

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2022年4月28日(28.04.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/085619 A1

- (51) 国際特許分類:
B32B 27/34 (2006.01) *C08J 5/18* (2006.01)
C08G 73/10 (2006.01) *B32B 15/088* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2021/038393
- (22) 国際出願日: 2021年10月18日(18.10.2021)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2020-177533 2020年10月22日(22.10.2020) JP
- (71) 出願人: 株式会社カネカ (KANEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島2-3-18 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 佐藤 嵩浩(SATO, Takahiro); 〒5660072 大阪府摂津市鳥飼西5-1-1 株式会社カネカ内 Osaka (JP). 細貝 誠二(HOSOGAI, Seiji); 〒5660072 大阪府摂津市鳥飼西5-1-1 株式会社カネカ内 Osaka (JP). 宇野 真理(UNO, Mari); 〒5660072 大阪府摂津市鳥飼西5-1-1 株式会社カネカ内 Osaka (JP). 大熊 敬介(OGUMA, Keisuke); 〒5660072 大阪府摂津市鳥飼西5-1-1 株式会社カネカ内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人はるか国際特許事務所 (HARUKA PATENT & TRADEMARK ATTORNEYS); 〒1020085 東京都千代田区六番町3 六番町S Kビル5階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN,

(54) Title: NON-THERMOPLASTIC POLYIMIDE FILM, MULTILAYER POLYIMIDE FILM, AND METAL-CLAD LAMINATED PLATE

(54) 発明の名称: 非熱可塑性ポリイミドフィルム、複層ポリイミドフィルム、及び金属張積層板



(57) Abstract: This non-thermoplastic polyimide film (11) contains a non-thermoplastic polyimide. The non-thermoplastic polyimide includes a 3,3',4,4'-biphenyl-tetracarboxylic acid dianhydride residue, a 4,4'-oxydiphthalic acid anhydride residue, a p-phenylenediamine residue, and a 1,3-bis(4-aminophenoxy)benzene residue. The relationships $A_1 + A_2 \geq 80$, $B_1 + B_2 \geq 80$, and $(A_1 + B_1)/(A_2 + B_2) \leq 3.50$ are satisfied, where A_1 mol% is the 3,3',4,4'-biphenyl-tetracarboxylic acid dianhydride residue content, A_2 mol% is the 4,4'-oxydiphthalic acid anhydride residue content, B_1 mol% is the p-phenylenediamine residue content, and B_2 mol% is the 1,3-bis(4-aminophenoxy)benzene residue content.

(57) 要約: 非熱可塑性ポリイミドフィルム(11)は、非熱可塑性ポリイミドを含む。非熱可塑性ポリイミドは、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物残基と4, 4'-オキシジフタル酸無水物残基とp-フェニレンジアミン残基と1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン残基とを有する。3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物残基の含有率を A_1 モル%とし、4, 4'-オキシジフタル酸無水物残基の含有率を A_2 モル%とし、p-フェニレンジアミン残基の含有率を B_1 モル%とし、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン残基の含有率を B_2 モル%としたとき、 $A_1 + A_2 \geq 80$ 、 $B_1 + B_2 \geq 80$ 、及び $(A_1 + B_1) / (A_2 + B_2) \leq 3.50$ の関係を満たす。



HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS,
MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,
TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,
LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,
SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：

非熱可塑性ポリイミドフィルム、複層ポリイミドフィルム、及び金属張積層板

技術分野

[0001] 本発明は、非熱可塑性ポリイミドフィルム、複層ポリイミドフィルム、及び金属張積層板に関する。

背景技術

[0002] 近年、スマートフォン、タブレットパソコン、ノートパソコン等を中心としたエレクトロニクス製品の需要拡大に伴い、フレキシブルプリント配線板（以下、「FPC」と記載することがある）の需要が伸びている。中でも、非熱可塑性ポリイミド層（コア層）と熱可塑性ポリイミド層（接着層）とを有する複層ポリイミドフィルムを材料として使用したFPCは、耐熱性及び屈曲性に優れることから需要が更に伸びることが期待される。また、ポリイミドは、高温プロセスに適応できるだけの十分な耐熱性を有しており、線膨張係数も比較的小さいため、内部応力が生じにくく、FPCの材料として好適である。

[0003] また、近年の電子機器の高速信号伝送に伴い、回路を伝播する電気信号の高周波化を実現するために電子基板材料の低誘電率化及び低誘電正接化の要求が高まっている。電気信号の伝送損失を抑制するためには、電子基板材料の誘電率及び誘電正接を低くすることが有効である。IoT社会の黎明期である近年、高周波化の傾向は進んでおり、例えば10GHz以上の領域においても伝送損失を抑制できるような基板材料が求められている。

[0004] ところで、伝送損失は、比例定数（ k ）、周波数（ f ）、誘電正接（ Df ）及び比誘電率（ Dk ）を用いて下記式で表され、伝送損失への寄与は、誘電正接の方が比誘電率より大きい。従って、伝送損失を少なくするためには、特に誘電正接を低くすることが重要となる。

$$\text{伝送損失} = k \times f \times D_f \times (D_k)^{1/2}$$

- [0005] 高周波化に適応可能な回路基板に用いられる材料として、低い誘電正接を発現するポリイミドフィルム（ポリイミド層）が知られている（例えば、特許文献1～4参照）。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特表2014-526399号公報
特許文献2：特開2009-246201号公報
特許文献3：国際公開第2018/079710号
特許文献4：国際公開第2016/159060号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0007] しかし、特許文献1～4に記載の技術は、誘電正接を低減することについて、改善の余地が残されている。
- [0008] 本発明は上記課題に鑑みてなされたものであって、その目的は、誘電正接を低減できる非熱可塑性ポリイミドフィルム、並びに当該非熱可塑性ポリイミドフィルムを用いた複層ポリイミドフィルム及び金属張積層板を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0009] 本発明に係る第1の非熱可塑性ポリイミドフィルムは、非熱可塑性ポリイミドを含む。前記非熱可塑性ポリイミドは、テトラカルボン酸二無水物残基として、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物残基及び4, 4'-オキシジフタル酸無水物残基を有し、かつジアミン残基として、p-フェニレンジアミン残基及び1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン残基を有する。前記非熱可塑性ポリイミドを構成する全テトラカルボン酸二無水物残基に対する前記3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物残基の含有率をA₁モル%とし、前記非熱可塑性ポリイミド

を構成する全テトラカルボン酸二無水物残基に対する前記4, 4'-オキシジフタル酸無水物残基の含有率を A_2 モル%とし、前記非熱可塑性ポリイミドを構成する全ジアミン残基に対する前記p-フェニレンジアミン残基の含有率を B_1 モル%とし、前記非熱可塑性ポリイミドを構成する全ジアミン残基に対する前記1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン残基の含有率を B_2 モル%としたとき、 $A_1 + A_2 \geq 80$ 、 $B_1 + B_2 \geq 80$ 、及び $(A_1 + B_1) / (A_2 + B_2) \leq 3.50$ の関係を満たす。

[0010] 本発明に係る第1の非熱可塑性ポリイミドフィルムの一実施形態では、前記 A_1 、前記 A_2 、前記 B_1 及び前記 B_2 が、 $1.60 \leq (A_1 + B_1) / (A_2 + B_2) \leq 3.50$ の関係を満たす。

[0011] 本発明に係る第1の非熱可塑性ポリイミドフィルムの一実施形態では、前記非熱可塑性ポリイミドが、テトラカルボン酸二無水物残基として、ピロメリット酸二無水物残基を更に有する。

[0012] 本発明に係る第1の非熱可塑性ポリイミドフィルムの一実施形態では、前記非熱可塑性ポリイミドを構成する全テトラカルボン酸二無水物残基に対する前記ピロメリット酸二無水物残基の含有率が、3モル%以上12モル%以下である。

[0013] 本発明に係る第1の非熱可塑性ポリイミドフィルムの一実施形態では、前記非熱可塑性ポリイミドを構成するテトラカルボン酸二無水物残基の総物質質量を、前記非熱可塑性ポリイミドを構成するジアミン残基の総物質質量で除した物質質量比が、0.95以上1.05以下である。

[0014] 本発明に係る第1の非熱可塑性ポリイミドフィルムの一実施形態では、前記非熱可塑性ポリイミドフィルムが、ラメラ構造を有する結晶部と、前記結晶部に挟まれた非晶部とを含有し、X線散乱法により得られるラメラ周期が、15nm以上である。

[0015] 本発明に係る第2の非熱可塑性ポリイミドフィルムは、非熱可塑性ポリイミドを含み、かつラメラ構造を有する結晶部と、前記結晶部に挟まれた非晶部とを含有し、X線散乱法により得られるラメラ周期が、15nm以上であ

る。

[0016] 本発明に係る複層ポリイミドフィルムは、本発明に係る第1又は第2の非熱可塑性ポリイミドフィルムと、前記非熱可塑性ポリイミドフィルムの少なくとも片面に配置された、熱可塑性ポリイミドを含む接着層とを有する。

[0017] 本発明の一実施形態に係る複層ポリイミドフィルムでは、前記接着層が、前記非熱可塑性ポリイミドフィルムの両面に配置されている。

[0018] 本発明に係る第1の金属張積層板は、本発明に係る第1又は第2の非熱可塑性ポリイミドフィルムと、前記非熱可塑性ポリイミドフィルムの少なくとも片面に配置された金属層とを有する。

[0019] 本発明に係る第2の金属張積層板は、本発明に係る複層ポリイミドフィルムと、前記複層ポリイミドフィルムの少なくとも一方の前記接着層の主面に配置された金属層とを有する。

発明の効果

[0020] 本発明によれば、誘電正接を低減できる非熱可塑性ポリイミドフィルム、並びに当該非熱可塑性ポリイミドフィルムを用いた複層ポリイミドフィルム及び金属張積層板を提供できる。

図面の簡単な説明

[0021] [図1]本発明に係る複層ポリイミドフィルムの一例を示す断面図である。

[図2]本発明に係る金属張積層板の一例を示す断面図である。

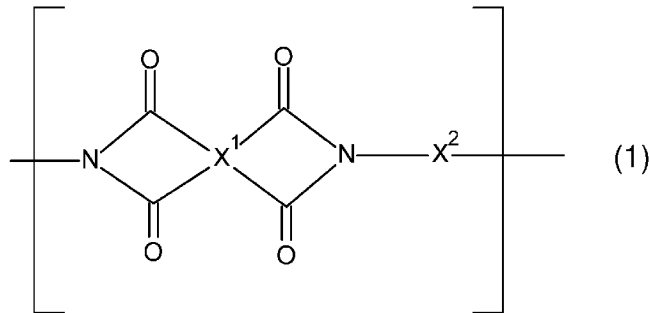
発明を実施するための形態

[0022] 以下、本発明の好適な実施形態について詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。また、本明細書中に記載された学術文献及び特許文献の全てが、本明細書中において参考として援用される。

