형태에 있어서, 구성단위 (b2)는, 식 (b2')로 나타내어지는 디아민 유래의 구성단위에 추가하여, 또는, 당해 구성단위 대신에, 식 (b2)에 있어서 m이 1이고, W가 -O-를 나타내는 디아민 유래의 구성단위를 포함하고 있어도 된다.

[0180]

본 발명의 일 실시 형태에 있어서, 구성단위 (B2)의 함유량은, 구성단위 (B)의 총량에 대하여, 바람직하게는 0 몰% 이상, 보다 바람직하게는 0.3 몰% 이상, 더 바람직하게는 0.5 몰% 이상, 보다 더 바람직하게는 0.8 몰% 이상, 특히 바람직하게는 1 몰% 이상, 보다 특히 바람직하게는 5 몰% 이상, 매우 바람직하게는 8 몰% 이상이다. 구성단위 (B2)의 함유량이 상기 하한 이상이면, 얻어지는 PI계 필름의 동박 등의 기재와의 접착성을 향상하기 쉽다. 또, 구성단위 (B2)의 함유량의 상한은, 구성단위 (B)의 총량에 대하여 바람직하게는 75 몰% 이하, 보다 바람직하게는 60 몰% 이하, 더 바람직하게는 40 몰% 이하, 보다 더 바람직하게는 30 몰% 이하, 특히 바람직하게는 20 몰% 이하이다. 구성단위 (B2)의 함유량이 상기 상한 이하이면, 얻어지는 PI계 필름의 CTE 등의 기계 물성이 향상되기 쉬운 경향이 있다. 상기 구성단위의 비율은, 예를 들면 ¹H-NMR을 이용하여 측정할 수 있고, 또는 원료의 도입비로부터 산출할 수도 있다.

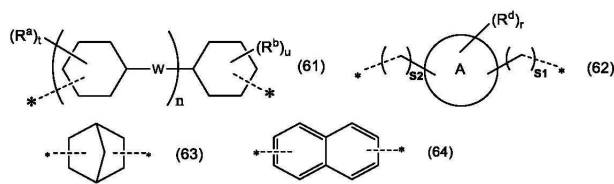
[0181]

(구성단위 (B3))

[0182]

PI계 수지는, 구성단위 (B1) 및 구성단위 (B2) 이외의 디아민 유래의 구성단위 (B3)(이하, 단순히 구성단위 (B3)이라고 간략히 하는 경우가 있음)을 포함해도 된다. 구성단위 (B3)으로서, 예를 들면, 식 (b2) 중의 m이 0인 디아민 유래의 구성단위, 식 (2) 중의 X가 식 (61)~식 (64):

화학식 20



[0183]

[0184]

[식 (61) 중, R^a, R^b, W, t, u 및 n은, 서로 독립적으로, 식 (60) 중의 R^a, R^b, W, t, u 및 n과 마찬가지로,]

[0185]

식 (62) 중, 환 A는 탄소수 3~8의 시클로알칸환을 나타내고,

[0186]

R^d는 탄소수 1~20의 알킬기를 나타내고,

[0187]

r은 0 이상으로서, (환 A의 탄소수-2) 이하의 정수를 나타내고,

[0188]

S1 및 S2는, 서로 독립적으로, 0~20의 정수를 나타내고,

[0189]

식 (61)~식 (64) 중, *은 결합손을 나타낸다.]

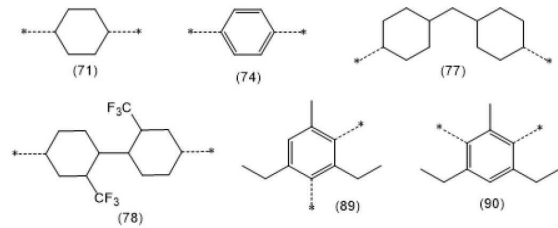
[0190]

로 나타내어지는 디아민 유래의 구성단위 등을 들 수 있다.

[0191] 식 (62) 중의 R^d는 탄소수 1~20의 알킬기를 나타내고, 바람직하게는 탄소수 1~10의 알킬기를 나타내고, 그 예로서는 상기에 예시한 알킬기를 들 수 있다. 식 (62) 중의 r은 0 이상으로서, 「환 A의 탄소수-2」 이하의 정수를 나타낸다. r은 바람직하게는 0 이상이고, 바람직하게는 4 이하이다. 식 (62) 중의 S1 및 S2는, 서로 독립적으로, 0~20의 정수를 나타낸다. S1 및 S2는, 서로 독립적으로, 바람직하게는 0 이상, 보다 바람직하게는 2 이상이고, 바람직하게는 15 이하이다.

[0192] 구성단위 (B3)의 구체예로서는, 식 (2) 중의 X가 식 (71), 식 (74), 식 (77), 식 (78), 식 (89) 또는 식 (90)으로 나타내어지는 디아민 유래의 구성단위를 들 수 있다. 또한, 이들 식 중, *은 결합손을 나타낸다.

화학식 21



[0193]

[0194] 이들 중에서도, 식 (2) 중의 X가 식 (74)로 나타내어지는 디아민 유래의 구성단위, 즉, p-페닐렌디아민 유래의 구성단위인 것이 바람직하다.

[0195] 본 발명의 일 실시 형태에 있어서, 구성단위 (B)가 구성단위 (B3)을 포함하는 경우, 구성단위 (B3)의 함유량은, 구성단위 (B)의 총량에 대하여, 바람직하게는 25 몰% 이하, 보다 바람직하게는 20 몰% 이하, 더 바람직하게는 10 몰% 이하이고, 바람직하게는 0.01 몰% 이상이다.

[0196] 본 발명의 일 실시 형태에 있어서, PI계 수지는, 예를 들면 상기의 할로젠 원자 치환기 등에 의해서 도입할 수 있는, 할로젠 원자, 바람직하게는 불소 원자를 함유하고 있어도 된다. PI계 수지가 불소 원자를 함유하는 경우, 얻어지는 PI계 필름의 비유전율을 저감하기 쉽다. PI계 수지에 불소 원자를 함유시키기 위하여 바람직한 할로소 치환기로서는, 예를 들면 플루오로기 및 트리플루오로메틸기를 들 수 있다.

[0197] 또, 본 발명의 다른 일 실시 형태에 있어서, PI계 수지는, 얻어지는 PI계 필름의 동박 등의 기재와의 접착성을 높이기 쉬운 관점에서는, 불소 원자를 함유하고있지 않는 것이 바람직하다. 또, PI계 수지가 불소를 함유하면 분자쇄간의 상호작용을 약하게 하는 경향이 있기 때문에, 불소 원자를 함유하고 있지 않으면, PI계 수지가 분자회전이 억제된 고차 구조를 취하기 쉬운 경향이 있기 때문에, 결과적으로 본 발명의 PI계 필름의 Df를 저감하기 쉽고, 굴곡 내성을 향상하기 쉬운 경향이 있다.

[0198] PI계 수지가 할로젠 원자를 함유하는 경우, PI계 수지에 있어서의 할로젠 원자, 특히 불소 원자의 함유량은, PI계 수지의 질량을 기준으로 하여, 바람직하게는 0.1~35 질량%, 보다 바람직하게는 0.1~30 질량%, 더 바람직하게는 0.1~20 질량%, 특별히 바람직하게는 0.1~10 질량%이다. 할로젠 원자의 함유량이 상기의 하한 이상이면, 얻어지는 PI계 필름의 내열성 및 유전 특성을 높이기 쉽다. 할로젠 원자의 함유량이 상기의 상한 이하이면, 비용면에서 유리하고, PI계 필름의 CTE를 저감하기 쉽고, 또, PI계 수지의 합성이 하기 쉬워진다. 유전 특성이란, 비유전율 및 유전 정점을 포함하는 유전에 관한 특성을 의미하고, 유전 특성이 높아진다 또는 향상한다는 것은, 비유전율 및/또는 유전 정점이 저감되는 것을 나타낸다.

[0199] 본 발명의 일 실시 형태에 있어서, PI계 수지의 이미드화율은, 바람직하게는 90% 이상, 보다 바람직하게는 93% 이상, 더 바람직하게는 95% 이상이고, 통상 100% 이하이다. 기계 물성, 열 물성, 및 유전 특성을 향상하기 쉬운 관점에서, 이미드화율이 상기의 하한 이상인 것이 바람직하다. 이미드화율은, PI계 수지 중의 테트라카르본산 화합물에 유래하는 구성단위의 몰량의 2배의 값에 대한, PI계 수지 중의 이미드 결합의 몰량의 비율을 나타낸다. 또한, PI계 수지가 트리카르본산 화합물을 포함하는 경우에는, PI계 수지 중의 테트라카르본산 화합물에 유래하는 구성단위의 몰량의 2배의 값과, 트리카르본산 화합물에 유래하는 구성단위의 몰량과의 합계에 대한, PI계 수지 중의 이미드 결합의 몰량의 비율을 나타낸다. 또, 이미드화율은 IR법, NMR법 등에 의해 구할 수 있다.

[0200] 본 발명의 일 실시 형태에 있어서, PI계 수지의 폴리스티렌 환산의 중량평균 분자량(이하, 중량평균 분자량을

Mw라고 기재하는 경우가 있음)은, 바람직하게는 100,000 이상, 보다 바람직하게는 110,000 이상, 더 바람직하게는 120,000 이상, 특히 바람직하게는 130,000 이상이고, 바람직하게는 1,000,000 이하, 보다 바람직하게는 700,000 이하, 더 바람직하게는 500,000 이하, 특히 바람직하게는 300,000 이하이다. Mw가 상기의 하한 이상이면, 굴곡 내성 등의 기계 물성을 향상하기 쉽다. Mw가 상기의 상한 이하이면, 제막시의 가공성의 관점에서 유리하다.

[0201] 본 발명의 일 실시 형태에 있어서, PI계 수지의 Mw와 수평균 분자량(이하, 수평균 분자량을 Mn이라고 기재하는 경우가 있음)과의 비 (Mw/Mn)은, 폴리스티렌 환산으로, 바람직하게는 4.0 이상, 보다 바람직하게는 4.2 이상, 더 바람직하게는 4.5 이상, 특히 바람직하게는 4.7 이상이고, 바람직하게는 8.0 이하, 보다 바람직하게는 7.0 이하, 더 바람직하게는 6.0 이하, 특히 바람직하게는 5.5 이하이다. 또한, Mw 및 Mn은, 겔 퍼미에이션 크로마토그래피(이하, GPC라고 기재하는 경우가 있음) 측정을 행하고, 표준 폴리스티렌 환산에 의해 구할 수 있다.

[0202] 본 발명의 일 실시 형태에 있어서, PI계 수지의 Tg는, 얻어지는 PI계 필름의 Df를 저감하기 쉽고, 또한 굴곡 내성을 향상하기 쉬운 관점에서, 바람직하게는 290℃ 이하, 보다 바람직하게는 290℃ 미만, 더 바람직하게는 280℃ 이하, 보다 더 바람직하게는 275℃ 이하, 특별히 바람직하게는 260℃ 이하, 특히 바람직하게는 250℃ 이하, 보다 특히 바람직하게는 240℃ 이하이다. 또, PI계 수지의 Tg는, PI계 필름의 내열성을 높이기 쉬운 관점에서, 바람직하게는 200℃ 이상, 보다 바람직하게는 202℃ 이상, 더 바람직하게는 205℃ 이상이다. PI계 수지의 Tg는, 동적 점탄성 측정에 의해 측정할 수 있으며, 예를 들면 실시예에 기재된 방법으로 측정할 수 있다.

[0203] PI계 수지의 Tg는, PI계 수지를 구성하는 구성단위의 종류 및 그들의 구성, 및, PI계 수지의 분자량 및 제조 방법, 특히 이미드화 조건 등을, 적절히 조정함으로써 조정할 수 있으며, 예를 들면 상술의 설명에 있어서 바람직한 태양으로서 기재되어 있는 범위 내로 조정함으로써, 상기 범위 내로 조정할 수 있다.

[0204] 본 발명의 일 실시 형태에 있어서, PI계 수지의 280℃에 있어서의 저장탄성률(이하, E'라고 칭하는 경우가 있음)은, 얻어지는 PI계 필름의 Df를 저감하기 쉬운 관점에서, 바람직하게는 3×10^8 Pa 이하, 보다 바람직하게는 2×10^8 Pa 이하, 더 바람직하게는 1.5×10^8 Pa 이하, 보다 더 바람직하게는 1×10^8 Pa 이하, 특히 바람직하게는 0.8×10^8 Pa 이하이다. 또, PI계 수지의 280℃에 있어서의 E'는, PI계 필름의 가공시의 변형을 억제하기 쉬운 관점에서, 바람직하게는 1×10^4 Pa 이상, 보다 바람직하게는 1×10^5 Pa 이상, 더 바람직하게는 1×10^6 Pa 이상이다. PI계 수지의 E'는, 동적 점탄성 측정에 의해 측정할 수 있으며, 예를 들면 실시예에 기재된 방법으로 측정할 수 있다.

[0205] 본 발명의 일 실시 형태에 있어서, PI계 수지의 280℃에 있어서의 E' 및 Tg를 상기 범위 내로 하면, PI계 수지가 회전 운동이 억제된 바람직한 고차 구조를 형성하기 쉽기 때문에, PI계 수지 중의 극성기의 회전이 억제되고, 전기 에너지가 열 운동으로서 잃어버려지는 일이 저감된다고 추정되고, 이에 의해 PI계 필름의 Df를 저감하기 쉬워진다.

[0206] 또, PI계 수지 전구체인 폴리아믹산은 200℃ 정도부터 이미드화를 개시한다. 일반적으로 폴리아믹산은 분자 구조의 자유도가 높지만, 이미드화 후에는, 상대적으로 강직해져서 분자 구조의 자유도가 저하된다. PI계 수지의 Tg가 바람직하게는 200~290℃이면, 이미드화의 진행 중에, 당해 열 이미드화 온도가 PI계 수지의 Tg를 초과하고, 아믹산 부위와, 이미드 부위가 동시에 움직여 고차 구조를 형성하므로, 수지가 전체적으로 회전 운동이 억제된 바람직한 고차 구조가 형성되기 쉽다고 생각된다. 또, 바람직하게는 280℃에 있어서의 E'가 3×10^8 Pa 미만이면, 고차 구조를 형성할 때에 이미드 부위가 충분히 유연하게 움직일 수 있으므로, 특히 수지가 전체적으로 회전 운동이 억제된 바람직한 고차 구조를 형성하기 쉽다고 생각된다. 그 결과, 이미드화 온도가 예를 들면 350℃ 이하의 저온이더라도 Df를 낮게 할 수 있기 때문에, 동박과의 적층 구성에서 PI계 수지 전구체 도막을 열 이미드화함으로써 당해 CCL을 제조하더라도, 동박 표면의 열화를 억제할 수 있어, 우수한 고주파 특성을 갖는 CCL을 얻을 수 있다.

[0207] PI계 수지의 280℃에 있어서의 E'는, PI계 수지를 구성하는 구성단위의 종류 및 그들의 구성, 및, PI계 수지의 분자량 및 제조 방법, 특히 이미드화 조건 등을, 적절히 조정함으로써 조정할 수 있으며, 예를 들면 상술의 설명에 있어서 바람직한 태양으로서 기재되어 있는 범위 내로 조정함으로써, 상기 범위 내로 조정할 수 있다.