[0023] まず、本明細書中で使用される用語について説明する。「構造単位」とは、重合体を構成する繰り返し単位のことをいう。「ポリイミド」は、下記一般式(1)で表される構造単位(以下、「構造単位(1)」と記載することがある)を含む重合体である。

[0024]

[化1]



[0025] 一般式(1)中、 X^1 は、テトラカルボン酸二無水物残基(テトラカルボン酸二無水物由来の4価の有機基)を表し、 X^2 は、ジアミン残基(ジアミン由来の2価の有機基)を表す。

[0026] ポリイミドを構成する全構造単位に対する構造単位(1)の含有率は、例えば50モル%以上100モル%以下であり、好ましくは60モル%以上100モル%以下であり、より好ましくは70モル%以上100モル%以下であり、更に好ましくは80モル%以上100モル%以下であり、更により好ましくは90モル%以上100モル%以下であり、100モル%であってもよい。

[0027] 「線膨張係数」は、何ら規定していなければ、温度50℃から250℃における昇温時線膨張係数である。線膨張係数の測定方法は、後述する実施例と同じ方法又はそれに準ずる方法である。

[0028] 「比誘電率」は、周波数10GHz、温度23℃、相対湿度50%における比誘電率である。「誘電正接」は、周波数10GHz、温度23℃、相対湿度50%における誘電正接である。比誘電率及び誘電正接の測定方法は、後述する実施例と同じ方法又はそれに準ずる方法である。

[0029] 「非熱可塑性ポリイミド」とは、フィルムの状態で金属製の固定枠に固定して加熱温度380℃で1分間加熱した際に、フィルム形状(平坦な膜形状)を保持しているポリイミドをいう。「熱可塑性ポリイミド」とは、フィルムの状態で金属製の固定枠に固定して加熱温度380℃で1分間加熱した際に、フィルム形状を保持していないポリイミドをいう。

[0030] 層状物（より具体的には、非熱可塑性ポリイミドフィルム、接着層、複層ポリイミドフィルム、金属層等）の「主面」とは、層状物の厚み方向に直交する面をさす。

[0031] 「ラメラ周期」とは、ラメラ構造を有する結晶部と、結晶部に挟まれた非晶部とを含有するフィルムにおいて、隣り合う結晶部（ラメラ構造を有する結晶部）の重心間距離をいう。隣り合う結晶部間には、結晶化できなかった非晶部（中間層）が存在し、フィルム内において、一部の非晶部が積層ラメラ構造内に閉じ込められた高次構造が形成されている。ラメラ周期は、フィルムを、X線散乱法（詳しくは、超小角X線散乱法）を用いて高次構造解析することにより求められる。ラメラ周期の測定方法は、後述する実施例と同じ方法又はそれに準ずる方法である。

[0032] 以下、化合物名の後に「系」を付けて、化合物及びその誘導体を包括的に総称する場合がある。テトラカルボン酸二無水物を「酸二無水物」と記載することがある。非熱可塑性ポリイミドフィルムに含まれる非熱可塑性ポリイミドを、単に「非熱可塑性ポリイミド」と記載することがある。接着層に含まれる熱可塑性ポリイミドを、単に「熱可塑性ポリイミド」と記載することがある。

[0033] 以下の説明において参照する図面は、理解しやすくするために、それぞれの構成要素を主体に模式的に示しており、図示された各構成要素の大きさ、個数、形状等は、図面作成の都合上から実際とは異なる場合がある。また、説明の都合上、後に説明する図面において、先に説明した図面と同一構成部分については、同一符号を付して、その説明を省略する場合がある。

[0034] <第1実施形態：非熱可塑性ポリイミドフィルム>

本発明の第1実施形態に係る非熱可塑性ポリイミドフィルム（以下、「非熱可塑性ポリイミドフィルムF1」と記載することがある）は、非熱可塑性ポリイミドを含む。非熱可塑性ポリイミドは、テトラカルボン酸二無水物残基として、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物残基及び4, 4'-オキシジフタル酸無水物残基を有し、かつジアミン残基とし

て、*p*-フェニレンジアミン残基及び1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン残基を有する。非熱可塑性ポリイミドを構成する全テトラカルボン酸二無水物残基に対する3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物残基の含有率を A_1 モル%とし、非熱可塑性ポリイミドを構成する全テトラカルボン酸二無水物残基に対する4, 4'-オキシジフタル酸無水物残基の含有率を A_2 モル%とし、非熱可塑性ポリイミドを構成する全ジアミン残基に対する*p*-フェニレンジアミン残基の含有率を B_1 モル%とし、非熱可塑性ポリイミドを構成する全ジアミン残基に対する1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン残基の含有率を B_2 モル%としたとき、 $A_1 + A_2 \geq 80$ 、 $B_1 + B_2 \geq 80$ 、及び $(A_1 + B_1) / (A_2 + B_2) \leq 3.50$ の関係を満たす。

[0035] 以下、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物を「BPDA」と記載することがある。4, 4'-オキシジフタル酸無水物を「ODPA」と記載することがある。*p*-フェニレンジアミンを「PDA」と記載することがある。1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼンを「TPER」と記載することがある。ピロメリット酸二無水物を「PMDA」と記載することがある。3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物を、「BTDA」と記載することがある。*p*-フェニレンビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)を、「TMHQ」と記載することがある。

[0036] 第1実施形態において、「 $A_1 + A_2 \geq 80$ 」とは、非熱可塑性ポリイミドを構成する全テトラカルボン酸二無水物残基に対する、BPDA残基とODPA残基との合計含有率が、80モル%以上であることを意味する。第1実施形態において、「 $B_1 + B_2 \geq 80$ 」とは、非熱可塑性ポリイミドを構成する全ジアミン残基に対する、PDA残基とTPER残基との合計含有率が、80モル%以上であることを意味する。

[0037] BPDA残基及びPDA残基は、いずれも剛直構造を有する残基である。一方、ODPA残基及びTPER残基は、いずれも屈曲構造を有する残基

である。第1実施形態において、「 $(A_1 + B_1) / (A_2 + B_2)$ 」は、屈曲構造を有する残基に対する剛直構造を有する残基の存在比である。以下、「 $(A_1 + B_1) / (A_2 + B_2)$ 」を、「剛直／屈曲比」と記載することがある。

- [0038] 非熱可塑性ポリイミドフィルムF1によれば、誘電正接を低減できる。その理由は、以下のように推測される。
- [0039] 一般に、ポリイミドフィルムを作製する際、安定したラメラ構造を得るためには、直線的な剛直構造を有するモノマーを使用する必要がある。一方、剛直構造を有するモノマーを過度に多く使用すると、屈曲部により分子鎖が折りたたまれたラメラ構造が形成されにくくなる傾向がある。
- [0040] 非熱可塑性ポリイミドフィルムF1では、非熱可塑性ポリイミドを構成する全テトラカルボン酸二無水物残基に対する、BPDA残基とODPA残基との合計含有率が、80モル%以上であり、かつ非熱可塑性ポリイミドを構成する全ジアミン残基に対する、PDA残基とTPER残基との合計含有率が、80モル%以上である。また、非熱可塑性ポリイミドフィルムF1では、剛直／屈曲比が3.50以下である。よって、非熱可塑性ポリイミドフィルムF1では、剛直構造を有する残基と、屈曲構造を有する残基とが、安定したラメラ構造を得るのに適したバランスで存在しているため、ラメラ構造を有する結晶部のパッキング性が高くなる傾向がある。
- [0041] 他方、積層ラメラ構造内に閉じ込められた非晶部は、隣接するラメラ構造により配向性が高くなるため、積層ラメラ構造外の非晶部よりも高密度である。そのため、積層ラメラ構造内に閉じ込められた非晶部は、積層ラメラ構造外の非晶部に比べて誘電緩和への寄与が小さいと考えられる。なお、「誘電緩和」とは、電場などの外場が樹脂に印加された際に、分子の双極子がゆらぎ、エネルギーが放出される現象である。誘電正接を低減するためには、誘電緩和が生じにくい高次構造を形成する必要がある。本発明者らは、ラメラ周期を大きくして、積層ラメラ構造内に閉じ込められる非晶部の割合を高くすることにより、誘電緩和が生じにくい高次構造を形成し、誘電正接を低減

できると考えた。非熱可塑性ポリイミドフィルムF1では、ラメラ構造を有する結晶部のパッキング性が高くなる傾向があるため、隣り合う結晶部間の距離が長くなり、ラメラ周期が大きくなる傾向がある。よって、非熱可塑性ポリイミドフィルムF1によれば、誘電正接を低減できる。

[0042] 第1実施形態において、線膨張係数を小さくするためには、剛直／屈曲比が、1.60以上であることが好ましく、1.70以上であることがより好ましい。

[0043] 以下、非熱可塑性ポリイミドフィルムF1の詳細について説明する。

[0044] [非熱可塑性ポリイミド]

非熱可塑性ポリイミドフィルムF1に含まれる非熱可塑性ポリイミドは、BPDA残基及びODPA残基に加え、他の酸二無水物残基を有してもよい。他の酸二無水物残基（BPDA残基及びODPA残基以外の酸二無水物残基）を形成するための酸二無水物（モノマー）としては、例えば、PMDA、BTDA、TMHQ、2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1,2,5,6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2,2',3,3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,2',3,3'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3,4'-オキシジフタル酸無水物、2,2'-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、3,4,9,10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物、1,1'-ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、1,1'-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、エチレンビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)、ビスフェノールAビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)、及びこれらの誘導体等が挙げられる。

[0045] 誘電正接をより低減できる非熱可塑性ポリイミドフィルムF1を得るためには、他の酸二無水物残基としては、PMDA残基、BTDA残基及びTMHQ残基からなる群より選択される一種以上が好ましい。また、耐熱性を高めつつ、誘電正接をより低減できる非熱可塑性ポリイミドフィルムF1を得るためには、他の酸二無水物残基としては、PMDA残基が好ましい。

- [0046] 誘電正接をより低減できる非熱可塑性ポリイミドフィルムF1を得るためには、非熱可塑性ポリイミドを構成する全酸二無水物残基に対する、BPDA残基とODPA残基との合計含有率は、83モル%以上であることが好ましく、85モル%以上、88モル%以上、90モル%以上又は92モル%以上であってもよく、100モル%でも構わない。
- [0047] 他の酸二無水物残基としてPMDA残基を使用する場合、耐熱性を高めつつ、誘電正接をより低減できる非熱可塑性ポリイミドフィルムF1を得るためには、非熱可塑性ポリイミドを構成する全酸二無水物残基に対する、BPDA残基とODPA残基とPMDA残基との合計含有率は、85モル%以上であることが好ましく、90モル%以上であることがより好ましく、100モル%でも構わない。
- [0048] 誘電正接をより低減できる非熱可塑性ポリイミドフィルムF1を得るためには、非熱可塑性ポリイミドを構成する全酸二無水物残基に対するBPDA残基の含有率は、20モル%以上70モル%以下であることが好ましく、25モル%以上65モル%以下であることがより好ましい。
- [0049] 誘電正接をより低減できる非熱可塑性ポリイミドフィルムF1を得るためには、非熱可塑性ポリイミドを構成する全酸二無水物残基に対するODPA残基の含有率は、20モル%以上70モル%以下であることが好ましく、30モル%以上60モル%以下であることがより好ましい。
- [0050] 耐熱性を高めつつ、誘電正接をより低減できる非熱可塑性ポリイミドフィルムF1を得るためには、非熱可塑性ポリイミドを構成する全酸二無水物残基に対するPMDA残基の含有率は、1モル%以上15モル%以下であることが好ましく、3モル%以上12モル%以下であることがより好ましい。
- [0051] 誘電正接をより低減できる非熱可塑性ポリイミドフィルムF1を得るためには、非熱可塑性ポリイミドを構成する全酸二無水物残基に対するBTDA残基の含有率は、1モル%以上5モル%以下であることが好ましく、2モル%以上4モル%以下であることがより好ましい。
- [0052] 誘電正接をより低減できる非熱可塑性ポリイミドフィルムF1を得るため

には、非熱可塑性ポリイミドを構成する全酸二無水物残基に対するTMHQ残基の含有率は、4モル%以上8モル%以下であることが好ましく、5モル%以上7モル%以下であることがより好ましい。

[0053] 非熱可塑性ポリイミドフィルムF1に含まれる非熱可塑性ポリイミドは、PDA残基及びTPE-R残基に加え、他のジアミン残基を有してもよい。他のジアミン残基（PDA残基及びTPE-R残基以外のジアミン残基）を形成するためのジアミン（モノマー）としては、例えば、1,4-ビス（4-アミノフェノキシ）ベンゼン、4,4'-ジアミノジフェニルプロパン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルスルフィド、3,3'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、3,3'-ジアミノジフェニルエーテル、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、1,5-ジアミノナフタレン、4,4'-ジアミノジフェニルジエチルシラン、4,4'-ジアミノジフェニルシラン、4,4'-ジアミノジフェニルエチルホスフィンオキシド、4,4'-ジアミノジフェニルN-メチルアミン、4,4'-ジアミノジフェニルN-フェニルアミン、1,3-ジアミノベンゼン、1,2-ジアミノベンゼン、及びこれらの誘導体等が挙げられる。

[0054] 誘電正接をより低減できる非熱可塑性ポリイミドフィルムF1を得るためには、非熱可塑性ポリイミドを構成する全ジアミン残基に対する、PDA残基とTPE-R残基との合計含有率は、85モル%以上であることが好ましく、90モル%以上であることがより好ましく、95モル%以上であることが更に好ましく、100モル%でも構わない。

[0055] 誘電正接をより低減できる非熱可塑性ポリイミドフィルムF1を得るためには、非熱可塑性ポリイミドを構成する全ジアミン残基に対するPDA残基の含有率は、70モル%以上98モル%以下であることが好ましく、80モル%以上95モル%以下であることがより好ましい。

[0056] 誘電正接をより低減できる非熱可塑性ポリイミドフィルムF1を得るためには、非熱可塑性ポリイミドを構成する全ジアミン残基に対するTPE-R

残基の含有率は、2モル%以上30モル%以下であることが好ましく、5モル%以上20モル%以下であることがより好ましい。

[0057] 誘電正接をより低減できる非熱可塑性ポリイミドフィルムF1を得るためには、非熱可塑性ポリイミドを構成する酸二無水物残基の総物質質量を、非熱可塑性ポリイミドを構成するジアミン残基の総物質質量で除した物質質量比が、0.95以上1.05以下であることが好ましく、0.97以上1.03以下であることがより好ましく、0.99以上1.01以下であることが更に好ましい。

[0058] 非熱可塑性ポリイミドフィルムF1には、非熱可塑性ポリイミド以外の成分（添加剤）が含まれていてもよい。添加剤としては、例えば、染料、界面活性剤、レベリング剤、可塑剤、シリコン、フィラー、増感剤等を用いることができる。非熱可塑性ポリイミドフィルムF1中の非熱可塑性ポリイミドの含有率は、非熱可塑性ポリイミドフィルムF1の全量に対して、例えば70重量%以上であり、80重量%以上であることが好ましく、90重量%以上であることがより好ましく、100重量%であってもよい。

[0059] 誘電正接を更に低減できる上、線膨張係数が小さい非熱可塑性ポリイミドフィルムF1を得るためには、下記条件1を満たすことが好ましく、下記条件2を満たすことがより好ましく、下記条件3を満たすことが更に好ましく、下記条件4を満たすことが特に好ましい。

条件1：非熱可塑性ポリイミドが、ジアミン残基としてPDA残基及びTPER残基のみを有し、かつ剛直／屈曲比が、1.60以上3.50以下である。

条件2：上記条件1を満たし、かつ非熱可塑性ポリイミドが、酸二無水物残基としてPMDA残基を更に有する。

条件3：上記条件2を満たし、かつ非熱可塑性ポリイミドを構成する全酸二無水物残基に対する、BPDA残基とODPA残基とPMDA残基との合計含有率が、90モル%以上100モル%以下である。

条件4：上記条件3を満たし、かつ非熱可塑性ポリイミドを構成する全酸

二無水物残基に対するPMDA残基の含有率が、3モル%以上12モル%以下である。

[0060] [非熱可塑性ポリイミドフィルムF1の製造方法]

非熱可塑性ポリイミドフィルムF1に含まれる非熱可塑性ポリイミドは、その前駆体であるポリアミド酸をイミド化して得られる。

[0061] ポリアミド酸の製造方法（合成方法）としては、あらゆる公知の方法及びそれらを組み合わせた方法を用いることができる。ポリアミド酸を製造する際は、通常、有機溶媒中でジアミンとテトラカルボン酸二無水物とを反応させる。反応させる際のジアミンの物質質量とテトラカルボン酸二無水物の物質質量とは、実質的に同量であることが好ましい。ジアミンとテトラカルボン酸二無水物とを用いてポリアミド酸を合成する場合、各ジアミンの物質質量と、各テトラカルボン酸二無水物の物質質量とを調整することで、所望のポリアミド酸（ジアミンとテトラカルボン酸二無水物との重合体）を得ることができる。ポリアミド酸から形成されるポリイミド中の各残基のモル分率は、例えば、ポリアミド酸の合成に使用する各モノマー（ジアミン及びテトラカルボン酸二無水物）のモル分率と一致する。ジアミンとテトラカルボン酸二無水物との反応、即ち、ポリアミド酸の合成反応の温度条件は、特に限定されないが、例えば10℃以上150℃以下の範囲である。ポリアミド酸の合成反応の反応時間は、例えば10分以上30時間以下の範囲である。本実施形態においてポリアミド酸の製造には、いかなるモノマーの添加方法を用いてもよい。代表的なポリアミド酸の製造方法として以下のような方法が挙げられる。

[0062] ポリアミド酸の製造方法として、例えば、下記の工程（A-a）と工程（A-b）とにより重合する方法（以下、「A重合方法」と記載することがある）が挙げられる。

（A-a）：ジアミンと、酸二無水物とを、ジアミンが過剰の状態では有機溶媒中において反応させ、両末端にアミノ基を有するプレポリマーを得る工程

(A-b) : 工程 (A-a) で用いたものとは構造の異なるジアミンを追加添加し、更に工程 (A-a) で用いたものとは構造の異なる酸二無水物を、全工程におけるジアミンと酸二無水物とが実質的に等モルとなるように添加して重合する工程

[0063] また、ポリアミド酸の製造方法として、下記の工程 (B-a) と工程 (B-b) とにより重合する方法 (以下、「B重合方法」と記載することがある) も挙げられる。

(B-a) : ジアミンと、酸二無水物とを、酸二無水物が過剰の状態では有機溶媒中において反応させ、両末端に酸無水物基を有するプレポリマーを得る工程

(B-b) : 工程 (B-a) で用いたものとは構造の異なる酸二無水物を追加添加し、更に工程 (B-a) で用いたものとは構造の異なるジアミンを、全工程におけるジアミンと酸二無水物とが実質的に等モルとなるように添加して重合する工程

[0064] 任意若しくは特定のジアミン、又は任意若しくは特定の酸二無水物に、特定のジアミン又は特定の酸二無水物が選択的に反応するように添加順序を設定する重合方法 (例えば、上述したA重合方法、B重合方法等) を、本明細書ではシーケンス重合と記載する。これに対し、ジアミン及び酸二無水物の添加順序を設定しない重合方法 (モノマー同士が任意に反応する重合方法) を、本明細書ではランダム重合と記載する。また、A重合方法やB重合方法のように、2段階の工程でシーケンス重合が行われる場合、本明細書では、前半の工程 (工程 (A-a)、工程 (B-a) 等) を、「1stシーケンス重合工程」と記載し、後半の工程 (工程 (A-b)、工程 (B-b) 等) を、「2ndシーケンス重合工程」と記載する。

[0065] 本実施形態において、誘電正接をより低減できる非熱可塑性ポリイミドフィルムF1を得るためには、ポリアミド酸の重合方法としては、シーケンス重合が好ましい。

[0066] 非熱可塑性ポリイミドを得る際、ポリアミド酸と有機溶媒とを含むポリア

ミド酸溶液から非熱可塑性ポリイミドを得る方法を採用してもよい。ポリイミド酸溶液に使用可能な有機溶媒としては、例えば、テトラメチル尿素、N,N-ジメチルエチルウレアのようなウレア系溶媒；ジメチルスルホキシドのようなスルホキシド系溶媒；ジフェニルスルホン、テトラメチルスルホンのようなスルホン系溶媒；N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド（以下、「DMF」と記載することがある）、N,N-ジエチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ヘキサメチルリン酸トリアミド等のアミド系溶媒； γ -ブチロラクトン等のエステル系溶媒；クロロホルム、塩化メチレン等のハロゲン化アルキル系溶媒；ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素系溶媒；フェノール、クレゾール等のフェノール系溶媒；シクロペンタノン等のケトン系溶媒；テトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、1,4-ジオキサン、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、p-クレゾールメチルエーテル等のエーテル系溶媒が挙げられる。通常これらの溶媒を単独で用いるが、必要に応じて2種以上を適宜組合わせて用いてもよい。上述した重合方法でポリイミド酸を得た場合、反応溶液（反応後の溶液）自体を、非熱可塑性ポリイミドを得るためのポリイミド酸溶液としてもよい。この場合、ポリイミド酸溶液中の有機溶媒は、上記重合方法において反応に使用した有機溶媒である。また、反応溶液から溶媒を除去して得られた固体のポリイミド酸を、有機溶媒に溶解してポリイミド酸溶液を調製してもよい。