[0208] [폴리아미드계 수지의 제조 방법]

[0209] 본 발명의 PI계 수지는, 테트라카르본산 무수물과 디아민을 반응시켜 PI계 수지 전구체를 얻는 공정, 및, 얻어

진 PI계 수지 전구체를 이미드화하는 공정을 포함하는 방법에 의해 제조하는 것이 바람직하다. 또한, 테트라카르본산 화합물 외에, 디카르본산 화합물, 트리카르본산 화합물을 반응시켜도 된다.

[0210] PI계 수지 전구체의 합성에 이용되는 테트라카르본산 무수물로서는, 예를 들면, 방향족 테트라카르본산 이무수물 등의 방향족 테트라카르본산 화합물; 및 지방족 테트라카르본산 이무수물 등의 지방족 테트라카르본산 화합물 등을 들 수 있다. 테트라카르본산 화합물은 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 이용해도 된다. 테트라카르본산 화합물은, 이무수물 외에, 산 클로라이드 화합물 등의 테트라카르본산 화합물 유연체어도 된다.

[0211] 테트라카르본산 화합물의 구체예로서는 무수 피로멜리트산(이하, PMDA라고 기재하는 경우가 있음), 4,4'-(4,4'-이소프로필리덴디페녹시)디프탈산 무수물(이하, BPADA라고 기재하는 경우가 있음), 1,4,5,8-나프탈렌테트라카르본산 이무수물, 3,3',4,4'-비페닐테트라카르본산 이무수물(이하, BPDA라고 기재하는 경우가 있음), 4,4'-(헥사플루오로이소프로필리덴)디프탈산 이무수물(이하, 6FDA라고 기재하는 경우가 있음), 4,4'-옥시디프탈산 이무수물(이하, ODPDA라고 기재하는 경우가 있음), 2,2',3,3'-, 2,3,3',4'- 또는 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르본산 이무수물, 2,3',3,4'-비페닐테트라카르본산 이무수물, 2,2',3,3'-비페닐테트라카르본산 이무수물, p-페닐렌비스(트리멜리트산 모노에스테르산 이무수물)(이하, TAHQ라고 기재하는 경우가 있음), 무수 트리멜리트산과 2,2',3,3',5,5'-헥사메틸-4,4'-비페놀과의 에스테르화물(이하, TMPBP라고 기재하는 경우가 있음), 4,4'-비스(1,3-디옥소-1,3-디히드로이소벤조푸란-5-일카르보닐옥시)비페닐(이하, BP-TME라고 기재하는 경우가 있음), 2,3',3,4'-디페닐에테르테트라카르본산 이무수물, 비스(2,3-디카르복시페닐)에테르 이무수물, 3,3',4,4"-p-터페닐테트라카르본산 이무수물, 2,3,3",4"-p-터페닐테트라카르본산 이무수물, 2,2",3,3"-p-터페닐테트라카르본산 이무수물, 2,2-비스(2,3-디카르복시페닐)-프로판 이무수물, 2,2-비스(3,4-디카르복시페닐)-프로판 이무수물, 비스(2,3-디카르복시페닐)메탄 이무수물, 비스(3,4-디카르복시페닐)메탄 이무수물, 1,1-비스(2,3-디카르복시페닐)에탄 이무수물, 1,1-비스(3,4-디카르복시페닐)에탄 이무수물, 1,2,7,8-, 1,2,6,7-페난트렌-테트라카르본산 이무수물, 1,2,9,10-페난트렌-테트라카르본산 이무수물, 2,2-비스(3,4-디카르복시페닐)테트라플루오로프로판 이무수물, 1,2,4,5-시클로헥산테트라카르본산 이무수물(이하, HPMDA라고 기재하는 경우가 있음), 2,3,5,6-시클로헥산테트라카르본산 이무수물, 2,3,6,7-나프탈렌테트라카르본산 이무수물, 1,2,5,6-나프탈렌테트라카르본산 이무수물, 시클로헥탄-1,2,3,4-테트라카르본산 이무수물, 4,4'-비스(2,3-디카르복시페녹시)디페닐메탄 이무수물, 1,2,3,4-시클로부탄테트라카르본산 이무수물(이하, CBDA라고 기재하는 경우가 있음), 노르보르난-2-스피로- α '-스피로-2"-노르보르난-5,5',6,6'-테트라카르본산 무수물, p-페닐렌비스(트리멜리테이트 무수물), 3,3',4,4'-디페닐술폰테트라카르본산 이무수물, 2,3,6,7-안트라센테트라카르본산 이무수물, 4,8-디메틸-1,2,3,5,6,7-헥사히드로나프탈렌-1,2,5,6-테트라카르본산 이무수물, 2,6-디클로로나프탈렌-1,4,5,8-테트라카르본산 이무수물, 2,7-디클로로나프탈렌-1,4,5,8-테트라카르본산 이무수물, 2,3,6,7-테트라클로로나프탈렌-1,4,5,8-테트라카르본산 이무수물, 2,3,6,7-테트라클로로나프탈렌-2,3,6,7-테트라카르본산 이무수물, 1,4,5,8-테트라클로로나프탈렌-1,4,5,8-테트라카르본산 이무수물, 1,4,5,8-테트라클로로나프탈렌-2,3,6,7-테트라카르본산 이무수물, 2,3,8,9-페틸렌-테트라카르본산 이무수물, 3,4,9,10-페틸렌-테트라카르본산 이무수물, 4,5,10,11-페틸렌-테트라카르본산 이무수물, 5,6,11,12-페틸렌-테트라카르본산 이무수물, 피라진-2,3,5,6-테트라카르본산 이무수물, 피롤리딘-2,3,4,5-테트라카르본산 이무수물, 티오펜-2,3,4,5-테트라카르본산 이무수물, 비스(2,3-디카르복시페닐)술폰 이무수물, 비스(3,4-디카르복시페닐)술폰 이무수물 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 얻어지는 PI계 필름의 Df를 저감하기 쉽고, 굴곡 내성을 향상하기 쉬운 관점에서, BPDA, TAHQ, BP-TME가 바람직하다. 이들 테트라카르본산 화합물은 단독 또는 2종 이상 조합하여 사용할 수 있다.

[0212] PI계 수지 전구체의 합성에 이용되는 디아민 화합물로서는, 예를 들면, 지방족 디아민, 방향족 디아민 및 이들의 혼합물을 들 수 있다. 또한, 본 실시 형태에 있어서 「방향족 디아민」이란, 방향환을 갖는 디아민을 나타내고, 그 구조의 일부에 지방족기 또는 기타의 치환기를 포함하고 있어도 된다. 이 방향환은 단환이어도 되고 축합환이어도 되며, 벤젠환, 나프탈렌환, 안트라센환 및 플루오렌환 등이 예시되지만, 이들에 한정되는 것은 아니다. 이들 중에서도, 바람직하게는 벤젠환이다. 또 「지방족 디아민」이란, 지방족기를 갖는 디아민을 나타내고, 그 구조의 일부에 기타의 치환기를 포함하고 있어도 되지만, 방향환은 갖지 않는다.

[0213] 디아민 화합물의 구체예로서는 1,4-디아미노시클로헥산, 4,4'-디아미노-2,2'-디메틸비페닐(이하, m-Tb라고 기재하는 경우가 있음), 4,4'-디아미노-3,3'-디메틸비페닐, 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-디아미노디페닐(이하, TFMB라고 기재하는 경우가 있음), 4,4'-디아미노디페닐에테르, 1,3-비스(3-아미노페녹시)벤젠(이하, 1,3-APB라고 기재하는 경우가 있음), 1,4-비스(4-아미노페녹시)벤젠(이하, 1,4-APB라고 기재하는 경우가 있음), 1,3-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 2,2'-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판, 2,2'-디메틸-4,4'-디아미노비페닐, 3,3'-디히드록시-4,4'-디아미노비페닐, 2,2-비스-[4-(3-아

미노페녹시)페닐]프로판, 비스[4-(4-아미노페녹시)]비페닐, 비스[4-(3-아미노페녹시)]비페닐, 비스[1-(4-아미노페녹시)]비페닐, 비스[1-(3-아미노페녹시)]비페닐, 비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]메탄, 비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]메탄, 비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]에테르, 비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]에테르, 비스[4-(4-아미노페녹시)]벤조페논, 비스[4-(3-아미노페녹시)]벤조페논, 2,2-비스-[4-(4-아미노페녹시)페닐]헥사플루오로프로판, 2,2-비스-[4-(3-아미노페녹시)페닐]헥사플루오로프로판, 4,4'-메틸렌디-o-톨루이딘, 4,4'-메틸렌디-2,6-크실리딘, 4,4'-메틸렌-2,6-디에틸아닐린, 4,4'-메틸렌디아닐린, 3,3'-메틸렌디아닐린, 4,4'-디아미노디페닐프로판, 3,3'-디아미노디페닐프로판, 4,4'-디아미노디페닐에탄, 3,3'-디아미노디페닐에탄, 4,4'-디아미노디페닐메탄, 3,3'-디아미노디페닐메탄, 3,3-디아미노디페닐에테르, 3,4'-디아미노디페닐에테르, 벤지딘, 3,3'-디아미노비페닐, 3,3'-디메톡시벤지딘, 4,4"-디아미노-p-터페닐, 3,3"-디아미노-p-터페닐, m-페닐렌디아민, p-페닐렌디아민 (이하, p-PDA라고 기재하는 경우가 있음), 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판(이하, BAPP라고 기재하는 경우가 있음), 1,4-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 1,3-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 레조르시놀-비스(3-아미노페닐)에테르, 4,4'-[1,4-페닐렌비스(1-메틸에틸리덴)]비스아닐린, 4,4'-[1,3-페닐렌비스(1-메틸에틸리덴)]비스아닐린, 비스(p-아미노시클로헥실)메탄, 비스(p-β-아미노-tert-부틸페닐)에테르, 비스(p-β-메틸-δ-아미노헨틸)벤젠, p-비스(2-메틸-4-아미노헨틸)벤젠, p-비스(1,1-디메틸-5-아미노헨틸)벤젠, 1,5-디아미노나프탈렌, 2,6-디아미노나프탈렌, 2,4-비스(β-아미노-tert-부틸)톨루엔, 2,4-디아미노톨루엔, m-크실렌-2,5-디아민, p-크실렌-2,5-디아민, m-크실릴렌디아민, p-크실릴렌디아민, 피페라진, 4,4'-디아미노-2,2'-비스(트리플루오로메틸)비시클로헥산, 4,4'-디아미노디시클로헥실메탄, 4,4"-디아미노-p-터페닐, 비스(4-아미노페닐)테레프탈레이트, 1,4-비스(4-아미노페녹시)-2,5-디-tert-부틸벤젠, 4,4'-(1,3-페닐렌 디소프로필리덴)비스아닐린, 1,4-비스[2-(4-아미노페닐)-2-프로필]벤젠, 2,4-디아미노-3,5-디에틸톨루엔, 2,6-디아미노-3,5-디에틸톨루엔, 4,4'-비스(3-아미노페녹시)비페닐, 4,4'-(헥사플루오로프로필리덴)디아닐린, 1,2-디아미노에탄, 1,3-디아미노프로판, 1,4-디아미노부탄, 1,5-디아미노헨탄, 1,6-디아미노헥산, 1,2-디아미노프로판, 1,2-디아미노부탄, 1,3-디아미노부탄, 2-메틸-1,2-디아미노프로판, 2-메틸-1,3-디아미노프로판, 1,3-비스(아미노메틸)시클로헥산, 1,4-비스(아미노메틸)시클로헥산, 노르보르난디아민, 2'-메톡시-4,4'-디아미노벤즈아닐리드, 4,4'-디아미노벤즈아닐리드, 비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]술폰, 비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]술폰, 9,9-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]플루오렌, 9,9-비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]플루오렌, 4,4'-디아미노디페닐 설파이드, 3,3'-디아미노디페닐설파이드, 4,4'-디아미노디페닐술폰, 3,3'-디아미노디페닐술폰, 2,5-디아미노-1,3,4-옥사디아졸, 비스[4,4'-(4-아미노페녹시)]벤즈아닐리드, 비스[4,4'-(3-아미노페녹시)]벤즈아닐리드, 2,6-디아미노피리딘, 2,5-디아미노피리딘 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 얻어지는 PI계 필름의 Df를 저감하기 쉽고, 굴곡 내성을 향상하기 쉬운 관점에서, m-Tb, BAPP 등이 바람직하다. 디아민 화합물은 단독 또는 2종 이상 조합하여 사용할 수 있다.

- [0214] 또한, 상기 PI계 수지 전구체는, 얻어지는 PI계 필름의 각종 물성을 손상하지 않는 범위에서, 상기의 PI계 수지 전구체 합성에 이용되는 테트라카르본산 화합물에 추가하여, 기타의 테트라카르본산, 디카르본산 및 트리카르본산 및 그들의 무수물 및 유도체를 추가로 반응시킨 것이어도 된다.
- [0215] 기타의 테트라카르본산으로서, 상기 테트라카르본산 화합물의 무수물의 수(水)부가체를 들 수 있다.
- [0216] 디카르본산 화합물로서는 방향족 디카르본산, 지방족 디카르본산 및 그들의 유연(類緣)의 산 클로라이드 화합물, 산 무수물 등을 들 수 있고, 2종 이상을 조합하여 이용해도 된다. 구체예로서는 테레프탈산; 이소프탈산; 나프탈렌디카르본산; 4,4'-비페닐디카르본산; 3,3'-비페닐디카르본산; 탄소수 8 이하인 쇠식 탄화수소의 디카르본산 화합물 및 2개의 안식향산이 단결합, -O-, -CH₂-, -C(CH₃)₂-, -C(CF₃)₂-, -SO₂- 또는 페닐렌기에 의해 연결된 화합물 및, 그들의 산 클로라이드 화합물을 들 수 있다.
- [0217] 트리카르본산 화합물로서는 방향족 트리카르본산, 지방족 트리카르본산 및 그들의 유연의 산 클로라이드 화합물, 산 무수물 등을 들 수 있고, 2종 이상을 조합하여 이용해도 된다. 구체예로서는 1,2,4-벤젠트리카르본산의 무수물; 2,3,6-나프탈렌트리카르본산-2,3-무수물; 프탈산 무수물과 안식향산이 단결합, -O-, -CH₂-, -C(CH₃)₂-, -C(CF₃)₂-, -SO₂- 또는 페닐렌기에 의해 연결된 화합물을 들 수 있다.
- [0218] PI계 수지 전구체의 제조에 있어서, 디아민 화합물, 테트라카르본산 화합물, 디카르본산 화합물 및 트리카르본산 화합물의 사용량은, 원하는 PI계 수지 전구체의 각 구성단위의 비율에 따라서 적절히 선택할 수 있다.
- [0219] 본 발명에 있어서, 테트라카르본산 화합물의 총량 1 몰에 대한 디아민 화합물의 총 사용 몰수를 아민비로서 정

의한다. 본 발명의 적절한 일 실시 형태에 있어서는, 아민비는, 테트라카르본산 화합물의 총량 1 몰에 대하여, 바람직하게는 0.90 몰 이상이고, 바람직하게는 0.999 몰 이하이다. 또, 다른 일 실시 형태에 있어서는, 아민비는, 테트라카르본산 화합물의 총량 1몰에 대하여, 바람직하게는 1.001 몰 이상이고, 바람직하게는 1.10 몰 이하이다.