[0067] ポリイミド酸溶液には、染料、界面活性剤、レベリング剤、可塑剤、シリコーン、フィラー、増感剤等の添加剤が添加されていてもよい。ポリイミド酸溶液中のポリイミド酸の濃度は、特に限定されず、ポリイミド酸溶液全量に対して、例えば5重量%以上35重量%以下であり、好ましくは8重量%以上30重量%以下である。ポリイミド酸の濃度が5重量%以上35重量%以下である場合、適当な分子量と溶液粘度が得られる。

[0068] ポリイミド酸溶液を用いて非熱可塑性ポリイミドフィルムF1を得る方法

としては、特に制限されず、種々の公知の方法を適用でき、例えば、以下の工程 i) ~ i i i) を経て非熱可塑性ポリイミドフィルム F 1 を得る方法が挙げられる。

工程 i) : ポリアミド酸溶液を含むドープ液を支持体上に塗布して、塗布膜を形成する工程

工程 i i) : 上記塗布膜を支持体上で乾燥させて自己支持性を持つポリイミド酸フィルム（以下、「ゲルフィルム」と記載することがある）とした後、支持体からゲルフィルムを引き剥がす工程

工程 i i i) 上記ゲルフィルムを加熱することによりゲルフィルム中のポリイミド酸をイミド化して、非熱可塑性ポリイミドを含む非熱可塑性ポリイミドフィルム F 1 を得る工程

[0069] 工程 i) ~ i i i) を経て非熱可塑性ポリイミドフィルム F 1 を得る方法は、熱イミド化法と化学イミド化法に大別される。熱イミド化法は、脱水閉環剤等を使用せず、ポリイミド酸溶液をドープ液として支持体上に塗布し、加熱してイミド化を進める方法である。一方の化学イミド化法は、ポリイミド酸溶液に、脱水閉環剤及び触媒の少なくとも一方を添加したものをドープ液として使用し、イミド化を促進する方法である。どちらの方法を用いても構わないが、化学イミド化法の方が生産性に優れる。

[0070] 脱水閉環剤としては、無水酢酸に代表される酸無水物が好適に用いられる。触媒としては、脂肪族第三級アミン、芳香族第三級アミン、複素環式第三級アミン（より具体的には、イソキノリン等）等の第三級アミンが好適に用いられる。ポリイミド酸溶液に脱水閉環剤及び触媒の少なくとも一方を加える際、有機溶媒に溶かさず直接加えてもよいし、有機溶媒に溶かしたものを加えてもよい。有機溶媒に溶かさず直接加える方法では脱水閉環剤及び触媒の少なくとも一方が拡散する前に反応が急激に進行し、ゲルが生成することがある。よって、脱水閉環剤及び触媒の少なくとも一方を有機溶媒に溶かして得られた溶液（イミド化促進剤）を、ポリイミド酸溶液に添加することが好ましい。

[0071] 工程 i) において、支持体上にドープ液を塗布する方法については、特に限定されず、ダイコーター、コンマコーター（登録商標）、リバースコーター、ナイフコーター等の従来公知の塗布装置を用いる方法を採用できる。

[0072] 工程 i) においてドープ液を塗布する支持体としては、ガラス板、アルミ箔、エンドレスステンレスベルト、ステンレスドラム等が好適に用いられる。工程 i i) では、最終的に得られるフィルムの厚み、生産速度に応じて、塗布膜の乾燥条件（加熱条件）を設定し、乾燥後のポリアミド酸フィルム（ゲルフィルム）を支持体から剥離する。塗布膜の乾燥温度は、例えば 50℃ 以上 200℃ 以下である。また、塗布膜を乾燥させる際の乾燥時間は、例えば 1 分以上 100 分以下である。

[0073] 次いで、工程 i i i) において、例えば、上記ゲルフィルムの端部を固定して硬化時の収縮を回避しつつ加熱処理することにより、ゲルフィルムから、水、残留溶媒、イミド化促進剤等を除去し、残ったポリアミド酸を完全にイミド化して、非熱可塑性ポリイミドを含む非熱可塑性ポリイミドフィルム F 1 が得られる。加熱条件については、最終的に得られるフィルムの厚み、生産速度に応じて適宜設定する。工程 i i i) の加熱条件としては、最高温度が、例えば 370℃ 以上 420℃ 以下であり、最高温度における加熱時間が、例えば 10 秒以上 180 秒以下である。また、最高温度に到達するまでに任意の温度で任意の時間保持してもよい。工程 i i i) は、空気下、減圧下、又は窒素等の不活性ガス中で行うことができる。工程 i i i) において使用可能な加熱装置としては、特に限定されず、例えば、熱風循環オーブン、遠赤外線オーブン等が挙げられる。

[0074] このようにして得られた非熱可塑性ポリイミドフィルム F 1 は、誘電正接を低減できるため、例えば高周波回路基板の材料（より具体的には、複層ポリイミドフィルムのコア層、金属張積層板の絶縁層等）に適している。

[0075] [非熱可塑性ポリイミドフィルム F 1 の物性]

誘電正接をより低減できる非熱可塑性ポリイミドフィルム F 1 を得るためには、非熱可塑性ポリイミドフィルム F 1 のラメラ周期が、15 nm 以上で

あることが好ましく、20 nm以上であることがより好ましく、23 nm以上であることが更に好ましく、24 nm以上、25 nm以上、26 nm以上、27 nm以上、28 nm以上、29 nm以上、30 nm以上、31 nm以上、32 nm以上、33 nm以上、34 nm以上、35 nm以上、36 nm以上、37 nm以上、38 nm以上、39 nm以上、又は40 nm以上であってもよい。なお、非熱可塑性ポリイミドフィルムF1のラメラ周期の上限は、特に限定されないが、例えば60 nmである。

[0076] 非熱可塑性ポリイミドフィルムF1のラメラ周期は、例えば、非熱可塑性ポリイミドを構成する各残基の含有率、及び上記工程(iii)における加熱条件（より具体的には、最高温度、最高温度における加熱時間等）のうち少なくとも1つを変更することにより調整できる。

[0077] 伝送損失を低減するためには、非熱可塑性ポリイミドフィルムF1の比誘電率が3.60以下であることが好ましい。また、伝送損失を低減するためには、非熱可塑性ポリイミドフィルムF1の誘電正接が、0.0050以下であることが好ましく、0.0040以下であることがより好ましく、0.0030未満であることが更に好ましい。

[0078] FPCに使用した際に内部応力の発生を抑制するためには、非熱可塑性ポリイミドフィルムF1の線膨張係数が、25 ppm/K以下であることが好ましく、18 ppm/K以下であることがより好ましく、16 ppm/K以下であることが更に好ましい。

[0079] 非熱可塑性ポリイミドフィルムF1の厚みは、特に限定されないが、例えば、5 μm以上50 μm以下である。非熱可塑性ポリイミドフィルムF1の厚みは、レーザホロゲージを用いて測定することができる。

[0080] <第2実施形態：非熱可塑性ポリイミドフィルム>

次に、本発明の第2実施形態に係る非熱可塑性ポリイミドフィルム（以下、「非熱可塑性ポリイミドフィルムF2」と記載することがある）について説明する。以下の説明において、第1実施形態と重複する内容については、その説明を省略する場合がある。以下、第1実施形態（非熱可塑性ポリイミ

ドフィルムF1)と異なる点を中心に説明する。

[0081] 非熱可塑性ポリイミドフィルムF2は、非熱可塑性ポリイミドを含み、かつラメラ構造を有する結晶部と、結晶部に挟まれた非晶部とを含有し、X線散乱法により得られるラメラ周期が、15nm以上である。非熱可塑性ポリイミドフィルムF2は、上述した構成を備えることにより、誘電正接を低減できる。

[0082] 非熱可塑性ポリイミドフィルムF2は、上記構成を満たす限り、特に限定されない。ただし、第2実施形態において、ラメラ周期を15nm以上に容易に調整するためには、下記条件Aを満たすことが好ましく、下記条件A及びBを満たすことがより好ましい。

条件A：非熱可塑性ポリイミドが、テトラカルボン酸二無水物残基として、BPDA残基及びODPA残基を有し、かつジアミン残基として、PDA残基及びTPE-R残基を有する。

条件B：非熱可塑性ポリイミドを構成する全テトラカルボン酸二無水物残基に対するBPDA残基の含有率を A_1 モル%とし、非熱可塑性ポリイミドを構成する全テトラカルボン酸二無水物残基に対するODPA残基の含有率を A_2 モル%とし、非熱可塑性ポリイミドを構成する全ジアミン残基に対するPDA残基の含有率を B_1 モル%とし、非熱可塑性ポリイミドを構成する全ジアミン残基に対するTPE-R残基の含有率を B_2 モル%としたとき、 $A_1 + A_2 \geq 80$ 、 $B_1 + B_2 \geq 80$ 、及び $(A_1 + B_1) / (A_2 + B_2) \leq 3.50$ の関係を満たす。

[0083] 第2実施形態のその他の点については、上述した<第1実施形態：非熱可塑性ポリイミドフィルム>の項（[非熱可塑性ポリイミド]の項、[非熱可塑性ポリイミドフィルムF1の製造方法]の項、及び[非熱可塑性ポリイミドフィルムF1の物性]の項を含む）で説明した内容と同じである。

[0084] <第3実施形態：複層ポリイミドフィルム>

次に、本発明の第3実施形態に係る複層ポリイミドフィルムについて説明する。第3実施形態に係る複層ポリイミドフィルムは、非熱可塑性ポリイミ

ドフィルムF 1又は非熱可塑性ポリイミドフィルムF 2と、熱可塑性ポリイミドを含む接着層とを有する。以下、「非熱可塑性ポリイミドフィルムF 1又は非熱可塑性ポリイミドフィルムF 2」を、「特定非熱可塑性ポリイミドフィルム」と記載することがある。また、以下の説明において、第1実施形態及び第2実施形態と重複する内容については、その説明を省略する場合がある。

[0085] 図1は、第3実施形態に係る複層ポリイミドフィルムの一例を示す断面図である。図1に示すように、複層ポリイミドフィルム10は、特定非熱可塑性ポリイミドフィルム11と、特定非熱可塑性ポリイミドフィルム11の少なくとも片面（一方の主面）に配置された、熱可塑性ポリイミドを含む接着層12とを有する。

[0086] なお、図1に示す複層ポリイミドフィルム10では、特定非熱可塑性ポリイミドフィルム11の片面のみに接着層12が設けられているが、特定非熱可塑性ポリイミドフィルム11の両面（両主面）に接着層12が設けられていてもよい。特定非熱可塑性ポリイミドフィルム11の両面に接着層12が設けられている場合、2層の接着層12は、同種のポリイミドを含んでいてもよく、互いに異なる種類のポリイミドを含んでいてもよい。また、2層の接着層12の厚みは、同一であっても異なってもよい。以下の説明において、「複層ポリイミドフィルム10」には、特定非熱可塑性ポリイミドフィルム11の片面のみに接着層12が設けられているフィルムと、特定非熱可塑性ポリイミドフィルム11の両面に接着層12が設けられているフィルムとが含まれる。

[0087] 複層ポリイミドフィルム10の厚み（各層の合計厚み）は、例えば6 μ m以上60 μ m以下である。複層ポリイミドフィルム10の厚みが薄いほど、得られるFPCの軽量化が容易となり、また得られるFPCの折り曲げ性が向上する。機械的強度を確保しつつFPCの軽量化を容易とし、かつFPCの折り曲げ性を向上させるためには、複層ポリイミドフィルム10の厚みは、7 μ m以上60 μ m以下であることが好ましく、10 μ m以上60 μ m以

下であることがより好ましい。複層ポリイミドフィルム10の厚みは、レーザホログラフを用いて測定することができる。

[0088] 金属箔との密着性を確保しつつFPCの薄型化を容易に実現するためには、接着層12の厚み（接着層12が2層設けられている場合は、それぞれの接着層12の厚み）は、 $1\mu\text{m}$ 以上 $15\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。また、複層ポリイミドフィルム10の線膨張係数の調整を容易に行うためには、特定非熱可塑性ポリイミドフィルム11と接着層12の厚み比率（特定非熱可塑性ポリイミドフィルム11の厚み／接着層12の厚み）は、 $55/45$ 以上 $95/5$ 以下であることが好ましい。接着層12が2層設けられている場合、上記接着層12の厚みは、接着層12の総厚みである。

[0089] 複層ポリイミドフィルム10の反りを抑制するためには、特定非熱可塑性ポリイミドフィルム11の両面に接着層12が設けられていることが好ましく、特定非熱可塑性ポリイミドフィルム11の両面に、同種のポリイミドを含む接着層12が設けられていることがより好ましい。特定非熱可塑性ポリイミドフィルム11の両面に接着層12が設けられている場合、複層ポリイミドフィルム10の反りを抑制するためには、2層の接着層12の厚みは、同一であることが好ましい。なお、2層の接着層12の厚みが互いに異なっても、より厚い接着層12の厚みを基準とした際、もう一方の接着層12の厚みが40%以上100%未満の範囲であれば、複層ポリイミドフィルム10の反りを抑制できる。

[0090] [接着層12]

接着層12に含まれる熱可塑性ポリイミドは、酸二無水物残基とジアミン残基とを有する。熱可塑性ポリイミド中の酸二無水物残基を形成するための酸二無水物（モノマー）としては、上述した非熱可塑性ポリイミド中の酸二無水物残基を形成するための酸二無水物（モノマー）と同じ化合物が挙げられる。熱可塑性ポリイミドが有する酸二無水物残基と、非熱可塑性ポリイミドが有する酸二無水物残基とは、同種であっても互いに異なる種類であってもよい。

[0091] 熱可塑性を確保するためには、熱可塑性ポリイミドが有するジアミン残基としては、屈曲構造を有するジアミン残基が好ましい。熱可塑性をより容易に確保するためには、屈曲構造を有するジアミン残基の含有率は、熱可塑性ポリイミドを構成する全ジアミン残基に対して、50モル%以上であることが好ましく、70モル%以上であることがより好ましく、80モル%以上であることが更に好ましく、100モル%でも構わない。屈曲構造を有するジアミン残基を形成するためのジアミン（モノマー）としては、4,4'-ビス（4-アミノフェノキシ）ビフェニル、4,4'-ビス（3-アミノフェノキシ）ビフェニル、1,3-ビス（3-アミノフェノキシ）ベンゼン、TPER、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン（以下、「BAPP」と記載することがある）等が挙げられる。熱可塑性をより容易に確保するためには、熱可塑性ポリイミドが有するジアミン残基としては、BAPP残基が好ましい。

[0092] 金属箔との密着性に優れる接着層12を得るためには、熱可塑性ポリイミドが、BPDA残基及びPMDA残基からなる群より選ばれる一種以上と、BAPP残基とを有することが好ましい。

[0093] 接着層12には、熱可塑性ポリイミド以外の成分（添加剤）が含まれていてもよい。添加剤としては、例えば、染料、界面活性剤、レベリング剤、可塑剤、シリコン、フィラー、増感剤等を用いることができる。接着層12中の熱可塑性ポリイミドの含有率は、接着層12の全量に対して、例えば70重量%以上であり、80重量%以上であることが好ましく、90重量%以上であることがより好ましく、100重量%であってもよい。

[0094]（接着層12の形成方法）

接着層12は、例えば、特定非熱可塑性ポリイミドフィルム11の少なくとも片面に、熱可塑性ポリイミドの前駆体であるポリアミド酸を含むポリアミド酸溶液（以下、「熱可塑性ポリアミド酸溶液」と記載することがある）を塗布した後、加熱（乾燥及びポリアミド酸のイミド化）を行うことにより、形成される。この方法により、特定非熱可塑性ポリイミドフィルム11と

、特定非熱可塑性ポリイミドフィルム11の少なくとも片面に配置された接着層12とを有する複層ポリイミドフィルム10が得られる。また、熱可塑性ポリアミド酸溶液の代わりに、熱可塑性ポリイミドを含む溶液（熱可塑性ポリイミド溶液）を用いて、特定非熱可塑性ポリイミドフィルム11の少なくとも片面に熱可塑性ポリイミド溶液からなる塗布膜を形成し、この塗布膜を乾燥して、接着層12を形成してもよい。

[0095] また、例えば、共押し出しダイを使用して、支持体上に、特定非熱可塑性ポリイミドフィルム11が有する非熱可塑性ポリイミドの前駆体であるポリアミド酸を含む層と、熱可塑性ポリイミドの前駆体であるポリアミド酸を含む層とを備える積層体を形成した後、得られた積層体を加熱して、特定非熱可塑性ポリイミドフィルム11と接着層12とを同時に形成してもよい。この方法では、支持体として金属箔を使用することにより、イミド化が完了すると同時に金属張積層板（複層ポリイミドフィルム10と金属箔との積層体）が得られる。

[0096] 3層のポリイミド層を含む複層ポリイミドフィルム10を製造する場合、上述した塗布工程及び加熱工程を複数回繰り返すか、共押し出しや連続塗布（連続キャスト）により複数の塗布膜を形成して一度に加熱する方法が好適に用いられる。複層ポリイミドフィルム10の最表面に、コロナ処理やプラズマ処理のような種々の表面処理を行うことも可能である。

[0097] <第4実施形態：金属張積層板>

次に、本発明の第4実施形態に係る金属張積層板（以下、「金属張積層板M1」と記載することがある）について説明する。金属張積層板M1は、特定非熱可塑性ポリイミドフィルムと、特定非熱可塑性ポリイミドフィルムの少なくとも片面（一方の主面）に配置された金属層とを有する。以下の説明において、第1実施形態及び第2実施形態と重複する内容については、その説明を省略する場合がある。

[0098] 金属張積層板M1は、例えば、特定非熱可塑性ポリイミドフィルムの片面又は両面に乾式めっき法により第1めっき層を形成した後、第1めっき層上

に湿式めっき法（無電解めっき法、電解めっき法等）により第2めっき層を形成することにより、得られる。乾式めっき法としては、PVD法（より具体的には、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等）、CVD法等が挙げられる。第1めっき層と第2めっき層とからなる金属層の厚み（合計厚み）は、例えば1 μ m以上50 μ m以下である。

[0099] また、金属張積層板M1を得る方法としては、上記方法以外に、例えば、非熱可塑性ポリイミド（詳しくは、特定非熱可塑性ポリイミドフィルムが有する非熱可塑性ポリイミド）の前駆体であるポリアミド酸を含む溶液を金属箔上に塗布した後、金属箔上に形成された塗布膜を加熱する方法（以下、「塗布法」と記載することがある）も挙げられる。上記塗布膜を加熱することにより、金属箔上において、溶媒の除去及びイミド化が行われ、特定非熱可塑性ポリイミドフィルムと、金属箔からなる金属層との積層体である、金属張積層板M1が得られる。

[0100] 塗布法において、金属箔上にポリアミド酸を含む溶液を塗布する塗布装置としては、特に限定されず、例えば、ダイコーター、コンマコーター（登録商標）、リバースコーター、ナイフコーター等が挙げられる。塗布膜を加熱するための加熱装置についても、特に限定されず、例えば、熱風循環オーブン、遠赤外線オーブン等を使用できる。

[0101] 塗布法において使用可能な金属箔は、特に限定されるものではない。塗布法において使用可能な金属箔としては、例えば、銅、ステンレス鋼、ニッケル、アルミニウム、及びこれら金属の合金等を材料とする金属箔が好適に用いられる。また、一般的な金属張積層板では、圧延銅箔、電解銅箔等の銅箔が多用されるが、第4実施形態においても、銅箔が好ましく用いられる。また、金属箔は、目的に応じて表面処理等を施して、表面粗さ等を調整したものを使用できる。更に、金属箔の表面には、防錆層、耐熱層、接着層等が形成されていてもよい。金属箔の厚みについては特に限定されるものではなく、その用途に応じて、十分な機能が発揮できる厚みであればよい。取り扱い性を確保しつつ、FPCの薄型化を容易に実現するためには、金属箔の厚み

は、 $5\ \mu\text{m}$ 以上 $50\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

[0102] <第5実施形態：金属張積層板>

次に、本発明の第5実施形態に係る金属張積層板（以下、「金属張積層板M2」と記載することがある）について説明する。金属張積層板M2は、第3実施形態に係る複層ポリイミドフィルムと、複層ポリイミドフィルムの少なくとも一方の接着層の主面に配置された金属層とを有する。以下の説明において、第1実施形態、第2実施形態及び第3実施形態と重複する内容については、その説明を省略する場合がある。

[0103] 図2は、金属張積層板M2の一例を示す断面図である。図2に示すように、金属張積層板20は、複層ポリイミドフィルム10と、複層ポリイミドフィルム10の接着層12の主面12aに配置された金属層13（金属箔）とを有する。

[0104] [金属張積層板20の製造方法]

複層ポリイミドフィルム10を用いて金属張積層板20を製造する際は、複層ポリイミドフィルム10の少なくとも片面（例えば図2の場合、接着層12の特定非熱可塑性ポリイミドフィルム11側とは反対側の主面12a）に、金属層13となる金属箔を貼り合わせる。これにより、図2に示す金属張積層板20が得られる。接着層12の主面12aに金属箔を貼り合わせる方法としては、特に制限されず、種々の公知の方法を採用できる。例えば、一対以上の金属ロールを有する熱ロールラミネート装置又はダブルベルトプレス（DBP）による連続処理方法を採用することができる。熱ロールラミネートを実施する手段の具体的な構成は特に限定されるものではないが、得られる金属張積層板20の外観を良好なものとするために、加圧面と金属箔との間に保護材料を配置することが好ましい。

[0105] 特定非熱可塑性ポリイミドフィルム11の両面に接着層12が設けられている場合は、複層ポリイミドフィルム10の両面（両主面）に金属箔を貼り合わせることにより、両面金属張積層板（図示せず）が得られる。