- [0220] 본 발명의 일 실시 형태에 있어서, 아민비가 1 이하인 경우, 아민비는 바람직하게는 0.90 몰 이상 0.999 몰 이하, 보다 바람직하게는 0.95 몰 이상 0.997 몰 이하, 더 바람직하게는 0.97 몰 이상 0.995 몰 이하이다.
- [0221] 본 발명의 일 실시 형태에 있어서, 아민비가 1 이상인 경우, 아민비는 바람직하게는 1.001 몰 이상 1.1 몰 이하, 보다 바람직하게는 1.002 몰 이상 1.05 몰 이하, 더 바람직하게는 1.003 몰 이상 1.03 몰 이하이다.
- [0222] 아민비가 1.0 몰에 가까우면, 합성시에 급격하게 분자량이 증대하는 경향이 있고, 1.0 몰로부터 크게 멀어지면 얻어지는 PI계 수지의 분자량이 저하되기 쉬운 경향이 있다. 분자량이 급격하게 증대하면, 합성 매스 중에서 불균일하게 성장하여, PI계 수지 전구체로부터 얻어지는 PI계 수지의 물성이 안정되기 어려운 경향이 있다. 한편, 분자량이 너무 낮으면 기계 물성이 저하되는 경향이 있다.
- [0223] 디아민 화합물과 테트라카르본산 화합물의 반응 온도는, 바람직하게는 50℃ 이하, 보다 바람직하게는 40℃ 이하, 더 바람직하게는 30℃ 이하이다. 반응 온도가 상기의 상한 이하이면, 얻어지는 PI계 필름의 Df를 저감하기 쉽고, 또한, 굴곡 내성을 향상하기 쉽고, 이 경향은, 에스테르 결합을 포함하는 PI계 수지, 특히 구성단위 (A1)을 포함하는 PI계 수지를 포함하는 PI계 필름에 있어서 특히 현저하다. 또, 디아민 화합물과 테트라카르본산 화합물의 반응 온도는, 바람직하게는 5℃ 이상, 보다 바람직하게는 10℃ 이상, 더 바람직하게는 15℃ 이상이다. 반응 온도가 상기의 하한 이상이면, 반응 속도를 높이기 쉽고, 중합 시간을 짧게 할 수 있는 경향이 있다.
- [0224] 반응 시간은 특별히 한정되지 않고, 예를 들면 0.5~72시간 정도, 바람직하게는 3~24시간이어도 된다. 반응 시간이 상기의 범위 내이면, 얻어지는 PI계 필름의 Df를 저감하기 쉽고, 굴곡 내성을 향상하기 쉽다.
- [0225] 디아민 화합물과 테트라카르본산 화합물의 반응은, 용매 중에서 행하는 것이 바람직하다. 용매로서는, 반응에 영향을 주지 않는 한 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 물, 메탄올, 에탄올, 에틸렌글리콜, 이소프로필알코올, 프로필렌글리콜, 에틸렌글리콜메틸에테르, 에틸렌글리콜부틸에테르, 1-메톡시-2-프로판올, 2-부톡시에탄올, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 등의 알코올계 용매; 페놀, 크레졸 등의 페놀계 용매; 아세트산 에틸, 아세트산 부틸, 에틸렌글리콜메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트, 젯산 에틸 등의 에스테르계 용매; γ -부티로락톤(이하, GBL이라고 기재하는 경우가 있음), γ -발레로락톤 등의 락톤계 용매; 아세톤, 메틸에틸케톤, 시클로헥산온, 시클로헥산온, 2-헥탄온, 메틸이소부틸케톤 등의 케톤계 용매; 펜탄, 헥산, 헵탄 등의 지방족 탄화수소 용매; 에틸시클로헥산 등의 지환식 탄화수소 용매; 톨루엔, 크실렌 등의 방향족 탄화수소 용매; 아세토니트릴 등의 니트릴계 용매; 테트라히드로푸란 및 디메톡시에탄 등의 에테르계 용매; 클로로포름 및 클로로벤젠 등의 염소 함유 용매; N,N-디메틸아세트아미드(이하, DMAc라고 기재하는 경우가 있음), N,N-디메틸포름아미드(이하, DMF라고 기재하는 경우가 있음) 등의 아미드계 용매; 디메틸술폰, 디메틸술폰시드, 술포란 등의 함유황계 용매; 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트 등의 카보네이트계 용매; N-메틸피롤리돈(이하, NMP라고 기재하는 경우가 있음) 등의 피롤리돈계 용매; 및 그들의 조합 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 용해성의 관점에서, 바람직하게는 페놀계 용매, 락톤계 용매, 아미드계 용매, 피롤리돈계 용매, 보다 바람직하게는 아미드계 용매를 적절히 사용할 수 있다.
- [0226] 본 발명의 일 실시 형태에 있어서, 디아민 화합물과 테트라카르본산 화합물의 반응에 이용하는 용매의 비점(沸點)은, 얻어지는 PI계 필름의 Df를 저감하기 쉽고, 굴곡 내성을 향상하기 쉬운 관점에서, 바람직하게는 230℃ 이하, 보다 바람직하게는 200℃ 이하, 더 바람직하게는 180℃ 이하이다. 또, 상기 용매의 비점은, 얻어지는 PI계 필름의 Df를 저감하기 쉽고, 굴곡 내성을 향상하기 쉬운 관점에서, 바람직하게는 100℃ 이상, 보다 바람직하게는 120℃ 이상이다.
- [0227] 디아민 화합물과 테트라카르본산 화합물의 반응은, 필요에 따라서, 질소 분위기, 아르곤 분위기 등의 불활성 분위기 하 또는 감압의 조건 하에 있어서 행해도 되고, 불활성 분위기, 예를 들면, 질소 분위기 또는 아르곤 분위기 등의 하, 엄밀히 제어된 탈수 용매 중에서 교반하면서 행하는 것이 바람직하다.
- [0228] 얻어지는 PI계 수지 전구체는, 관용의 방법에 따라 일단 단리해도 되지만, 단리하지 않고, PI계 수지 전구체의 합성에 의해 얻어진 PI계 수지 전구체를 포함하는 반응액을, PI계 수지의 제조에 이용해도 된다.
- [0229] PI계 수지는, 200℃ 이상 500℃ 이하의 열처리에 의해서, 상기 PI계 수지 전구체를 이미드화하여 제조하는 것이

바람직하다.

- [0230] 본 발명에 있어서의 이미드화 온도는, 바람직하게는 500℃ 이하, 보다 바람직하게는 400℃ 이하, 더 바람직하게는 350℃ 미만, 보다 더 바람직하게는 340℃ 이하, 특히 바람직하게는 330℃ 이하, 보다 특히 바람직하게는 310℃ 이하, 매우 바람직하게는 300℃ 이하이다. 또, 이미드화 온도는, 충분히 이미드화율을 향상하기 쉬운 관점 및 Df를 향상하기 쉬운 관점에서, 바람직하게는 200℃ 이상, 보다 바람직하게는 210℃ 이상, 더 바람직하게는 220℃ 이상이다. 또, 가열은 단계적으로 행해도 되며, 예를 들면, 50~150℃의 비교적 저온 하에서 가열하여 용매를 제거한 후, 200℃ 이상 500℃ 이하, 바람직하게는 200℃ 이상 400℃ 미만, 보다 바람직하게는 200℃ 이상 350℃ 미만의 범위의 온도까지 단계적으로 가열하여 이미드화를 행해도 된다.
- [0231] 본 발명의 일 실시 형태에 있어서, 이미드화에 있어서의 반응 시간은, 바람직하게는 0.5~24시간, 보다 바람직하게는 1~12시간이다. 또, 본 발명의 일 실시 형태에 있어서, 200℃ 이상의 온도를 유지하는 시간은, 바람직하게는 10~90분, 보다 바람직하게는 15~70분, 더 바람직하게는 20~50분이다.
- [0232] PI계 수지는, 관용의 방법, 예를 들면, 여과, 농축, 추출, 정석(晶析), 재결정, 컬럼 크로마토그래피 등의 분리 수단이나, 이들을 조합한 분리 수단에 의해 분리 정제하여 단리할 수 있다.
- [0233] [폴리이미드계 필름]
- [0234] 본 발명의 PI계 수지를 포함하는 PI계 필름은, 낮은 Df를 가질 수 있다. 또한, 본 발명의 적절한 태양에서는, 당해 PI계 필름은 굴곡 내성도 우수하다. 특히, 본 발명의 PI계 수지는, 이미드화 온도가 저온이더라도, Df가 낮은 PI계 필름을 형성할 수 있다. 따라서, 본 발명은, 본 발명의 PI계 수지를 포함하는 PI계 필름도 포함한다. 또, 본 발명은, PI계 수지 전구체를 200℃ 이상 500℃ 이하, 바람직하게는 200℃ 이상 400℃ 미만, 보다 바람직하게는 200℃ 이상 350℃ 미만의 열처리에 의해 이미드화하여 얻어지는 PI계 수지를 포함하는 PI계 필름도 포함한다.
- [0235] 본 발명의 일 실시 형태에 있어서, PI계 필름 중의 PI계 수지의 함유량은, 본 발명의 PI계 필름의 총량에 대하여, 바람직하게는 60 질량% 이상, 보다 바람직하게는 70 질량% 이상, 더 바람직하게는 80 질량% 이상, 특히 바람직하게는 90 질량% 이상이다. 또, PI계 수지의 함유량의 상한은 특별히 제한되지 않고, PI계 필름의 총량에 대하여, 예를 들면 100 질량% 이하, 바람직하게는 99 질량% 이하, 보다 바람직하게는 95 질량% 이하이다. PI계 수지의 함유량이 상기 범위이면, 기계 물성, 열 물성 및 유전 특성을 향상하기 쉽다.
- [0236] 본 발명의 PI계 필름은, 필요에 따라서, 필러를 포함할 수 있다. 필러로서는 실리카, 알루미늄 등의 금속 산화물 입자, 탄산 칼슘 등의 무기염, 불소 수지, 시클로올레핀 폴리머 등의 폴리머 입자 등을 들 수 있다. 필러는 단독 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 필러를 포함하는 경우, 그 함유량은, PI계 필름의 총 질량에 대하여, 바람직하게는 50 질량% 이하, 보다 바람직하게는 40 질량% 이하, 더 바람직하게는 30 질량% 이하이고, 바람직하게는 0.01 질량% 이상이다.
- [0237] 또, 본 발명의 일 실시 형태에 있어서, 본 발명의 PI계 필름은, 필요에 따라서, 첨가제를 포함할 수 있다. 첨가제로서는, 예를 들면 산화방지제, 난연제, 가교제, 계면활성제, 상용화제, 이미드화 촉매, 내후제, 활제, 항(抗)블로킹제, 대전방지제, 방담(防曇)제, 무적(無滴)제, 안료 등을 들 수 있다. 첨가제는 단독 또는 2종 이상 조합하여 사용할 수 있다. 각종 첨가제의 함유량은, 본 발명의 효과를 손상하지 않는 범위에서 적절히 선택할 수 있으며, 각종 첨가제를 포함하는 경우, 그 합계 함유량은, PI계 필름의 총 질량에 대하여, 바람직하게는 7 질량% 이하, 보다 바람직하게는 5 질량% 이하, 더 바람직하게는 4 질량% 이하이고, 바람직하게는 0.001 질량% 이상이다. 또한, 본 발명의 PI계 수지가, 상기 필러 및 상기 첨가제를 포함하고 있어도 된다.
- [0238] 본 발명의 일 실시 형태에 있어서, 본 발명의 PI계 필름은, 하기 식 1로 정의되는 면 내 배향 지수(이하, 단순히 면 내 배향 지수라고 기재하는 경우가 있음)가 58 이상인 것이 바람직하다. 면 내 배향 지수가 58 이상이면, PI계 필름의 Df를 저감하기 쉽다.
- [0239] X선 회절 측정에 있어서의 회절 피크는, 그 회절각 2θ에 대응하는 거리의 주기적인 구조를 갖는 것을 나타내고 있으며, 그 피크 강도가 강한 경우, 주기적인 구조를 갖는 성분이 많거나, 또는, 당해 성분의 주기성이 보다 높은 규칙성을 갖고 있는 것을 나타내고 있다. 또, 그 회절 피크가 특정 방위각에 강하게 검출되는 경우, 주기적인 구조가 그 방위각 방향에 형성, 또는 분자 주쇄가 방위각에 수직인 방향에 배향하고 있는 것을 나타내고 있다.
- [0240] PI계 필름의 X선 측정에 있어서, PI계 수지의 분자쇄의 고차 구조에 있어서의 복수의 주기성을 반영하며, 예

를 들면 도 4에 나타내는 것과 같은 많은 회절 피크가 검출되는 것이 알려져 있다.