[0106] 金属層13となる金属箔は、特に限定されるものではなく、あらゆる金属

箔を用いることができる。例えば、銅、ステンレス鋼、ニッケル、アルミニウム、及びこれら金属の合金等を材料とする金属箔が好適に用いられる。また、一般的な金属張積層板では、圧延銅箔、電解銅箔等の銅箔が多用されるが、第5実施形態においても、銅箔が好ましく用いられる。また、金属箔は、目的に応じて表面処理等を施して、表面粗さ等を調整したものを使用できる。更に、金属箔の表面には、防錆層、耐熱層、接着層等が形成されていてもよい。金属箔の厚みについては特に限定されるものではなく、その用途に応じて、十分な機能が発揮できる厚みであればよい。複層ポリイミドフィルム10と貼り合わせる際のシワの発生を抑制しつつ、FPCの薄型化を容易に実現するためには、金属箔の厚みは、 $5\mu\text{m}$ 以上 $50\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

実施例

[0107] 以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

[0108] <物性の測定方法>

まず、ポリイミドフィルムのラメラ周期、比誘電率、誘電正接、及び線膨張係数の測定方法について説明する。

[0109] [ラメラ周期]

まず、ポリイミドフィルムを縦 1.5cm ×横 1.0cm にカットした測定用試料を、10枚準備した。次いで、10枚のポリイミドフィルムを、方向を揃えて重ね、試料ホルダーにセットした。次いで、試料ホルダーを、X線散乱測定装置（リガク社製「NANOPIX（登録商標）」）の試料台に差し込んだ後、X線が試料ホルダーの十字線の中央を通るように光学調整した。次いで、超小角X線散乱法（USAXS）により以下の条件で測定して、二次元SAXS像を得た。

[0110] (測定条件)

X線源：Cu ($\lambda = 1.5418\text{\AA}$)

検出器：リガク社製「HyPix（登録商標）-6000」

X線ビーム径：0.4 nm

標準試料：ベヘン酸銀

カメラ長：1349.20 mm

温度：室温（20℃）

照射時間：60分

測定範囲（ 2θ ）：0～3.5°（=0～2.5 nm⁻¹）

[0111] 次いで、リガク社製のソフトウェア「SmartLab Studio II（Powder XRD）」及び「2DP」を用いて、以下の方法でラメラ周期を算出した。まず、上記手順で得た二次元SAXS像及びそのブランクを、リガク社製のソフトウェア「2DP」にて円環平均し、それぞれ、一次元SAXSパターン及びブランクのSAXSパターンを得た。次いで、ブランクのSAXSパターンをバックグラウンドデータとして、上記一次元SAXSパターンのバックグラウンドを除去した。バックグラウンドを除去する際、両者のダイレクトビーム強度からX線散乱強度比を算出し、強度補正した。次いで、バックグラウンド除去後の一次元SAXSパターンについて、リガク社製のソフトウェア「SmartLab Studio II（Powder XRD）」を用いて、 $2\theta < 1^\circ$ に出現したピークを分離した。分離の際、初期構造のピークプロファイルフィッティングにより、波形の最適化処理を施した。

[0112] そして、 $2\theta < 1^\circ$ の分離ピークをラメラ周期由来ピークとして同定し、ラメラ周期由来ピークの散乱ベクトル q からラメラ周期 d を算出した。なお、散乱ベクトル q は式「 $q = (4\pi \sin \theta) / \lambda$ （ただし、 θ は散乱角であり、 λ は測定に用いたX線の波長である）」で算出され、ラメラ周期 d は、式「 $d = 2\pi / q$ 」で算出される。

[0113] [比誘電率及び誘電正接]

ポリイミドフィルムの比誘電率及び誘電正接は、ネットワークアナライザ（ヒューレット・パッカード社製「8719C」）及び空洞共振器摂動法誘電率測定装置（EMラボ社製「CP531」）により測定した。詳しくは、

まず、ポリイミドフィルムを2mm×100mmにカットして、比誘電率及び誘電正接の測定用試料を準備した。次いで、測定用試料を、温度23℃かつ相対湿度50%の雰囲気下で24時間放置した後、上記ネットワークアナライザ及び上記空洞共振器振動法誘電率測定装置を用いて、温度23℃、相対湿度50%、測定周波数10GHzの条件で比誘電率及び誘電正接を測定した。誘電正接が0.0030未満である場合、「誘電正接を低減できている」と評価した。一方、誘電正接が0.0030以上である場合、「誘電正接を低減できていない」と評価した。

[0114] [線膨張係数 (CTE)]

熱分析装置 (日立ハイテクサイエンス社製「TMA/SS6100」) を用いて、ポリイミドフィルム (試料) を、-10℃から300℃まで昇温速度10℃/分の条件で昇温させた後、-10℃まで降温速度40℃/分で降温させた。次いで、試料を、再度300℃まで昇温速度10℃/分の条件で昇温させて、2回目の昇温時の50℃から250℃における歪み量から線膨張係数を求めた。測定条件を以下に示す。

試料 (ポリイミドフィルム) のサイズ: 幅3mm、長さ10mm

荷重: 1g

測定雰囲気: 空気雰囲気

[0115] <ポリイミドフィルムの作製>

以下、実施例及び比較例のポリイミドフィルムの作製方法について説明する。なお、以下において、化合物及び試薬類を下記の略称で記載している。また、ポリイミドフィルムの作製に使用するポリアミド酸溶液の調製は、いずれも温度20℃の窒素雰囲気下で行った。

DMF: N, N-ジメチルホルムアミド

PDA: p-フェニレンジアミン

TPE-R: 1, 3-ビス (4-アミノフェノキシ) ベンゼン

ODA: 4, 4'-オキシジアニリン

BAPP: 2, 2-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] プロパ

ン

TPE-Q : 1, 4-ビス (4-アミノフェノキシ) ベンゼン

m-TB : 4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジメチルビフェニル

BPDA : 3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物

PMDA : ピロメリット酸二無水物

TMHQ : p-フェニレンビス (トリメリット酸モノエステル酸無水物)

BTDA : 3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物

ODPA : 4, 4'-オキシジフタル酸無水物

BISDA : 5, 5'-[1-メチル-1, 1-エタンジイルビス (1, 4-フェニレン) ビスオキシ] ビス (イソベンゾフラン-1, 3-ジオン)

AA : 無水酢酸

IQ : イソキノリン

[0116] [実施例 1]

容量 500 mL のガラス製フラスコに、164.2 g の DMF と、3.0 g の TPE-R と、6.4 g の PDA とを入れた後、フラスコ内容物を攪拌しながらフラスコに、12.2 g の BPDA と、7.9 g の ODPA とを入れた。次いで、フラスコ内容物を 30 分間攪拌した。次いで、フラスコ内容物を攪拌しながら、予め調製しておいた PMDA 溶液 (溶媒 : DMF、PMDA の溶解量 : 0.5 g、PMDA の濃度 : 7.9 重量%) を、フラスコ内容物の粘度が急激に上昇しないような添加速度で所定時間フラスコに添加し続けた。そして、フラスコ内容物の温度 23°C での粘度が 1500 ポイズに達した時点で PMDA 溶液の添加を止めて、更にフラスコ内容物を 1 時間攪拌して、ポリアミド酸溶液 P1 を得た。得られたポリアミド酸溶液 P1 は、固形分濃度が 15 重量%であった。また、得られたポリアミド酸溶液 P1 は、温度 23°C での粘度が 1500~2000 ポイズであった。

[0117] 次いで、55 g のポリアミド酸溶液 P1 (上記調製方法で得られたポリアミド酸溶液 P1) に、AA と IQ と DMF との混合物からなるイミド化促進剤 (重量比 : AA / IQ / DMF = 42 / 21 / 37) を 27.5 g 添加し

て、ドープ液を調製した。次いで、温度0℃以下の雰囲気下、ドープ液を攪拌しながら脱泡した後、コンマコーターを用いてドープ液をアルミ箔上に塗布し、塗布膜を形成した。次いで、塗布膜を、加熱温度110℃で180秒間加熱することにより、自己支持性のゲルフィルムを得た。得られたゲルフィルムを、アルミ箔から引き剥がして、金属製の固定枠に固定し、温度300℃に予熱された熱風循環オーブンに入れて、加熱温度300℃で56秒間加熱した。次いで、加熱後のフィルムを、温度380℃に予熱された遠赤外線（IR）オーブンに入れて、加熱温度380℃で49秒間加熱することにより、ゲルフィルム中のポリアミド酸をイミド化した後、金属製の固定枠から切り離して、実施例1のポリイミドフィルム（厚み：17μm）を得た。

[0118] なお、上記と同じ手順で得られたポリイミドフィルムを金属製の固定枠に固定し、IRオーブンを用いて加熱温度380℃で1分間加熱したところ、ポリイミドフィルムの形状（フィルム形状）が保持されていた。よって、実施例1のポリイミドフィルムに含まれるポリイミドは、非熱可塑性ポリイミドであった。つまり、実施例1のポリイミドフィルムは、非熱可塑性ポリイミドフィルムであった。以下で説明する実施例2～37及び比較例1～8のポリイミドフィルムについても、以下と同じ手順で得られたポリイミドフィルムを、それぞれ金属製の固定枠に固定し、IRオーブンを用いて加熱温度380℃で1分間加熱したところ、ポリイミドフィルムの形状（フィルム形状）が保持されていた。よって、実施例2～37及び比較例1～8のポリイミドフィルムに含まれるポリイミドは、いずれも非熱可塑性ポリイミドであった。つまり、実施例2～37及び比較例1～8のポリイミドフィルムは、いずれも非熱可塑性ポリイミドフィルムであった。

[0119] [実施例2]

容量500mLのガラス製フラスコに、164.1gのDMFと、2.5gのTPERと、6.7gのPDAとを入れた後、フラスコ内容物を攪拌しながらフラスコに、12.4gのBPDAと、8.0gのODPAとを入れた。次いで、フラスコ内容物を30分間攪拌した。次いで、フラスコ内容

物を攪拌しながら、予め調製しておいたPMDA溶液（溶媒：DMF、PMDAの溶解量：0.5g、PMDAの濃度：7.8重量%）を、フラスコ内容物の粘度が急激に上昇しないような添加速度で所定時間フラスコに添加し続けた。そして、フラスコ内容物の温度23℃での粘度が1500ポイズに達した時点でPMDA溶液の添加を止めて、更にフラスコ内容物を1時間攪拌して、ポリアミド酸溶液P2を得た。得られたポリアミド酸溶液P2は、固形分濃度が15重量%であった。また、得られたポリアミド酸溶液P2は、温度23℃での粘度が1500~2000ポイズであった。