- [0241] 식 1로 정의되는 면 내 배향 지수가 58 이상이면, 필름 평면을 따라서 배향한 PI계 수지가 일정 정도 존재하고, 그들이 필름 수직 방향으로 회절각 $2\theta = 16^\circ$ 에 해당하는 거리를 유지하면서 분포하고 있게 된다. PI계 수지가 그와 같은 규칙적인 고차 구조를 형성한 경우, 뒀가의 이유로 수지의 분자쇄의 회전 운동이 억제되어, PI계 필름의 Df가 저감된다고 추정된다.
- [0242] 면 내 배향 지수 = $[(180-FWHM)/180] \times 100$ (식 1)
- [0243] [식 1 중, FWHM은, 상기 필름의 TD 방향과 평행으로 X선을 입사하여 측정된, 투과법 X선 회절 측정의 2차원 회절상의 해석에 의해 얻어지는, $2\theta = 16^\circ$ 에 있어서의 방위각 프로파일에 있어서, 상기 필름의 ND 방향에 대응하는 방위각에 나타나는 피크의 반값폭을 나타낸다.]
- [0244] 면 내 배향 지수는, 투과법 X선 측정에 의해 FWHM을 측정하고, 얻어진 FWHM의 값을 식 (1)에 대입하여 구할 수 있다.
- [0245] 도 1 및 도 2를 이용하여, FWHM의 측정 방법을 이하에 설명한다. 도 1은, 투과법 X선 회절 측정에 의해 면 내 배향 지수를 구하는 방법을 설명하기 위한 개략도이다. 또한, 도 1에 있어서, 측정용 시험편에 있어서의 예를 들면 종횡비 등의 크기 등은 설명을 이해하기 쉽게 하기 위하여 조정된 것이며, 한정되는 것은 아니다.
- [0246] 먼저, 필름을 절삭 및/또는 겹쳐 측정용 시험편을 준비한다. 측정용 시험편의 크기는, 충분한 분해능 및 회절 강도가 얻어지는 크기라면 한정되지 않지만, 바람직하게는, MD 방향의 폭이 0.5~3 cm, TD 방향의 폭이 0.5~2 mm, ND 방향의 두께가 100 μm 이상이어도 된다. ND 방향의 두께의 상한은 바람직하게는 2 mm이다. 당해 두께는, 필름을 복수 매 겹침으로써 얻을 수 있다. 이어서, 도 1에 나타내어지는 것과 같이, X선의 조사 방향이 필름의 TD 방향과 평행으로 되도록, X선 장치에 측정용 시험편(1a)을 세트한다. 그리고, X선원(源)(2a)으로부터 측정용 시험편(1a)에 X선을 입사하고, 검출기(3a)에 의해 2차원 회절상을 얻는다. 얻어지는 2차원 회절상을, 측정용 시험편(1a)을 설치하지 않고 취득한 2차원 회절상(에어 블랭크)을 이용하여 보정한다. 또한, 2차원 회절상으로부터, 방위각 프로파일의 0° 와 180° 가 측정용 시험편(1a)의 MD 방향에, 방위각 프로파일의 90° 와 270° 가 측정용 시험편(1a)의 ND 방향에 대응하도록 회절각 $2\theta = 16^\circ$ 에 있어서의 방위각 프로파일을 얻는다. 각 방위각의 회절 강도는 $2\theta = 15.5 \sim 16.5^\circ$ 의 범위의 회절 강도의 평균값을 이용한다.
- [0247] 얻어지는 방위각 프로파일(방위각(β)= $0 \sim 360^\circ$)에 있어서, 90° 와 270° 에 존재하는 피크의 반값폭을 구하고, 2개의 반값폭의 평균값을 FWHM이라고 한다. 또한, 반값폭은, 90° 또는 270° 에 존재하는 피크 강도와, 당해 피크 강도의 방위각 -90° ~당해 피크 강도의 방위각 $+90^\circ$ 의 범위에 있어서의 최소 강도의 절반의 강도로 되는 위치의 피크의 폭을 나타낸다. 예를 들면, 도 2에 나타내는 방위각 프로파일에서는, ND 방향에 대응하는 270° 에 존재하는 피크의 반값폭은, $180 \sim 360^\circ$ 의 범위에 있어서의 최소 강도의 절반의 강도로 되는 도 2 중의 4로 나타내어지는 위치의, 도 2 중의 5로 나타내어지는 피크의 폭이 된다.
- [0248] 또한, 본 명세서에 있어서, MD 방향은, 필름면 내에 있어서 제조시의 기계 흐름 방향에 평행한 방향이고, TD 방향은, 상기 기계 흐름 방향에 수직인 방향이고, ND 방향은, 필름의 두께 방향, 즉, 필름면 내에 대하여 수직인 방향이다. 필름면 내의 MD 방향 및 TD 방향은, 그 방향이 불분명한 경우, 이하의 방법에 의해 결정한다.
- [0249] 투과법 X선 측정에 의해 ND 방향으로부터 X선을 조사하여 측정된 $2\theta = 16^\circ$ 에 있어서의 방위각 프로파일에 있어서, 회절 강도가 가장 강한 방위각을 MD 방향으로 한다.
- [0250] 또, 상기 X선 장치는 이하의 측정 조건으로 설정할 수 있다.
- [0251] · X선원: Cu-K α 선
- [0252] · 전압: 40 kV
- [0253] · 전류: 20 mA
- [0254] · 카메라 길이: 70 mm
- [0255] · 노광 시간: 10분
- [0256] · 빔 직경: 0.25 mm
- [0257] ND 방향에 나타나는 피크가 샤프해질수록 FWHM의 값이 작아지고, 식 중의 면 내 배향 지수는 커질 수 있다.

- [0258] 본 발명의 PI계 필름에 있어서, 면 내 배향 지수는, 바람직하게는 60 이상, 보다 바람직하게는 62 이상, 더 바람직하게는 64 이상, 보다 더 바람직하게는 66 이상, 특히 바람직하게는 68 이상, 보다 특히 바람직하게는 69 이상이다. 면 내 배향 지수가 상기의 하한 이상이면, PI 필름의 Df를 저감하기 쉽다. 면 내 배향 지수의 상한은 바람직하게는 95 이하, 보다 바람직하게는 90 이하, 더 바람직하게는 85 이하, 보다 더 바람직하게는 80 이하이다. 면 내 배향 지수가 상기의 상한 이하이면, 분자 배향에 따른 기계 물성의 이방성을 억제하기 쉽다. 면 내 배향 지수는, 상기의 방법에 의해 구할 수 있으며, 예를 들면 실시예에 기재된 방법에 의해 구해도 된다.
- [0259] 면 내 배향 지수는, PI계 수지를 구성하는 구성단위의 종류 및 그들의 구성, 및, PI계 수지의 분자량, 및 도공 조건이나 이미드화 조건 등의 제조 방법을 적절히 조정함으로써 조정할 수 있으며, 예를 들면 본 명세서에 있어서의 바람직한 태양, 특히 유전 특성을 향상시킨다고 기재된 태양을 채용 등 함으로써 상기 범위 내로 조정해도 된다. 예를 들면, 바람직한 PI계 수지의 구성단위 및 그 함유량, 바람직한 PI계 수지 전구체 용액에 포함되는 용매, 바람직한 이미드화 조건을 이용하는 것 등에 의해 적절히 조정해도 된다.
- [0260] PI계 수지에 에스테르 결합을 함유시키면 면 내 배향 지수가 높아지는 경향이 있고, PI계 수지 중에 유연한 성분이 많아지면, 면 내 배향 지수가 저하되기 쉬운 경향이 있다.
- [0261] (분자 주기성 지수)
- [0262] 본 발명의 일 실시 형태에 있어서, 본 발명의 PI계 필름은, 하기 식 2로 나타내어지는 분자 주기성 지수가 7.0 이상인 것이 바람직하다.
- [0263] 분자 주기성 지수 = $I(16^\circ) / I(\min)$ (식 2)
- [0264] $I(16^\circ)$ 는, 반사법 X선 회절 측정에 의해 얻어지는 회절 강도 프로파일에 있어서, $2\theta_1=15.5\sim 16.5^\circ$ 에서의 회절 강도의 최대값을 나타내고,
- [0265] $I(\min)$ 은, 반사법 X선 회절 측정에 의해 얻어지는 회절 강도 프로파일에 있어서, $2\theta_1=20\sim 30^\circ$ 에서의 회절 강도의 최소값을 나타낸다.]
- [0266] 분자 주기성 지수는, 반사법 X선 회절 측정에 의해, $I(16^\circ)$ 및 $I(\min)$ 을 측정하고, 식 2에 대입하여 구해진다.
- [0267] 도 3 및 도 4를 이용하여, $I(16^\circ)$ 및 $I(\min)$ 의 측정 방법을 이하에 설명한다. 도 3은 반사법 X선 회절 측정에 의해 분자 주기성 지수를 구하는 방법을 설명하기 위한 개략도이다. 또한, 도 3에 있어서, 측정용 시험편의 크기 등(예를 들면 종횡비 등)은 설명을 이해하기 쉽게 하기 위하여 조정된 것이며, 한정되는 것은 아니다.
- [0268] 먼저, 필름을 절삭 및/또는 겹쳐 측정용 시험편을 준비한다. 측정용 시험편의 크기는, 충분한 분해능 및 회절 강도가 얻어지는 크기이면 한정되지 않지만, 바람직하게는, MD 방향의 폭이 0.5~5 cm, TD 방향의 폭이 0.5~5 cm여도 된다. 이어서, 도 3에 나타내어지는 것과 같이, 필름의 ND 방향이 시료 홀더(6) 표면의 법선 방향, 즉 당해 표면에 대하여 수직인 방향에 평행으로 되고, 또한, 시료 홀더(6)를 X선 장치에 설치하였을 때에, X선원(2b)과 검출기(3b)의 검출 위치를 연결한 선(7)과, 필름의 MD 방향이 평행으로 되도록 측정용 시료(1b)를 시료 홀더(6)에 첨부(貼付)한다. 이어서, 선(7)과 MD 방향이 평행으로 되도록 유지하면서, 회절각 $2\theta_1=5\sim 30^\circ$ 의 범위에서 필름 표면의 반사 측정을 실시하여, 필름의 회절 프로파일 A를 얻는다.
- [0269] 추가로 필름을 MD 방향으로 2.5 cm, TD 방향으로 3 cm로 절단하여 측정용 시료(1b)를 얻는다. 이어서, 도 3에 나타내어지는 것과 같이, 필름의 ND 방향이 시료 홀더(6) 표면의 법선 방향, 즉 당해 표면에 대하여 수직인 방향에 평행으로 되고, 또한, 시료 홀더(6)를 X선 장치에 설치하였을 때에, X선원(2b)과 검출기(3b)의 검출 위치를 연결한 선(7)과, 필름의 TD 방향이 평행으로 되도록 측정용 시료(1b)를 시료 홀더(6)에 첨부한다. 이어서, $2\theta=5\sim 30^\circ$ 의 범위에서 필름 표면의 반사 측정을 실시하여, 필름의 회절 프로파일 B를 얻는다. 반사 측정에서는, 선(7)과 TD 방향이 평행으로 되도록 유지하면서 롤랜드 원 상에, X선원과 검출기를 $2\theta_1=5\sim 30^\circ$ 의 범위로 이동시키면 된다.
- [0270] 각 회절 프로파일은 백그라운드를 빼서 블랭크 보정을 행한다. 블랭크 보정한 회절 프로파일 A와 회절 프로파일 B의 평균값을 그 필름의 회절 강도 프로파일이라고 한다. 필름의 회절 강도 프로파일로부터, $2\theta_1=15.5\sim 16.5^\circ$ 의 범위에서 회절 강도의 최대값을 $I(16^\circ)$ 라고 하고, $2\theta_1=20\sim 30^\circ$ 에 있어서의 회절 강도의 최소값을 $I(\min)$ 이라고 한다. 예를 들면, 도 4에 나타내는 회절 강도 프로파일에서는, $I(16^\circ)$ 는 $2\theta_1=15.5\sim$

16.5° 의 범위에 있어서의 회절 강도의 최대값(도면 중의 8)으로 되고, I(min)은 $2\theta_1=20\sim30^\circ$ 에 있어서의 회절 강도의 최소값(도면 중의 9)으로 된다.

- [0271] 또, 상기 X선 장치는 이하의 측정 조건으로 설정할 수 있다.
- [0272] · X선원: Cu-K α 선
- [0273] · 관(管) 전압: 40 kV
- [0274] · 관 전류: 150 mA
- [0275] · 발산 슬릿: 1°
- [0276] · 산란 슬릿: 1°
- [0277] · 수광 슬릿: 0.15 mm
- [0278] · 발산 세로 제한 슬릿: 10 mm
- [0279] · 측정 범위: $2\theta_1=5\sim30^\circ$
- [0280] · 측정 스텝: 0.02°
- [0281] · 스캔 스피드 : 0.5° /분
- [0282] · 시료 홀더: 알루미늄 시료판
- [0283] 식 2로 나타내어지는 분자 주기성 지수가 7.0 이상이면, PI계 필름의 Df를 보다 저감하기 쉽다.
- [0284] PI계 수지가 회절각 $2\theta_1=16^\circ$ 에 상당하는 거리를 유지하면서 분포되어 있으면, 뭔가의 이유로 수지의 분자쇄의 회전 운동이 억제되어, PI계 필름의 Df가 저감된다고 추정되지만, 분자 주기성 지수가 7.0 이상이 되면, 분자쇄의 방향에 관계없이, 그와 같은 일정 거리를 갖고 배열한 성분이 많아지기 때문에, 낮은 Df가 된다고 추정된다.
- [0285] 본 발명의 PI계 필름에 있어서, 분자 주기성 지수는, 바람직하게는 7.1 이상, 보다 바람직하게는 7.3 이상, 더 바람직하게는 7.5 이상, 보다 더 바람직하게는 7.7 이상, 특히 바람직하게는 7.8 이상이다. 분자 주기성 지수가 상기의 하한 이상이면, PI계 필름의 Df를 저감하기 쉽다. 분자 주기성 지수의 상한은 바람직하게는 20 이하, 보다 바람직하게는 15 이하, 더 바람직하게는 12 이하, 보다 더 바람직하게는 10 이하이다. 분자 주기성 지수는, 상기의 방법에 의해 구할 수 있으며, 예를 들면 실시예에 기재된 방법에 의해 구해도 된다.
- [0286] 분자 주기성 지수는, PI계 수지를 구성하는 구성단위의 종류 및 그들의 구성, 및, PI계 수지의 분자량, 및 이미드화 조건 등의 제조 방법을 적절히 조정함으로써 조정할 수 있으며, 예를 들면 본 명세서에 있어서 바람직한 태양, 특히 유전 특성을 향상시키는 태양을 채용 등 함으로써 상기 범위 내로 조정해도 된다. 예를 들면, 바람직한 PI계 수지의 구성단위 및 그 함유량, 바람직한 PI계 수지 전구체 용액에 포함되는 용매, 바람직한 이미드화 조건을 이용하는 것 등에 의해 적절히 조정해도 된다.
- [0287] PI계 수지에 에스테르 결합을 함유시키면 분자 주기성 지수가 높아지는 경향이 있고, PI계 수지 중에 유연한 성분이 많아지면, 분자 주기성 지수가 저하되기 쉬운 경향이 있다.
- [0288] (면 내 이방성 지수)
- [0289] 본 발명의 일 실시 형태에 있어서, 본 발명의 PI계 필름은, 하기 식 3으로 정의되는 면 내 이방성 지수 A가 0.8 이상 1.2 이하이고, 하기 식 4로 정의되는 면 내 이방성 지수 B가 1.1보다 큰 것이 바람직하다.
- [0290] 면 내 이방성 지수 A = I(MD)/I(TD) (식 3)
- [0291] 면 내 이방성 지수 B = I(MAX)/I(MIN) (식 4)
- [0292] [식 3 및 식 4 중, 상기 필름의 ND 방향과 평행으로 X선을 입사하여 측정된, 투과법 X선 회절 측정의 2차원 회절상의 해석에 의해 얻어지는, 회절각 $2\theta_2=16^\circ$ 에 있어서의 방위각 프로파일에 있어서, I(MD)는 상기 필름의 MD 방향에 대응하는 회절 강도를 나타내고, I(TD)는 TD 방향에 대응하는 회절 강도를 나타내고, I(MAX)는 회절 강도의 최대값을 나타내고, I(MIN)는 회절 강도의 최소값을 나타낸다.]
- [0293] 면 내 이방성 지수 A 및 B는, 투과법 X선 회절 측정에 의해 I(MD), I(TD), I(MAX) 및 I(MIN)을 측정하고, 식 3

및 식 4에 대입함으로써 구해진다.

- [0294] 도 5 및 도 6을 이용하여, I(MD), I(TD), I(MAX) 및 I(MIN)의 측정 방법을 이하에 설명한다. 도 5는 투과법 X선 회절 측정에 의해 면 내 이방성 지수를 구하는 방법을 설명하기 위한 개략도이다. 또한, 도 5에 있어서, 측정용 시험편의 크기 등(예를 들면 종횡비 등)은 설명을 이해하기 쉽게 하기 위하여 조정된 것이며, 한정되는 것은 아니다.
- [0295] 먼저, 필름을 절삭 및/또는 겹쳐 측정용 시험편을 준비한다. 측정용 시험편의 크기는, 충분한 분해능 및 회절 강도가 얻어지는 크기라면 한정되지 않지만, 바람직하게는, MD 방향의 폭이 0.5 cm~3 cm, TD 방향의 폭이 0.5 cm~3 cm여도 된다. ND 방향의 폭은 바람직하게는 0.1 mm~2 mm로 조정하면 된다. 이어서, 도 5에 나타내어지는 것과 같이, X선의 조사 방향이 필름의 ND 방향과 평행으로 되도록, X선 장치에 측정용 시험편(1c)을 세트한다. 그리고, X선원(2c)으로부터 측정용 시험편(1c)에 X선을 입사하고, 검출기(3c)에 의해 2차원 회절상을 얻는다. 얻어지는 2차원 회절상을, 측정용 시험편(1c)을 설치하지 않고 취득한 2차원 회절상(예어 블랭크)을 이용하여 보정한다. 또한, 2차원 회절상으로부터, 방위각 프로파일의 0° 와 180° 가 측정용 시험편(1c)의 MD 방향에, 방위각 프로파일의 90° 와 270° 가 측정용 시험편(1c)의 TD 방향에 대응하도록 $2\theta_2=16^\circ$ 에 있어서의 방위각 프로파일을 얻는다. 각 방위각의 회절 강도는 $2\theta_2=15.5\sim 16.5^\circ$ 의 범위의 회절 강도의 평균값을 이용한다.
- [0296] 얻어지는 방위각 프로파일(방위각(β_1)=0~360°)에 있어서, 0° 와 180° 의 회절 강도를 구하고, 그 평균값을 I(MD)라고 하고, 90° 와 270° 의 회절 강도를 구하고, 그 평균값을 I(TD)라고 한다. 또, 상기 얻어지는 방위각 프로파일($\beta_1=0\sim 360^\circ$)에 있어서, 0~360° 의 범위에 있어서의 회절 강도의 최대값을 I(MAX)라고 하고, 회절 강도의 최소값을 I(MIN)이라고 한다. 예를 들면, 도 6에 나타내는 방위각 프로파일에서는, I(MD)는, 0° 에 있어서의 회절 강도 10과 180° 에 있어서의 회절 강도 12와의 평균값으로 되고, I(TD)는, 90° 에 있어서의 회절 강도 11과 270° 에 있어서의 회절 강도 14와의 평균값으로 되고, I(MAX)는 0~360° 의 범위에 있어서의 최대값(도면 중의 15)으로 되고, I(MIN)은, 0~360° 의 범위에 있어서의 최소값(도면 중의 13)으로 된다.
- [0297] 또, 상기 X선 장치는 이하의 측정 조건으로 설정할 수 있다.
- [0298] · X선원: Cu-K α 선
- [0299] · 카메라 길이: 70 mm
- [0300] · 노광 시간: 10분
- [0301] · 전압: 40 kV
- [0302] · 전류: 20 mA
- [0303] · 빔 직경: 0.25 mm
- [0304] 테트라카르본산 무수물 유래의 구성단위 (A)와 디아민 유래의 구성단위 (B)를 함유하는 PI계 수지를 포함하는 PI계 필름에 있어서, 식 3으로 정의되는 면 내 이방성 지수 A가 0.8 이상 1.2 이하이고, 식 4로 정의되는 면 내 이방성 지수 B가 1.1보다 크면, PI계 필름의 Df를 보다 저감하기 쉽다.
- [0305] 면 내 이방성 지수 A는, MD 방향과 TD 방향의 수지의 분자쇄의 배향 및 그 규칙성의 정도의 비율을 나타내고, 면 내 이방성 지수 A가 1에 가까울수록 MD와 TD의 이방성의 차가 작은 것을 나타낸다. 면 내 이방성 지수 A가 0.8 이상 1.2 이하인 경우, 필름의 면 내에 등방적인 물성을 갖는 필름이 되고, 열적, 기계적으로도 등방적인 필름 물성이 되기 쉬운 경향이 있어, 프린트 기관으로서 가공할 때의 취급이 용이하게 된다. 한편으로, 면 내 이방성 지수 B는, 방위각 프로파일에 있어서, 가장 회절 강도가 강한 방향과 약한 방향의 회절 강도의 비율을 나타낸다. 면 내 이방성 지수 A가 0.8 이상 1.2 이하임에도 불구하고, 면 내 이방성 지수 B가 1.1보다 커지는 것은, PI계 수지 자체의 성질로서, 회절각 $2\theta_2=16^\circ$ 에 상당하는 거리를 갖는 고차 구조를 형성하고 있기 때문이라고 생각되며, 그와 같은 구조에서는 수지의 분자쇄의 회전 운동이 억제되기 쉽기 때문에, PI계 필름의 Df가 저감된다고 추정된다.
- [0306] 본 발명의 PI계 필름에 있어서, 면 내 이방성 지수 A는, 바람직하게는 0.8 이상, 보다 바람직하게는 0.83 이상, 더 바람직하게는 0.87 이상, 보다 더 바람직하게는 0.9 이상, 특히 바람직하게는 0.93 이상, 보다 특히 바람직하게는 0.97 이상이고, 바람직하게는 1.2 이하, 보다 바람직하게는 1.17 이하, 더 바람직하게는 1.13 이하, 보

다 더 바람직하게는 1.1 이하, 특히 바람직하게는 1.07 이하, 보다 특히 바람직하게는 1.03 이하이다. 면 내 이방성 지수 A가 상기의 범위 내이면, 열적, 기계적으로도 등방적인 필름 물성이 되기 쉽고, 프린트 기관으로서 가공할 때의 취급성을 높이기 쉽다.

[0307] 본 발명의 PI계 필름에 있어서, 면 내 이방성 지수 B는, 바람직하게는 1.12 이상, 보다 바람직하게는 1.15 이상, 더 바람직하게는 1.17 이상, 보다 더 바람직하게는 1.2 이상이다. 면 내 이방성 지수 B가 상기의 하한 이상이면, PI계 필름의 Df를 저감하기 쉽다. 면 내 이방성 지수 B의 상한은, 바람직하게는 3.0 이하, 보다 바람직하게는 2.5 이하, 더 바람직하게는 2.0 이하, 보다 더 바람직하게는 1.7 이하, 특히 바람직하게는 1.5 이하이다. 면 내 이방성 지수는, 상기의 방법에 의해 구할 수 있으며, 예를 들면 실시예에 기재된 방법에 의해 구해도 된다.

[0308] 면 내 이방성 지수 A 및 B는, PI계 수지를 구성하는 구성단위의 종류 및 그들의 구성, 및, PI계 수지의 분자량, 및 이미드화 조건 등의 제조 방법을 적절히 조정함으로써 조정할 수 있으며, 예를 들면 본 명세서에 있어서의 바람직한 태양, 특히 유전 특성을 향상시키는 태양을 채용 등 함으로써 상기 범위 내로 조정해도 된다. 예를 들면, 바람직한 PI계 수지의 구성단위 및 그 함유량, 바람직한 PI계 수지 전구체 용액에 포함되는 용매, 바람직한 이미드화 조건을 이용하는 것 등에 의해 적절히 조정해도 된다. PI계 수지에 에스테르 결합을 함유시키면 면 내 이방성 지수 B가 높아지는 경향이 있고, PI계 수지 중에 유연한 성분이 많아지면, 면 내 이방성 지수 B가 저하되기 쉬운 경향이 있다.

[0309] 본 발명의 일 실시 형태에 있어서, PI계 필름의 CTE는, 바람직하게는 50 ppm/K 이하, 보다 바람직하게는 40 ppm/K 이하, 더 바람직하게는 30 ppm/K 이하, 보다 더 바람직하게는 25 ppm/K 이하이고, 바람직하게는 0 ppm/K 이상, 보다 바람직하게는 5 ppm/K 이상, 더 바람직하게는 8 ppm/K 이상, 보다 더 바람직하게는 12 ppm/K 이상이다. 상기의 범위로 함으로써, 동박과 PI층의 CTE가 가까워지기 때문에, 적층 필름의 벗겨짐을 억제할 수 있다. 또한, CTE는, 예를 들면 TMA에 의해 측정할 수 있고, 실시예에 기재된 방법에 의해 구해진다.

[0310] 프린트 회로에는, 전송 손실이 작아지는 것이 요구된다. 전송 손실은, 유전체에서 생기는 전계에 의해서 발생하는 손실인 유전 손실과, 도체를 흐르는 전류에 기인하여 발생하는 손실인 도체 손실의 합으로 나타내어진다. 그리고, 유전 손실은, 근사적으로 식 (i)로 나타내어지는 지표(E)에 비례하는 것이 알려져 있다.

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

[0312] [식 (i) 중, Df는 유전 정점을 나타내고, Dk는 비유전율을 나타냄]

[0313] 5G용 FPC에서 이용되는 고주파수 영역에서는, 유전 손실이 커지는 경향이 있기 때문에, 상기 지표(E)의 값이 작고, 유전 손실을 억제할 수 있는 재료가 특히 요구되고 있다.

[0314] 한편, 고주파 신호는 도체의 극히 표면에 전류가 집중된다. 따라서, 도체 손실은 접하는 유전체의 유전 특성에 관련하고, 근사적으로 $(Dk)^{1/2}$ 에 비례하는 것이 알려져 있다.

[0315] 본 발명의 PI계 수지를 포함하는 본 발명의 PI계 필름은, 상기한 대로, PI계 수지에 있어서, 구성단위 (A1), (A2) 및 (B1)의 함유량이 소정의 범위를 만족시키기 때문에, Df 및 Dk가 작아짐으로써, 유전 손실의 지표(E) 및 도체 손실도 작아져, 당해 PI계 필름을 포함하는 회로에서는 전송 손실을 저감할 수 있다.

[0316] 본 발명의 일 실시 형태에 있어서, PI계 필름의 10 GHz에 있어서의 유전 손실의 지표(E)는, 바람직하게는 0.01 이하, 보다 바람직하게는 0.009 이하, 더 바람직하게는 0.008 이하, 보다 더 바람직하게는 0.007 이하, 특히 바람직하게는 0.006 이하이다. 상기 지표(E)가 작으면 작을수록 PI계 필름을 포함하여 이루어지는 전자 회로의 전송 손실은 낮아지기 때문에, 상기 지표(E)의 하한은 특별히 제한되지 않고, 예를 들면 0 이상이어도 된다.

[0317] 본 발명의 일 실시 형태에 있어서, PI계 필름의 10 GHz에 있어서의 Df는, PI계 필름을 포함하여 이루어지는 전자 회로의 전송 손실을 저감하기 쉬운 관점에서, 바람직하게는 0.004 미만, 보다 바람직하게는 0.0038 이하, 더 바람직하게는 0.0035 이하, 보다 더 바람직하게는 0.0033 이하, 특별히 바람직하게는 0.003 이하, 보다 특별히 바람직하게는 0.0027 이하, 특히 바람직하게는 0.0024 이하이다. 상기 Df가 작으면 작을수록 PI계 필름을 포함하여 이루어지는 전자 회로의 전송 손실은 낮아지기 때문에, 상기 Df의 하한은 특별히 제한되지 않고, 예를 들면 0 이상이어도 된다.

[0318] 본 발명의 일 실시 형태에 있어서, PI계 필름의 10 GHz에 있어서의 Dk는, 바람직하게는 3.50 미만, 보다 바람직하게는 3.45 이하, 더 바람직하게는 3.40 이하, 보다 더 바람직하게는 3.38 이하, 특별히 바람직하게는 3.36 이

하이다.

- [0319] PI계 필름의 Df 및 Dk는, 백터 네트워크 애널리저 및 공진기를 이용하여 측정할 수 있으며, 예를 들면 실시예에 기재된 방법으로 측정할 수 있다.
- [0320] 본 발명의 일 실시 형태에 있어서, 본 발명의 PI계 수지를 포함하는 본 발명의 PI계 필름은, 상기한 대로, PI계 수지에 있어서, 구성단위 (A1), (A2) 및 (B1)의 함유량이 소정의 범위를 만족시키기 때문에, 우수한 굴곡 내성, 특히 절곡(折曲) 내성을 갖는다. 본 발명의 PI계 필름의 ASTM 규격 D2176-16에 준거한 MIT 내절 피로 시험에 있어서의 파단까지의 절곡 횟수는, 바람직하게는 20,000회 이상, 보다 바람직하게는 50,000회 이상, 더 바람직하게는 100,000회 이상, 보다 더 바람직하게는 150,000회 이상, 특히 바람직하게는 200,000회 이상이다. 상기 절곡 횟수가 상기의 하한 이상이면, 반복하여 절곡하더라도 크랙, 균열, 접힌 주름 등의 발생을 유효하게 억제할 수 있다. 또, 상기 절곡 횟수의 상한은 특별히 제한되지 않고, 예를 들면 10,000,000회 이하여도 된다. 또한, MIT 내절 피로 시험은, MIT 내절 피로 시험기를 이용하여 측정할 수 있다.
- [0321] 본 발명의 PI계 필름의 두께는, 용도에 따라서 적절히 선택할 수 있으며, 바람직하게는 5 μm 이상, 보다 바람직하게는 10 μm 이상, 더 바람직하게는 20 μm 이상이고, 바람직하게는 500 μm 이하, 보다 바람직하게는 300 μm 이하, 더 바람직하게는 100 μm 이하, 특히 바람직하게는 80 μm 이하, 보다 특히 바람직하게는 50 μm 이하이다. 필름의 두께는, 막후계 등을 이용하여 측정할 수 있다. 또한, 본 발명의 필름이 다층 필름인 경우, 상기 두께는 단층 부분의 두께를 나타낸다.
- [0322] 본 발명의 PI계 필름은, 통상 공업적으로 채용되고 있는 방법에 의해서, 코로나 방전 처리, 플라즈마 처리, 오존 처리 등의 표면 처리가 실시되어 있어도 된다.
- [0323] 본 발명의 PI계 필름은, Df가 낮기 때문에, 고주파 대역용의 프린트 회로 기판이나 안테나 기판에 대응 가능한 기판 재료 등에 적절히 이용할 수 있다. FPC에 이용되는 CCL은, 단층 또는 복수 층의 PI계 수지의 편면 또는 양면에 동박층을 갖는 적층체가 널리 이용되고 있다. 본 발명의 PI계 필름을 수지층으로서 사용하는 경우, 본 발명의 PI계 필름은 이미드화 온도가 예를 들면 350°C 이하와 같은 저온이더라도 Df를 낮게 할 수 있기 때문에, 동박 상에서 PI계 수지 전구체 도막을 열 이미드화함으로써 당해 CCL을 제조하더라도, 동박 표면의 열화를 억제할 수 있기 때문에, 우수한 고주파 특성을 갖는 CCL을 얻을 수 있다.
- [0324] [폴리이미드계 필름의 제조 방법]
- [0325] 본 발명의 PI계 필름은, 예를 들면, 이하의 공정:
- [0326] 본 발명의 PI계 수지 전구체를 포함하는 PI계 수지 전구체 용액을 기재 상에 도공하는 공정, 및
- [0327] 200°C 이상 500°C 이하의 열처리에 의해서, PI계 수지 전구체를 이미드화하는 공정
- [0328] 을 포함하는 방법에 의해서 제조할 수 있다.
- [0329] < 폴리이미드계 수지 전구체 용액의 도공 공정 >
- [0330] (PI계 수지 전구체 용액의 조제)
- [0331] PI계 수지 전구체 용액은, 상기 PI계 수지 전구체와 용매를 포함하며, 당해 PI계 수지 전구체와 용매를 혼합함으로써 조제할 수 있다. 또, 본 발명의 일 실시 형태에 있어서, PI계 수지 전구체의 합성에 의해 얻어진 PI계 수지 전구체를 포함하는 반응액을, 필요에 따라서 용매에 의해 적절히 희석하고, PI계 수지 전구체 용액으로서 사용해도 된다.
- [0332] PI계 수지 전구체 용액에 포함되는 용매는, PI계 수지 전구체의 제조에 있어서의 디아민 화합물과 테트라카르본산 화합물의 반응에 이용되는 용매로서 예시한 것을 들 수 있으며, 바람직하게는 락톤계 용매, 아미드계 용매, 피롤리돈계 용매, 보다 바람직하게는 아미드계 용매이다. 또, 본 발명의 일 실시 형태에 있어서, PI계 수지 전구체 용액에 포함되는 용매의 비점은, 이미드화 온도가 저온이더라도, 얻어지는 PI계 필름의 Df를 저감하기 쉽고, 굴곡 내성을 향상하기 쉬운 관점에서, 바람직하게는 230°C 이하, 보다 바람직하게는 200°C 이하, 더 바람직하게는 180°C 이하, 특히 바람직하게는 170°C 이하이다. 또, 상기 용매의 비점은, 얻어지는 PI계 필름의 Df를 저감하기 쉽고, 굴곡 내성을 향상하기 쉬운 관점에서, 바람직하게는 100°C 이상, 보다 바람직하게는 120°C 이상이다.
- [0333] PI계 수지 전구체 용액에 포함되는 PI계 수지 전구체의 함유량은, PI계 수지 전구체 용액의 총량에 대하여, 바