[0120] 次いで、55gのポリアミド酸溶液P2（上記調製方法で得られたポリアミド酸溶液P2）に、AAとIQとDMFとの混合物からなるイミド化促進剤（重量比：AA/IQ/DMF=42/21/37）を27.5g添加して、ドーブ液を調製した。次いで、温度0℃以下の雰囲気下、ドーブ液を攪拌しながら脱泡した後、コンマコーターを用いてドーブ液をアルミ箔上に塗布し、塗布膜を形成した。次いで、塗布膜を、加熱温度110℃で180秒間加熱することにより、自己支持性のゲルフィルムを得た。得られたゲルフィルムを、アルミ箔から引き剥がして、金属製の固定枠に固定し、温度300℃に予熱された熱風循環オーブンに入れて、加熱温度300℃で56秒間加熱した。次いで、加熱後のフィルムを、温度380℃に予熱されたIRオーブンに入れて、加熱温度380℃で49秒間加熱することにより、ゲルフィルム中のポリアミド酸をイミド化した後、金属製の固定枠から切り離して、実施例2のポリイミドフィルム（厚み：17μm）を得た。

[0121] [実施例3]

容量500mLのガラス製フラスコに、164.1gのDMFと、2.5gのTPERと、6.7gのPDAとを入れた後、フラスコ内容物を攪拌しながらフラスコに、12.5gのBPDAと、7.4gのODPAと、0.5gのPMDAとを入れた。次いで、フラスコ内容物を30分間攪拌した。次いで、フラスコ内容物を攪拌しながら、予め調製しておいたPMDA溶液（溶媒：DMF、PMDAの溶解量：0.5g、PMDAの濃度：7.8

重量%)を、フラスコ内容物の粘度が急激に上昇しないような添加速度で所定時間フラスコに添加し続けた。そして、フラスコ内容物の温度23℃での粘度が1500ポイズに達した時点でPMDA溶液の添加を止めて、更にフラスコ内容物を1時間攪拌して、ポリアミド酸溶液P3を得た。得られたポリアミド酸溶液P3は、固形分濃度が15重量%であった。また、得られたポリアミド酸溶液P3は、温度23℃での粘度が1500~2000ポイズであった。

[0122] 次いで、55gのポリアミド酸溶液P3（上記調製方法で得られたポリアミド酸溶液P3）に、AAとIQとDMFとの混合物からなるイミド化促進剤（重量比：AA/IQ/DMF=42/21/37）を27.5g添加して、ドープ液を調製した。次いで、温度0℃以下の雰囲気下、ドープ液を攪拌しながら脱泡した後、コンマコーターを用いてドープ液をアルミ箔上に塗布し、塗布膜を形成した。次いで、塗布膜を、加熱温度110℃で180秒間加熱することにより、自己支持性のゲルフィルムを得た。得られたゲルフィルムを、アルミ箔から引き剥がして、金属製の固定枠に固定し、温度300℃に予熱された熱風循環オーブンに入れて、加熱温度300℃で56秒間加熱した。次いで、加熱後のフィルムを、温度380℃に予熱されたIRオーブンに入れて、加熱温度380℃で49秒間加熱することにより、ゲルフィルム中のポリアミド酸をイミド化した後、金属製の固定枠から切り離して、実施例3のポリイミドフィルム（厚み：17μm）を得た。

[0123] [実施例4]

容量500mLのガラス製フラスコに、164.1gのDMFと、2.5gのTPERと、6.7gのPDAとを入れた後、フラスコ内容物を攪拌しながらフラスコに、12.4gのBPDAと、7.4gのODPAと、0.7gのBTDAとを入れた。次いで、フラスコ内容物を30分間攪拌した。次いで、フラスコ内容物を攪拌しながら、予め調製しておいたPMDA溶液（溶媒：DMF、PMDAの溶解量：0.5g、PMDAの濃度：7.8重量%）を、フラスコ内容物の粘度が急激に上昇しないような添加速度で所

定時間フラスコに添加し続けた。そして、フラスコ内容物の温度23℃での粘度が1500ポイズに達した時点でPMDA溶液の添加を止めて、更にフラスコ内容物を1時間攪拌して、ポリアミド酸溶液P4を得た。得られたポリアミド酸溶液P4は、固形分濃度が15重量%であった。また、得られたポリアミド酸溶液P4は、温度23℃での粘度が1500~2000ポイズであった。

[0124] 次いで、55gのポリアミド酸溶液P4（上記調製方法で得られたポリアミド酸溶液P4）に、AAとIQとDMFとの混合物からなるイミド化促進剤（重量比：AA/IQ/DMF=42/21/37）を27.5g添加して、ドープ液を調製した。次いで、温度0℃以下の雰囲気下、ドープ液を攪拌しながら脱泡した後、コンマコーターを用いてドープ液をアルミ箔上に塗布し、塗布膜を形成した。次いで、塗布膜を、加熱温度110℃で180秒間加熱することにより、自己支持性のゲルフィルムを得た。得られたゲルフィルムを、アルミ箔から引き剥がして、金属製の固定枠に固定し、温度300℃に予熱された熱風循環オーブンに入れて、加熱温度300℃で56秒間加熱した。次いで、加熱後のフィルムを、温度380℃に予熱されたIRオーブンに入れて、加熱温度380℃で49秒間加熱することにより、ゲルフィルム中のポリアミド酸をイミド化した後、金属製の固定枠から切り離して、実施例4のポリイミドフィルム（厚み：17μm）を得た。

[0125] [実施例5]

（1stシーケンス重合工程）

容量500mLのガラス製フラスコに、164.0gのDMFと、6.9gのPDAとを入れた後、フラスコ内容物を攪拌しながらフラスコに、12.5gのBPDAと、5.5gのODPAとを入れた。次いで、フラスコ内容物を30分間攪拌した。

[0126] （2ndシーケンス重合工程）

次いで、フラスコ内容物を攪拌しながらフラスコに、2.1gのTPERを徐々に添加した。TPERが溶解したことを目視で確認後、フラスコ

内容物を攪拌しながらフラスコに、2.6gのODPAを添加し、フラスコ内容物を30分間攪拌した。次いで、予め調製しておいたPMDA溶液（溶媒：DMF、PMDAの溶解量：0.5g、PMDAの濃度：7.7重量%）を、フラスコ内容物の粘度が急激に上昇しないような添加速度で所定時間フラスコに添加し続けた。そして、フラスコ内容物の温度23℃での粘度が1500ポイズに達した時点でPMDA溶液の添加を止めて、更にフラスコ内容物を1時間攪拌して、ポリアミド酸溶液P5を得た。得られたポリアミド酸溶液P5は、固形分濃度が15重量%であった。また、得られたポリアミド酸溶液P5は、温度23℃での粘度が1500～2000ポイズであった。

[0127]（製膜工程）

次いで、55gのポリアミド酸溶液P5（上記調製方法で得られたポリアミド酸溶液P5）に、AAとIQとDMFとの混合物からなるイミド化促進剤（重量比：AA/IQ/DMF=42/21/37）を27.5g添加して、ドープ液を調製した。次いで、温度0℃以下の雰囲気下、ドープ液を攪拌しながら脱泡した後、コンマコーターを用いてドープ液をアルミ箔上に塗布し、塗布膜を形成した。次いで、塗布膜を、加熱温度110℃で180秒間加熱することにより、自己支持性のゲルフィルムを得た。得られたゲルフィルムを、アルミ箔から引き剥がして、金属製の固定枠に固定し、温度350℃に予熱された熱風循環オーブンに入れて、加熱温度350℃で19秒間加熱し、引き続き、加熱温度380℃で16秒間加熱し、更に加熱温度400℃で49秒間加熱することにより、ゲルフィルム中のポリアミド酸をイミド化した後、金属製の固定枠から切り離して、実施例5のポリイミドフィルム（厚み：17μm）を得た。

[0128] [実施例6、実施例8～37、比較例1～3、比較例5及び比較例6]

1stシーケンス重合工程で使用したモノマーの種類及びその比率（仕込み比率）、2ndシーケンス重合工程で使用したモノマーの種類及びその比率（仕込み比率）、製膜工程における加熱条件、並びにイミド化促進剤の重

量比を、後述する表1～表10のとおりとしたこと以外は、実施例5と同じ方法により、実施例6、実施例8～37、比較例1～3、比較例5及び比較例6のポリイミドフィルム（厚み：いずれも17 μ m）をそれぞれ得た。なお、実施例6、実施例8～37、比較例1～3、比較例5及び比較例6のいずれについても、酸二無水物及びジアミンの合計物質量は実施例5と同じであった。

[0129] [実施例7]

（1stシーケンス重合工程）

容量500mLのガラス製フラスコに、161.4gのDMFと、7.4gのPDAとを入れた後、フラスコ内容物を攪拌しながらフラスコに、12.7gのBPDAと、6.7gのODPAとを入れた。次いで、フラスコ内容物を30分間攪拌した。

[0130] （2ndシーケンス重合工程）

次いで、フラスコ内容物を攪拌しながらフラスコに、1.0gのTPERを徐々に添加した。TPERが溶解したことを目視で確認後、フラスコ内容物を攪拌しながらフラスコに、1.5gのODPAを添加し、フラスコ内容物を30分間攪拌した。次いで、予め調製しておいたODPA溶液（溶媒：DMF、ODPAの溶解量：0.7g、ODPAの濃度：7.5重量%）を、フラスコ内容物の粘度が急激に上昇しないような添加速度で所定時間フラスコに添加し続けた。そして、フラスコ内容物の温度23 $^{\circ}$ Cでの粘度が1500ポイズに達した時点でODPA溶液の添加を止めて、更にフラスコ内容物を1時間攪拌して、ポリアミド酸溶液P7を得た。得られたポリアミド酸溶液P7は、固形分濃度が15重量%であった。また、得られたポリアミド酸溶液P7は、温度23 $^{\circ}$ Cでの粘度が1500～2000ポイズであった。

[0131] （製膜工程）

次いで、55gのポリアミド酸溶液P7（上記調製方法で得られたポリアミド酸溶液P7）に、AAとIQとDMFとの混合物からなるイミド化促進

剤（重量比：AA/IQ/DMF=44/22/34）を27.5g添加して、ドープ液を調製した。次いで、温度0℃以下の雰囲気下、ドープ液を攪拌しながら脱泡した後、コンマコーターを用いてドープ液をアルミ箔上に塗布し、塗布膜を形成した。次いで、塗布膜を、加熱温度110℃で180秒間加熱することにより、自己支持性のゲルフィルムを得た。得られたゲルフィルムを、アルミ箔から引き剥がして、金属製の固定枠に固定し、温度350℃に予熱された熱風循環オーブンに入れて、加熱温度350℃で19秒間加熱し、引き続き、加熱温度380℃で16秒間加熱し、更に加熱温度400℃で49秒間加熱することにより、ゲルフィルム中のポリアミド酸をイミド化した後、金属製の固定枠から切り離して、実施例7のポリイミドフィルム（厚み：17μm）を得た。

[0132] [比較例4、比較例7及び比較例8]