람직하게는 8 질량% 이상, 보다 바람직한 10 질량% 이상, 더 바람직하게는 12 질량% 이상, 특히 바람직하게는 13 질량% 이상이고, 또, 바람직하게는 30 질량% 이하, 보다 바람직하게는 25 질량% 이하, 더 바람직하게는 23 질량% 이하, 특히 바람직하게는 20 질량% 이하이다. PI계 수지 전구체의 함유량이 상기의 범위 내이면, 제막시의 가공성이 우수하다.

- [0334] (폴리이미드계 수지 전구체 용액의 도공)
- [0335] PI계 수지 전구체 용액의 도공 공정은, PI계 수지 전구체 용액을 기재 상에 도공하고, 도막을 형성하는 공정이다.
- [0336] 도공 공정에 있어서, 공지의 도공 방법 또는 도포 방법에 의해, 기재 상에 조성물을 도공하여 도막을 형성한다. 공지의 도공 방법으로는, 예를 들면 와이어 바 코팅법, 리버스 코팅, 그라비아 코팅 등의 롤 코팅법, 다이 코팅법, 콤파 코팅법, 립 코팅법, 스피ن 코팅법, 스크린 인쇄 코팅법, 파운틴 코팅법, 디핑법, 스프레이법, 커튼 코팅법, 슬롯 코팅법, 유연(流涎) 성형법 등을 들 수 있다. PI계 수지 전구체의 용액을 기재 상에 도공 또는 도포할 때는, 기재 상에 단층의 PI계 수지 전구체를 도공해도 되고, 복수 층의 PI계 수지 전구체를 기재 상에 도공해도 된다. 기재 상에 복수 층의 PI계 수지 전구체를 도공하는 경우, 복수 회로 나누어 도공하여 건조해도 되고, 복수 층을 동시에 도공해도 된다.
- [0337] 기재의 예로서는, 동박 등의 동판, SUS박, SUS 벨트 등의 SUS 판, 유리 기판, PET 필름, PEN 필름, 본 발명의 PI계 필름 이외의 기타의 PI계 수지 필름, 폴리아미드계 수지 필름 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 내열성이 우수한 관점에서, 바람직하게는 동판, SUS 판, 유리 기판, PET 필름, PEN 필름 등을 들 수 있고, 필름과의 밀착성 및 비용의 관점에서, 보다 바람직하게는 동판, SUS 판, 유리 기판 또는 PET 필름 등을 들 수 있다.
- [0338] < 이미드화 공정 >
- [0339] 이미드화 공정은, 200℃ 이상 500℃ 이하의 열처리에 의해서, 기재 상에 도공된 PI계 수지 전구체를 이미드화하는 공정이다.
- [0340] 본 발명의 일 실시 형태에 있어서, 이미드화 공정은, PI계 수지 전구체의 이미드화 전에, 기재 상에 도공된 PI계 수지 전구체 용액을 예를 들면 300℃ 미만의 비교적 저온 하에서 가열하여 건조하고, 얻어진 PI계 수지 전구체의 건조막을, 200℃ 이상 500℃ 이하의 열처리에 의해서, 이미드화하는 공정인 것이 바람직하다.
- [0341] 또, 본 발명의 일 실시 형태에 있어서, 기재 상의 PI계 수지 전구체의 건조막을 이미드화하여 PI계 필름을 얻어도 되고, PI계 수지 전구체의 건조막을 기재로부터 박리하고, 기재로부터 박리된 당해 건조막을 이미드화하여 PI계 필름을 얻어도 된다.
- [0342] 본 발명의 일 실시 형태에 있어서, 기재 상에 도공된 PI계 수지 전구체의 건조 온도는, 용매가 건조되어 고형화되는 온도 범위이면 특별히 제한되지 않지만, 급격한 건조에 의해 표면 거칠어짐이 생기는 것을 피하는 관점 및 가공시에 발생하는 주름이나 구김 등을 억제하는 관점에서는, 바람직하게는 300℃ 미만, 보다 바람직하게는 260℃ 이하, 더 바람직하게는 200℃ 이하, 보다 더 바람직하게는 180℃ 이하이고, 또, 생산성의 관점에서, 바람직하게는 50℃ 이상, 보다 바람직하게는 80℃ 이상, 더 바람직하게는 100℃ 이상이다.
- [0343] 본 발명에 있어서의 PI계 수지 전구체는, 저온에서 이미드화하더라도, 얻어지는 PI계 필름의 Df를 저감할 수 있고, 또한, 굴곡 내성을 향상할 수 있다. 이미드화 공정에 있어서의 열처리 온도, 즉, 이미드화 온도는, 바람직하게는 500℃ 이하, 보다 바람직하게는 400℃ 이하, 더 바람직하게는 350℃ 미만, 보다 더 바람직하게는 340℃ 이하, 특히 바람직하게는 330℃ 이하, 보다 특히 바람직하게는 310℃ 이하, 매우 바람직하게는 300℃ 이하이다. 이미드화 온도가 상기의 상한 이하이면, 기재로서 동박을 사용한 경우에 있어서도, 동박의 열 열화를 억제할 수 있기 때문에, 고주파 특성이 우수한 CCL을 얻기 쉽다. 또, 이미드화 온도는, 충분히 이미드화율을 향상하기 쉬운 관점 및 Df를 저감하기 쉬운 관점에서, 바람직하게는 200℃ 이상, 보다 바람직하게는 210℃ 이상, 더 바람직하게는 220℃ 이상이다. 또, 평활한 필름을 얻기 쉬운 관점에서는, 단계적으로 가열을 행하는 것이 바람직하다. 예를 들면, 50~150℃의 비교적 저온 하에서 가열하여 용매를 제거한 후, 200℃ 이상 500℃ 이하, 바람직하게는 200℃ 이상 400℃ 이하, 보다 바람직하게는 200℃ 이상 350℃ 미만의 범위의 온도까지 단계적으로 가열하여 이미드화를 행해도 된다.
- [0344] 본 발명의 일 실시 형태에 있어서, 이미드화에 있어서의 반응 시간은, 바람직하게는 30분~24시간, 보다 바람직하게는 1~12시간이다. 또, 본 발명의 일 실시 형태에 있어서, 200℃ 이상의 온도를 유지하는 시간은, 바람직하게는 5분~90분, 보다 바람직하게는 15분~70분, 더 바람직하게는 20분~50분이다.

- [0345] 이미드화 후, 기재 상에 형성된 도막을 기재로부터 박리함으로써, PI계 필름을 얻을 수 있다. 본 발명의 일 실시 형태에 있어서, 기재가 동박인 경우에는, 도막을 동박으로부터 박리하지 않고 PI계 필름을 형성하고, 얻어진 동박 상에 PI계 필름이 적층된 적층 필름을 CCL에 이용할 수도 있다.
- [0346] 본 발명의 필름이 다층 필름인 경우에는, 예를 들면, 공압출 가공법, 압출 라미네이트법, 열 라미네이트법, 드라이 라미네이트법 등의 다층 필름 형성법에 의해 제조할 수 있다.
- [0347] [적층 필름]
- [0348] 본 발명의 PI계 필름은, Df가 낮기 때문에, FPC에 이용되는 금속장 적층판의 형성에 적절히 사용할 수 있다. 따라서, 본 발명은, 본 발명의 PI계 필름을 PI층으로서 이용하여, PI층과 금속박층을 포함하는 적층 필름을 포함한다. 본 발명의 일 실시 형태에 있어서, 본 발명의 적층 필름은, 금속박층을 PI층의 편면에만 포함하고 있어도 되고, 양면에 포함하고 있어도 된다.
- [0349] 본 발명의 일 실시 형태에 있어서, 금속박층으로는, 예를 들면, 동박, SUS박, 알루미늄박 등을 들 수 있지만, 도전성 및 금속 가공성의 관점에서는, 동박이 바람직하다.
- [0350] 본 발명의 PI계 필름은, 열 이미드화 온도가 저온이더라도, Df가 낮고, 고주파 특성 및 바람직하게는 굴곡 내성이 우수한 CCL의 형성에 적절히 사용할 수 있기 때문에, 본 발명의 적절한 일 실시 형태에 있어서, 본 발명의 적층 필름은, 본 발명의 PI계 필름의 편면 또는 양면에 동박층을 포함하는 적층 필름인 것이 바람직하다.
- [0351] 본 발명의 일 실시 형태에 있어서, 금속박층, 특히 동박층의 두께는, 바람직하게는 1 μm 이상, 보다 바람직하게는 5 μm 이상이고, 또, 회로의 미세화를 하기 쉽고, 굴곡 내성을 향상하기 쉬운 관점에서, 바람직하게는 100 μm 이하, 보다 바람직하게는 50 μm 이하, 더 바람직하게는 30 μm 이하, 특히 바람직하게는 20 μm 이하이다. 금속박층, 특히 동박층의 두께는, 막후계 등을 이용하여 측정할 수 있다. 또한, PI계 필름의 양면에 금속박층, 특히 동박층을 포함하는 경우, 각 금속박층, 특히 각 동박층의 두께는 서로 동일해도 되고 달라도 된다.
- [0352] 본 발명의 일 실시 형태에 있어서, 적층 필름의 두께는, 바람직하게는 5 μm 이상, 보다 바람직하게는 10 μm 이상, 더 바람직하게는 15 μm 이상이고, 바람직하게는 100 μm 이하, 보다 바람직하게는 80 μm 이하, 더 바람직하게는 60 μm 이하이다. 적층 필름의 두께는, 막후계 등을 이용하여 측정할 수 있다.
- [0353] 본 발명의 적층 필름은, PI계 필름 및 금속박층, 특히 동박층에 추가하여, 기능층 등의 기타의 층을 포함하고 있어도 된다. 기능층으로서는 상기 예시의 층을 들 수 있으며, 예를 들면, 열가소성 PI계 수지를 포함하는 열가소성 PI계 수지층이나 접착층 등이어도 된다. 기능층은 단독 또는 2종 이상 조합하여 사용할 수 있다.
- [0354] 본 발명의 일 실시 형태에 있어서, 본 발명의 적층 필름은, 금속박층 및 PI층으로 구성되는 2층 금속장 적층판이어도 되고, 금속박층, PI층 및 접착층으로 구성되는 3층 금속장 적층판이어도 되지만, 내열성, 치수안정성 및 경량화의 관점에서는, 접착층을 포함하지 않는 2층 금속장 적층판인 것이 바람직하다.
- [0355] 또, 본 발명의 PI계 필름은, 이미드화 온도가 저온이더라도 Df가 낮기 때문에, 동박 상에서 PI계 수지 전구체 도막의 열 이미드화를 행함으로써 금속박이 동박인 적층 필름을 제조하더라도, 동박 표면의 열화를 억제할 수 있다. 따라서, 본 발명의 적층 필름은, 접착층을 포함하고 있지 않더라도, 우수한 고주파 특성을 갖는다.
- [0356] 또, 본 발명의 일 실시 형태에 있어서, 본 발명의 PI계 필름과 금속박층, 특히 동박층과는 직접 접해 있어도 되고, PI계 필름과 금속박층, 특히 동박층과의 사이에 기능층이 삽입되고, 이들이 기능층을 개재하여 접해 있어도 되지만, 기계 물성 및 열 물성을 향상하기 쉬운 관점에서는, PI계 필름과 금속박층, 특히 동박층이 직접 접해 있는 것이 바람직하다.
- [0357] 본 발명의 PI계 필름과 금속박층과의 사이에 삽입되어 있어도 되는 기능층은, 열가소성 PI층이어도 된다. 기계 물성 및 열 물성을 향상하기 쉬운 관점에서는, 금속박층, 특히 동박층과 직접 접해 있는 층은, 본 발명의 PI 필름 또는 기능층으로서의 열가소성 PI층인 것이 바람직하다.
- [0358] [적층 필름의 제조 방법]
- [0359] 본 발명의 적층 필름은, 예를 들면, 이하의 공정:
- [0360] 테트라카르본산 무수물 유래의 구성단위 (A)와 디아민 유래의 구성단위 (B)를 포함하는 PI계 수지 전구체 용액을 기재 상에 도공하는 공정, 및
- [0361] 200 $^{\circ}\text{C}$ 이상 500 $^{\circ}\text{C}$ 이하의 열처리에 의해서, PI계 수지 전구체를 이미드화하여, 본 발명의 PI계 필름을 기재 상

에 형성하는 공정

- [0362] 을 포함하는 방법에 의해 제조할 수 있다.
- [0363] 본 발명의 적층 필름의 제조 방법에 있어서의 「PI계 수지 전구체를 포함하는 PI계 수지 전구체 용액을 기재 상에 도공하는 공정」 및 「200℃ 이상 500℃ 이하의 열처리에 의해서, PI계 수지 전구체를 이미드화하여, 본 발명의 PI계 필름을 기재 상에 형성하는 공정」에 대해서는, [폴리이미드계 필름의 제조 방법]의 항에 기재된 각 공정에 관한 설명이 마찬가지로 적용된다.
- [0364] 본 발명의 일 실시 형태에 있어서, 기재는 금속박인 것이 바람직하고, 동박인 것이 특히 바람직하다. 금속박, 특히 동박에 관한 기재는, [적층 필름]의 항에 기재된 금속박에 관한 기재가 마찬가지로 적용된다.
- [0365] 본 발명의 적층 필름은, 상기 방법 이외의 방법, 예를 들면, 적층 필름에 포함되는 금속박 이외의 다른 기재 상에 테트라카르본산 무수물 유래의 구성단위 (A)와 디아민 유래의 구성단위 (B)를 포함하는 PI계 수지 전구체 용액을 도공 및 건조함으로써 얻어지는 PI계 수지 전구체의 건조막을, 상기 기재로부터 박리하고, 박리된 상기 PI계 수지 전구체의 건조막을 금속박에 맞붙이는 방법에 의해 제조해도 된다. PI계 수지 전구체의 건조막과 금속박을 맞붙이는 방법으로서, 프레스에 의한 방법, 열 롤을 사용한 라미네이트 방법 등을 채용해도 되고, 맞붙이는 공정에 있어서, PI계 수지 전구체의 이미드화를 동시에 행해도 된다. 그러나, 본 발명의 PI계 필름은, 이미드화 온도가 저온이더라도 Df가 낮기 때문에, 예를 들면 동박 상에서 PI계 수지 전구체 도막의 열 이미드화를 행함으로써 금속박이 동박인 적층 필름을 제조하더라도, 동박 표면의 열화를 억제할 수 있다. 따라서, 본 발명의 적층 필름은, 상기와 같은 접합 공정을 거치지 않고 제조하더라도, 우수한 고주파 특성을 갖는다.
- [0366] [플렉시블 프린트 회로 기판]
- [0367] 본 발명의 PI계 필름은, Df가 낮고, 우수한 굴곡 내성을 갖고 있기 때문에, FPC 기판 재료로서 적절히 이용할 수 있다. 따라서, 본 발명은 본 발명의 PI계 필름을 포함하는 FPC 기판도 포함한다.
- [0368] [실시예]
- [0369] 이하, 실시예 및 비교예에 기초하여 본 발명을 보다 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이하의 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0370] 실시예 및 비교예에서 사용한 약호(略號)는, 이하의 화합물을 나타낸다.
- [0371] BPDA: 3,3',4,4'-비페닐테트라카르본산 이무수물
- [0372] TAHQ: p-페닐렌비스(트리멜리트산 모노에스테르산 이무수물)
- [0373] BP-TME: 4,4'-비스(1,3-디옥소-1,3-디히드로이소벤조푸란-5-일카르보닐옥시)비페닐
- [0374] m-Tb: 4,4'-디아미노-2,2'-디메틸비페닐
- [0375] BAPP: 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판
- [0376] [폴리이미드 수지 전구체의 합성]
- [0377] (실시예 1)
- [0378] m-Tb 17.93 g(84.4 mmol), 및 BAPP 0.35 g(0.9 mmol)을 DMAc 284 g에 용해시킨 후, TAHQ 19.35 g(42.2 mmol)을 추가하여 질소 분위기 하 20℃에서 1시간 교반하였다. 그 후 BPDA 12.42 g(42.2 mmol)을 추가하여 질소 분위기 하 20℃에서 24시간 교반하여, PI 수지 전구체 조성물을 얻었다. 이용한 산 이무수물 모노머에 대한 디아민 모노머의 몰비는 1.01이었다.
- [0379] (실시예 2~6 및 비교예 1)
- [0380] 이용하는 모노머 종류 및 모노머 조성을 각각 표 1에 나타내는 대로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 PI 수지 전구체 조성물을 얻었다. 모노머를 추가하는 순서는, 특별히 기재가 없으면, 디아민, 산 이무수물의 순으로 하고, 디아민은, 구성단위 (B1), (B2), (B3)을 유도하는 디아민의 순서, 산 이무수물은 구성단위 (A1), (A2), (A3)을 유도하는 산 이무수물의 순서로 추가하였다.
- [0381] [폴리이미드 필름의 제조]
- [0382] PI 수지 전구체의 합성에서 사용한 용매를 이용하여, 실시예 2~6 및 비교예 1에서 얻어진 PI 수지 전구체 조성

물을, PI 수지 전구체의 함유량이 10 질량% 이상이 되는 범위에서 적절히 희석하여 점도를 40,000 cps 이하로 조정하여 PI 수지 전구체 용액을 조제하였다. PI 수지 전구체 용액을, 각각 표 1에 나타내는 대로, 하기 제막 조건 1 및 2 중 어느 것인가의 조건으로 제막하여, PI 수지로 이루어지는 PI 필름을 얻었다. 실시예 4에 있어서, 면 내 배향 지수의 측정에 있어서의 방위각 프로파일을 도 2에 나타내고, 분자 주기성 지수의 측정에 있어서의 회절 강도 프로파일을 도 4에 나타내고, 면 내 이방성 지수의 측정에 있어서의 방위각 프로파일을 도 6에 나타낸다.

[0383] < 제막 조건 1 >

[0384] PI 수지 전구체 용액을, 유리 기판 상에 유연 성형하고, 애플리케이터를 이용하여, 선속(線速) 0.4 m/분으로 PI 수지 전구체 용액의 도막을 성형하였다. 상기 도막을 120℃에서 30분간 가열하고, 얻어진 필름을 유리 기판으로부터 박리한 후, 금속틀에 필름을 고정하였다. 금속틀에 고정한 필름을 산소 농도 7% 분위기 하에서, 19분간 걸쳐 30℃부터 270℃까지 승온한 후, 35분 걸쳐 200℃까지 냉각하여, PI 필름을 제작하였다. 220℃ 이상의 온도를 유지한 시간은 23분이었다. 또, 200℃ 이상의 온도를 유지한 시간은 34분이었다.

[0385] < 제막 조건 2 >

[0386] PI 수지 전구체 용액을, 유리 기판 상에 유연 성형하고, 애플리케이터를 이용하여, 선속 0.4 m/분으로 수지 전구체 용액의 도막을 성형하였다. 상기 도막을 120℃에서 30분간 가열하여 건조시켰다. 얻어진 필름을 유리 기판으로부터 박리한 후, 금속틀에 필름을 고정하였다. 금속틀에 고정한 필름을 산소 농도 1% 분위기 하에서, 9분 걸쳐 30℃부터 320℃까지 승온한 후, 320℃에서 6분간 가열하고, 15분 걸쳐 200℃까지 냉각하여 PI 필름을 제작하였다. 220℃ 이상의 온도를 유지한 시간은 21분이었다. 또, 200℃ 이상의 온도를 유지한 시간은 25분이었다.

[0387] < 유리 전이 온도 Tg의 측정 >

[0388] 실시예 및 비교예에서 얻어진 PI 수지의 Tg는, 이하와 같이 PI 필름을 측정 함으로써 구하였다.

[0389] 동적 점탄성 측정 장치(아이티계측제어(주) 제, DVA-220)를 이용하여, 다음과 같은 시료 및 조건 하에서 측정하여, 각 측정 온도에 대하여 저장탄성률(Storage modulus, E')과 손실탄성률(Loss modulus, E'')의 값의 비인 $\tan \delta$ 를 구하고, $\tan \delta$ 곡선을 얻었다. $\tan \delta$ 곡선의 피크의 최대값을 나타내는 온도를 Tg라고 하였다.

[0390] 시험편: 길이 40 mm, 폭 5 mm, 두께 50 μm (또한, 두께는 이용하는 필름에 따라 변동됨)의 직방체

[0391] 실험 모드: 단일 주파수, 정속 승온

[0392] 실험 양식: 인장

[0393] 샘플 그립간 길이: 15 mm

[0394] 측정 온도 범위: 실온부터 개시하고, 342℃까지 승온

[0395] 승온 속도: 5℃/분

[0396] 주파수: 10 Hz

[0397] 정/동 응력비: 1.8

[0398] 주된 수집 데이터:

[0399] (1) 저장탄성률(Storage modulus, E')

[0400] (2) 손실탄성률(Loss modulus, E'')

[0401] (3) $\tan \delta$ (E''/E')

[0402] < 저장 탄성률(E')의 측정 >

[0403] 실시예 및 비교예에서 얻어진 PI 수지의 280℃에 있어서의 E'는, Tg의 측정과 마찬가지로 하여 동적 점탄성 측정을 행함으로써 구하였다.

[0404] < X선의 측정 >

[0405] (1) 면 내 배향 지수

- [0406] 실시예 및 비교예에서 얻어진 PI 필름에 대하여, 이하의 조건으로 투과법 광각 X선 회절 측정을 행하였다.
- [0407] · 장치명: (주)리가쿠 제 소각·광각 X선 산란/회절 장치 Nanoviwer
- [0408] · 검출기: Pilatus 100k
- [0409] · X선원: Cu-K α 선
- [0410] · 전압: 40 kV
- [0411] · 전류: 20 mA
- [0412] · 카메라 길이: 70 mm
- [0413] · 노광 시간: 10분
- [0414] · 빔 직경: 0.25 mm
- [0415] 구체적으로는, 필름을 MD 방향이 일치하도록 ND 방향으로 4매 겹쳤다. 겹친 필름의 MD 방향의 폭이 1 cm, TD 방향의 폭이 1 mm로 되도록 트리밍 나이프를 이용하여 절삭하여 측정용 시험편을 얻었다. 이어서, 도 1에 나타내어지는 것과 같이, X선의 조사 방향이 필름의 TD 방향과 평행으로 되도록, X선 장치에 측정용 시험편(1a)을 세트하고, X선원(2a)으로부터 측정용 시험편(1a)에 X선을 입사하고, 검출기(3a)에 의해 2차원 회절상을 얻었다. 얻어진 2차원 회절상을, 측정용 시험편(1a)을 설치하지 않고 취득한 2차원 회절상(에어 블랭크)을 이용하여 보정하였다. 또한, 2차원 회절상으로부터, 방위각 프로파일의 0° 와 180° 가 측정용 시험편(1a)의 MD 방향에, 방위각 프로파일의 90° 와 270° 가 측정용 시험편(1a)의 ND 방향에 대응하도록 회절각 $2\theta = 16^\circ$ 에 있어서의 방위각 프로파일을 얻었다. 각 방위각의 회절 강도는 회절각 $2\theta = 15.5 \sim 16.5^\circ$ 의 범위의 회절 강도의 평균값을 이용하였다. 얻어진 방위각 프로파일(방위각(β)=0~360°)에 있어서, 90° 와 270° 에 존재하는 피크의 반값폭을 구하고, 2개의 반값폭의 평균값을 FWHM이라고 하고, 이것을 식 1에 대입하여 면 내 배향 지수를 구하였다. 또한, 90° 에 존재하는 피크의 반값폭은, 90° 에 존재하는 피크 강도와, 0~180° 의 범위에 있어서의 최소 강도와와의 사이의 중앙의 강도 위치에 있어서의 피크 폭(즉, 당해 최소 강도를 기준으로 하였을 때에, 90° 에 존재하는 피크 강도의 절반의 강도로 되는 위치의 피크 폭)을 나타내고, 270° 에 존재하는 피크의 반값폭은, 270° 에 존재하는 피크 강도와, 180~360° 의 범위에 있어서의 최소 강도와와의 사이의 중앙의 강도 위치에 있어서의 피크 폭(즉, 당해 최소 강도를 기준으로 하였을 때에, 270° 에 존재하는 피크 강도의 절반의 강도로 되는 위치의 피크 폭)을 나타낸다.
- [0416] (2) 분자 주기성 지수
- [0417] 실시예 및 비교예에서 얻어진 PI 필름에 대하여, 이하의 조건으로 반사법 광각 X선 회절 측정을 행하였다.
- [0418] · 장치명: (주)리가쿠 제 X선 회절 장치 RINT-2000
- [0419] · X선원: Cu-K α 선
- [0420] · 관 전압: 40 kV
- [0421] · 관 전류: 150 mA
- [0422] · 발산 슬릿: 1°
- [0423] · 산란 슬릿: 1°
- [0424] · 수광 슬릿: 0.15 mm
- [0425] · 발산 세로 제한 슬릿: 10 mm
- [0426] · 측정 범위: $2\theta_1 = 5 \sim 30^\circ$
- [0427] · 측정 스텝: 0.02°
- [0428] · 스캔 스피드 : 0.5° /분
- [0429] · 시료 홀더: (주)리가쿠 제 알루미늄 시료판(바닥 없음)
- [0430] · 검출기: (주)리가쿠 제, 신틸레이션 카운터

- [0431] 구체적으로는, 필름을 MD 방향으로 3 cm, TD 방향으로 2.5 cm로 절단하여 측정용 시료(1b)를 얻었다. 이어서, 도 3에 나타내어지는 것과 같이, 필름의 ND 방향이 시료 홀더(6) 표면의 법선 방향, 즉 당해 표면에 대하여 수직인 방향에 평행으로 되고, 또한, 시료 홀더(6)를 X선 장치에 설치하였을 때에, X선원(2b)과 검출기(3b)의 검출 위치를 연결한 선(7)과, 필름의 MD 방향이 평행으로 되도록 측정용 시료(1b)를 시료 홀더(6)에 첨부하였다. 이어서, 선(7)과 MD 방향이 평행으로 되도록 유지하면서, $2\theta_1=5\sim 30^\circ$ 의 범위에서 필름 표면의 반사 측정을 실시하여, 필름의 회절 프로파일 A를 얻었다.
- [0432] 추가로 필름을 MD 방향으로 2.5 cm, TD 방향으로 3 cm로 절단하여 측정용 시료(1b)를 얻었다. 이어서, 도 3에 나타내어지는 것과 같이, 필름의 ND 방향이 시료 홀더(6) 표면의 법선 방향, 즉 당해 표면에 대하여 수직인 방향에 평행으로 되고, 또한, 시료 홀더(6)를 X선 장치에 설치하였을 때에, X선원(2b)과 검출기(3b)의 검출 위치를 연결한 선(7)과, 필름의 TD 방향이 평행으로 되도록 측정용 시료(1b)를 시료 홀더(6)에 첨부하였다. 이어서, 선(7)과 TD 방향이 평행으로 되도록 유지하면서, $2\theta_1=5\sim 30^\circ$ 의 범위에서 필름 표면의 반사 측정을 실시하여, 필름의 회절 프로파일 B를 얻었다.
- [0433] 각 회절 프로파일은 백그라운드를 빼서 블랭크 보정을 행하였다. 블랭크 보정한 회절 프로파일 A와 회절 프로파일 B의 평균값을 그 필름의 회절 강도 프로파일이라고 하였다. 필름의 회절 강도 프로파일로부터, $2\theta_1=15.5\sim 16.5^\circ$ 의 범위에 있어서의 회절 강도의 최대값을 $I(16^\circ)$ 라고 하고, $2\theta_1=20\sim 30^\circ$ 에 있어서의 회절 강도의 최소값을 $I(\text{min})$ 이라고 하고, 이것을 식 2에 대입하여 분자 주기성 지수를 구하였다.
- [0434] (3) 면 내 이방성 지수 A, B
- [0435] 실시예 및 비교예에서 얻어진 PI 필름에 대하여, 이하의 조건으로 투과법 광각 X선 회절 측정을 행하였다.
- [0436] · 장치명: (주)리가쿠 제 소각 · 광각 X선 산란/회절 장치 Nanoviwer
- [0437] · 검출기: Pilatus 100k
- [0438] · X선원: Cu-K α 선
- [0439] · 카메라 길이: 70 mm
- [0440] · 노광 시간: 10분
- [0441] · 전압: 40 kV
- [0442] · 전류: 20 mA
- [0443] · 빔 직경: 0.25 mm
- [0444] 구체적으로는, 필름을 MD 방향이 일치하도록 ND 방향으로 4매 겹쳤다. 겹친 필름의 MD 방향의 폭이 2 cm, TD 방향의 폭이 2 cm로 되도록 트리밍 나이프를 이용하여 절삭하여 측정용 시험편을 얻었다. 이어서, 도 5에 나타내어지는 것과 같이, X선의 조사 방향이 필름의 ND 방향과 평행으로 되도록, X선 장치에 측정용 시험편(1c)을 세트하였다. 그리고, X선원(2c)으로부터 측정용 시험편(1c)에 X선을 입사하여, 검출기(3c)에 의해 2차원 회절상을 얻었다. 얻어진 2차원 회절상을, 측정용 시험편(1c)을 설치하지 않고 취득한 2차원 회절상인 에어 블랭크를 이용하여 보정하였다. 또한, 2차원 산란상으로부터, 방위각 프로파일의 0° 와 180° 가 측정용 시험편(1c)의 MD 방향에, 방위각 프로파일의 90° 와 270° 가 측정용 시험편(1c)의 TD 방향에 대응하도록 $2\theta_2=16^\circ$ 에 있어서의 방위각 프로파일을 얻었다. 각 방위각의 회절 강도는 $2\theta_2=15.5\sim 16.5^\circ$ 의 범위의 회절 강도의 평균값을 이용하였다.
- [0445] 얻어지는 방위각 프로파일(방위각(β_1)= $0\sim 360^\circ$)에 있어서, 0° 와 180° 의 회절 강도를 구하고, 그 평균값을 $I(\text{MD})$ 라고 하고, 90° 와 270° 의 회절 강도를 구하고, 그 평균값을 $I(\text{TD})$ 라고 하였다. 또, 상기 얻어지는 방위각 프로파일($\beta_1=0\sim 360^\circ$)에 있어서, $0\sim 360^\circ$ 의 범위에 있어서의 회절 강도의 최대값을 $I(\text{MAX})$ 라고 하고, 회절 강도의 최소값을 $I(\text{MIN})$ 이라고 하였다. 마지막으로, 이들의 식 3 및 식 4에 대입하여, 면 내 이방성 지수 A 및 면 내 이방성 지수 B를 구하였다.
- [0446] < 중량평균 분자량 M_w 및 수평균 분자량 M_n 의 측정 >
- [0447] 합성에 의해 얻어진 PI 수치 전구체의 폴리스티렌 환산의 M_w 및 M_n 은, GPC를 이용하여 측정하였다. GPC 측정은

하기 조건으로 행하였다.

- [0448] (1) 전처리 방법
- [0449] 시료를 DMF로 희석 후, 0.45 μm 멤브레인 필터로 여과한 것을 측정 용액으로 하였다.
- [0450] (2) 측정 조건
- [0451] 컬럼: TSKgel SuperAWM-H(내경 6.0 mm, 길이 150 mm)를 2개 연결
- [0452] 용리액: DMF(10 mmol/L 브롬화리튬 첨가, 30 mmol/L 인산 첨가)
- [0453] 유량: 0.6 mL/분
- [0454] 검출기: RI 검출기
- [0455] 컬럼 온도: 40 $^{\circ}\text{C}$
- [0456] 주입량: 20 μL
- [0457] 분자량 표준: 표준 폴리스티렌
- [0458] < 선열팽창계수(CTE)의 측정 >
- [0459] 실시예 및 비교예에서 얻어진 PI 필름의 CTE는, TMA를 이용하여, 하기 조건으로 측정을 행하고, 2사이클째의 승온시의 50 $^{\circ}\text{C}$ 부터 100 $^{\circ}\text{C}$ 에 있어서의 CTE를 산출하였다.
- [0460] 장치: (주)히타치하이테크사이언스 제 TMA/SS7100
- [0461] 하중: 50.0 mN
- [0462] 온도 프로그램: 20 $^{\circ}\text{C}$ 부터 130 $^{\circ}\text{C}$ 까지 5 $^{\circ}\text{C}$ /분의 속도로 승온하여 130 $^{\circ}\text{C}$ 에서 30분 유지(保持)하고, 130 $^{\circ}\text{C}$ 부터 20 $^{\circ}\text{C}$ 까지 10 $^{\circ}\text{C}$ /분의 속도로 강온하여 20 $^{\circ}\text{C}$ 에서 10분 유지(1사이클째). 그 후, 20 $^{\circ}\text{C}$ 부터 130 $^{\circ}\text{C}$ 까지 5 $^{\circ}\text{C}$ /분의 속도로 승온하여 130 $^{\circ}\text{C}$ 에서 10분 유지하고, 130 $^{\circ}\text{C}$ 부터 20 $^{\circ}\text{C}$ 까지 5 $^{\circ}\text{C}$ /분의 속도로 강온(2사이클째). 시험편: 길이 40 mm, 폭 5 mm, 두께 50 μm (또한, 두께는 이용하는 필름에 따라 변동 있음)의 직방체
- [0463] 실험 양식: 인장
- [0464] 분위기: 공기 분위기 하
- [0465] < 유전 손실의 지표(E)의 평가 >
- [0466] 실시예 및 비교예에서 얻어진 PI 필름의 유전 손실의 지표(E)를 하기 식에 의해 산출하였다.
- [0467]
$$E = Df \times (Dk)^{1/2} \quad (i)$$
- [0468] Df: 유전 정접
- [0469] Dk: 비유전율
- [0470] (Df 및 Dk의 측정)
- [0471] 실시예 및 비교예에서 얻어진 PI 필름으로부터 50 mm \times 50 mm의 측정 샘플을 잘라내고, Df 및 Dk를 이하의 조건으로 측정하였다. 23 $^{\circ}\text{C}$ /50% RH로 24시간 이상 샘플을 조습(調濕)한 후에, 측정을 행하였다.
- [0472] 장치: 안리쓰(주) 제 컴팩트 USB 벡터 네트워크 애널라이저(제품명: MS46122B)
- [0473] (주)에이이티 제 공동(空洞) 공진기(TE 모드 10 GHz 타입)
- [0474] 측정 주파수: 10 GHz
- [0475] 측정 분위기: 23 $^{\circ}\text{C}$ /50% RH
- [0476] 실시예 및 비교예에서 얻어진 PI 필름에 대한 각 측정 및 평가 결과를 표 1에 나타낸다.

표 1

실험예	신 이무수동	모노메 조성	아이엔비	제역	평가 결과										
					Tg (°C)	E' (Pa) @280°C	영두께 (µm)	CTE (ppm/K)	Dk	Df	치표 E	면 내 배향 지수	면 내 주기성 지수	면 내 이원성 지수 A	면 내 이원성 지수 B
실험예 1	BPDA/TAHQ =50/50	m-Tb/BAFP =99/1	1.01	조건 1	231	1.61 × 10 ⁸	30	20	3.37	0.0027	0.0050	72.2	7.48	1.0	1.2
실험예 2	BPDA/TAHQ =50/50	m-Tb =100	1.01	조건 1	233	0.99 × 10 ⁸	30	18.5	3.37	0.0026	0.0048	72.8	7.86	1.1	1.2
실험예 3	BPDA/TAHQ =50/50	m-Tb/BAFP =90/10	1.01	조건 1	228	0.39 × 10 ⁸	30	21.8	3.35	0.0027	0.0049	67.7	7.24	1.1	1.2
실험예 4	BPDA/TAHQ =70/30	m-Tb/BAFP =90/10	1.01	조건 1	244	1.90 × 10 ⁸	30	30.5	3.35	0.0037	0.0068	62.4	7.55	1.1	1.1
실험예 5	BPDA/TAHQ =75/25	m-Tb =100	1.01	조건 1	233	1.05 × 10 ⁸	30	21.7	3.34	0.0026	0.0048	69.3	8.5	0.9	1.3
실험예 6	BPDA/BP-TME =50/50	m-Tb/BAFP =90/10	1.01	조건 2	228	0.60 × 10 ⁸	30	18.3	3.40	0.0023	0.0042	72.7	8.14	1.1	1.2
비교예 1	BPDA/TAHQ =90/10	m-Tb/BAFP =90/10	1.01	조건 1	290	9.46 × 10 ⁸	30	41.4	3.32	0.0051	0.0093	56.8	6.88	1.0	1.1

[0477]

[0478] 표 1에 나타내어지는 것과 같이, 실시예 1~6에서 얻어진 PI계 필름은, 비교예 1과 비교하여, Df가 낮고, 유전 손실의 지표(E)가 낮은 것이 확인되었다. 따라서, 본 발명의 PI계 수지는, Df가 낮고, 유전 손실의 지표(E)가 낮은 PI계 필름을 형성할 수 있다.

부호의 설명

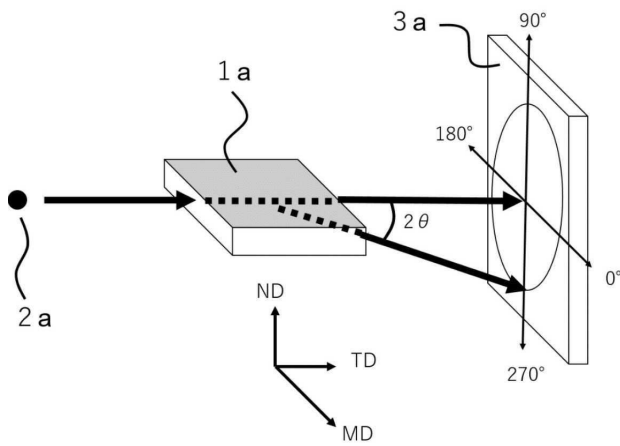
[0479]

- 1a, 1b, 1c . . . 측정용 시험편
- 2a, 2b, 2c . . . X선원
- 3a, 3b, 3c . . . 검출기
- 4 . . . 방위각 180~360° 의 범위에 있어서의 최소 강도의 절반의 강도로 되는 위치
- 5 . . . 4의 위치의 피크의 폭
- 6 . . . 시료 홀더
- 7 . . . 2b와 3b의 검출 위치를 연결한 선
- 8 . . . 2θ₁=15.5~16.5° 의 범위에 있어서의 회절 강도의 최대값

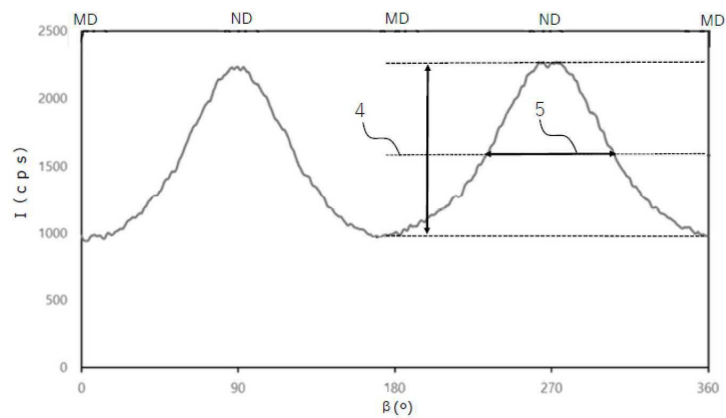
- 9 . . . $2\theta_1=20\sim30^\circ$ 에 있어서의 회절 강도의 최소값
- 10 . . . 방위각 0° 에 있어서의 회절 강도
- 11 . . . 방위각 90° 에 있어서의 회절 강도
- 12 . . . 방위각 180° 에 있어서의 회절 강도
- 13 . . . 방위각 $0\sim360^\circ$ 의 범위에 있어서의 최소값
- 14 . . . 방위각 270° 에 있어서의 회절 강도
- 15 . . . 방위각 $0\sim360^\circ$ 의 범위에 있어서의 최대값
- 16 . . . 방위각 360° 에 있어서의 회절 강도

도면

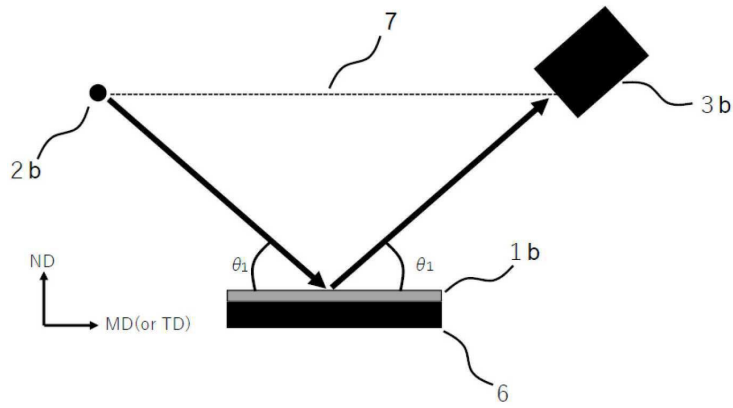
도면1



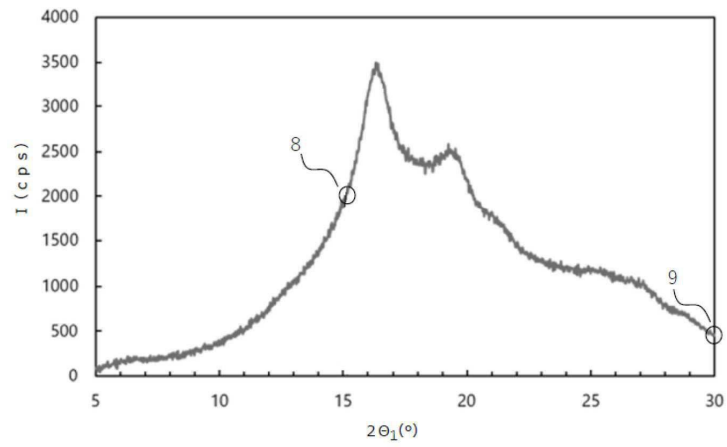
도면2



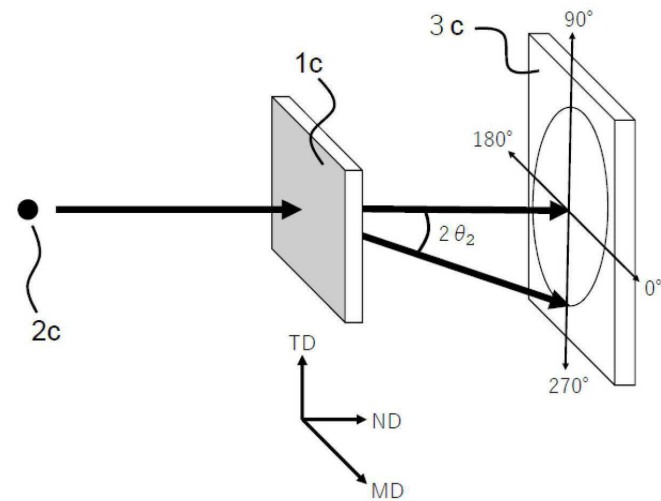
도면3



도면4



도면5



도면6