1stシーケンス重合工程で使用したモノマーの種類及びその比率（仕込み比率）、2ndシーケンス重合工程で使用したモノマーの種類及びその比率（仕込み比率）、製膜工程における加熱条件、並びにイミド化促進剤の重量比を、後述する表5及び表10のとおりとしたこと以外は、実施例7と同じ方法により、比較例4、比較例7及び比較例8のポリイミドフィルム（厚み：いずれも17μm）をそれぞれ得た。なお、比較例4、比較例7及び比較例8のいずれについても、酸二無水物及びジアミンの合計物質量は実施例7と同じであった。

[0133] <結果>

実施例1～37及び比較例1～8について、1stシーケンス重合工程で使用したモノマーの種類及びその比率（仕込み比率）、2ndシーケンス重合工程で使用したモノマーの種類及びその比率（仕込み比率）、並びに剛直/屈曲比を、表1～表5に示す。また、実施例1～37及び比較例1～8について、イミド化促進剤の重量比、製膜工程における加熱条件、比誘電率、誘電正接、ラメラ周期、及びCTEを、表6～表10に示す。

[0134] なお、表1～表5において、「1st」及び「2nd」は、それぞれ、「

「1stシーケンス重合工程」及び「2ndシーケンス重合工程」を意味する。実施例1～4については、ランダム重合であるため、「1st」の欄に使用したモノマーの種類及びその比率（仕込み比率）を記載した。

[0135] また、表1～表5において、「ジアミン」の欄の数値は、使用したジアミンの全量（シーケンス重合の場合は、1stシーケンス重合工程で使用したジアミンの全量と2ndシーケンス重合工程で使用したジアミンの全量との合計量）に対する各ジアミンの含有率（単位：モル%）である。表1～表5において、「酸二無水物」の欄の数値は、使用した酸二無水物の全量（シーケンス重合の場合は、1stシーケンス重合工程で使用した酸二無水物の全量と2ndシーケンス重合工程で使用した酸二無水物の全量との合計量）に対する各酸二無水物の含有率（単位：モル%）である。表1～表5の「ジアミン」の欄及び「酸二無水物」の欄において、「－」は、当該成分（PDA、TPE-R、m-TB、ODA、TPE-Q、BAPP、BPDA、PMDA、TMHQ、BTDA、ODPA及びBISDAのいずれか）を使用しなかったことを意味する。実施例1～37及び比較例1～8のいずれについても、得られたポリイミドフィルムに含まれるポリイミド中の各残基のモル分率は、使用した各モノマー（ジアミン及びテトラカルボン酸二無水物）のモル分率と一致していた。また、実施例1～37及び比較例1～8のいずれについても、得られたポリイミドフィルムに含まれるポリイミドを構成するテトラカルボン酸二無水物残基の総物質質量を、上記ポリイミドを構成するジアミン残基の総物質質量で除した物質質量比が、0.99以上1.01以下であった。

[0136] また、表6～表10において、「－」は、測定しなかったことを意味する。

[0137]

[表1]

| | シアミン[モル%] | | | | | | | | 酸二無水物[モル%] | | | | | | | 剛直/ 屈曲比 |
|-------|-----------|-------|------|-----|-------|------|------|------|------------|------|------|-------|------|--|--|------------|
| | PDA | TPE-R | m-TB | ODA | TPE-Q | BAPP | BPDA | PMDA | TMHQ | BTDA | ODPA | BISDA | | | | |
| 実施例 1 | 1st | 15 | - | - | - | - | 60 | 3 | - | - | 37 | - | 2.79 | | | |
| | 2nd | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | | | | |
| 実施例 2 | 1st | 12 | - | - | - | - | 60 | 3 | - | - | 37 | - | 3.02 | | | |
| | 2nd | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | | | | |
| 実施例 3 | 1st | 12 | - | - | - | - | 60 | 6 | - | - | 34 | - | 3.22 | | | |
| | 2nd | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | | | | |
| 実施例 4 | 1st | 12 | - | - | - | - | 60 | 3 | - | 3 | 34 | - | 3.22 | | | |
| | 2nd | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | | | | |
| 実施例 5 | 1st | 90 | - | - | - | - | 60 | - | - | - | 25 | - | 3.19 | | | |
| | 2nd | - | 10 | - | - | - | - | 3 | - | - | 12 | - | | | | |
| 実施例 6 | 1st | 90 | - | - | - | - | 48 | - | - | - | 37 | - | 3.19 | | | |
| | 2nd | - | 10 | - | - | - | 12 | 3 | - | - | - | - | | | | |
| 実施例 7 | 1st | 95 | - | - | - | - | 60 | - | - | - | 30 | - | 3.44 | | | |
| | 2nd | - | 5 | - | - | - | - | - | - | - | 10 | - | | | | |
| 実施例 8 | 1st | 63 | - | - | - | - | 42 | - | - | - | 18 | - | 2.03 | | | |
| | 2nd | 27 | 10 | - | - | - | - | 3 | - | - | 37 | - | | | | |
| 実施例 9 | 1st | 63 | - | - | - | - | 42 | - | - | - | 18 | - | 1.81 | | | |
| | 2nd | 22 | 15 | - | - | - | - | 3 | - | - | 37 | - | | | | |

[表2]

| | ジアミン[モル%] | | | | | | | | | | 酸二無水物[モル%] | | | | | | | 剛直/ 屈曲比 |
|--------|-----------|-------|------|-----|-------|------|------|------|------|------|------------|-------|------|--|--|--|--|------------|
| | PDA | TPE-R | m-TB | ODA | TPE-Q | BAPP | BPDA | PMDA | TMHQ | BTDA | ODPA | BISDA | | | | | | |
| 実施例 10 | 1st | — | — | — | — | — | 39 | 3 | — | — | 18 | — | 1.98 | | | | | |
| | 2nd | 10 | — | — | — | — | — | 3 | — | — | 37 | — | | | | | | |
| 実施例 11 | 1st | — | — | — | — | — | 37 | 5 | — | — | 18 | — | 1.95 | | | | | |
| | 2nd | 10 | — | — | — | — | — | 3 | — | — | 37 | — | | | | | | |
| 実施例 12 | 1st | — | — | — | — | — | 35 | 7 | — | — | 18 | — | 1.92 | | | | | |
| | 2nd | 10 | — | — | — | — | — | 3 | — | — | 37 | — | | | | | | |
| 実施例 13 | 1st | — | — | — | — | — | 37 | 5 | — | — | 18 | — | 1.74 | | | | | |
| | 2nd | 15 | — | — | — | — | — | 3 | — | — | 37 | — | | | | | | |
| 実施例 14 | 1st | — | — | — | — | — | 42 | — | — | — | 18 | — | 1.94 | | | | | |
| | 2nd | 12 | — | — | — | — | — | 3 | — | — | 37 | — | | | | | | |
| 実施例 15 | 1st | — | — | — | — | — | 37 | 5 | — | — | 18 | — | 1.87 | | | | | |
| | 2nd | 12 | — | — | — | — | — | 3 | — | — | 37 | — | | | | | | |
| 実施例 16 | 1st | — | — | — | — | — | 37 | — | 5 | — | 18 | — | 1.95 | | | | | |
| | 2nd | 10 | — | — | — | — | — | 3 | — | — | 37 | — | | | | | | |
| 実施例 17 | 1st | — | — | — | — | — | 37 | — | 5 | — | 18 | — | 1.87 | | | | | |
| | 2nd | 12 | — | — | — | — | — | 3 | — | — | 37 | — | | | | | | |
| 実施例 18 | 1st | — | — | — | — | — | 37 | — | 5 | — | 18 | — | 1.74 | | | | | |
| | 2nd | 15 | — | — | — | — | — | 3 | — | — | 37 | — | | | | | | |

[表3]

| | ジアミン[モル%] | | | | | | | | 酸二無水物[モル%] | | | | | | | | 剛直/ 屈曲比 |
|--------|-----------|-------|------|-----|-------|------|------|------|------------|------|------|-------|------|--|--|--|------------|
| | PDA | TPE-R | m-TB | ODA | TPE-Q | BAPP | BPDA | PMDA | TMHQ | BTDA | ODPA | BISDA | | | | | |
| 実施例 19 | 1st | — | — | — | — | — | 35 | — | 7 | — | 18 | — | 1.92 | | | | |
| | 2nd | 27 | 10 | — | — | — | — | 3 | — | — | 37 | — | | | | | |
| 実施例 20 | 1st | 63 | — | — | — | — | 37 | 5 | — | — | 18 | — | 1.98 | | | | |
| | 2nd | 25 | 12 | — | — | — | — | 7 | — | — | 33 | — | | | | | |
| 実施例 21 | 1st | 63 | — | — | — | — | 37 | 5 | — | — | 18 | — | 2.08 | | | | |
| | 2nd | 25 | 12 | — | — | — | — | 10 | — | — | 30 | — | | | | | |
| 実施例 22 | 1st | 66 | — | — | — | — | 44 | — | — | — | 19 | — | 2.03 | | | | |
| | 2nd | 22 | 12 | — | — | — | — | 3 | — | — | 34 | — | | | | | |
| 実施例 23 | 1st | 60 | — | — | — | — | 40 | — | — | — | 17 | — | 1.86 | | | | |
| | 2nd | 28 | 12 | — | — | — | — | 3 | — | — | 40 | — | | | | | |
| 実施例 24 | 1st | 66 | — | — | — | — | 39 | 5 | — | — | 19 | — | 1.95 | | | | |
| | 2nd | 22 | 12 | — | — | — | — | 3 | — | — | 34 | — | | | | | |
| 実施例 25 | 1st | 60 | — | — | — | — | 35 | 5 | — | — | 17 | — | 1.78 | | | | |
| | 2nd | 28 | 12 | — | — | — | — | 3 | — | — | 40 | — | | | | | |
| 実施例 26 | 1st | 66 | — | — | — | — | 39 | — | 5 | — | 19 | — | 1.95 | | | | |
| | 2nd | 22 | 12 | — | — | — | — | 3 | — | — | 34 | — | | | | | |
| 実施例 27 | 1st | 63 | — | — | — | — | 42 | — | — | — | 18 | — | 2.13 | | | | |
| | 2nd | 25 | 12 | — | — | — | 4 | 3 | — | — | 33 | — | | | | | |

[表4]

| | ジアミン[モル%] | | | | | | | | 酸二無水物[モル%] | | | | | | | | 剛直/ 屈曲比 |
|--------|-----------|-------|------|-----|-------|------|------|------|------------|------|------|-------|---|------|--|--|------------|
| | PDA | TPE-R | m-TB | ODA | TPE-Q | BAPP | BPDA | PMDA | TMHQ | BTDA | ODPA | BISDA | | | | | |
| 実施例 28 | 1st | — | — | — | — | — | 39 | — | — | — | 21 | — | — | 1.81 | | | |
| | 2nd | 25 | 12 | — | — | — | — | 3 | — | — | 37 | — | — | | | | |
| 実施例 29 | 1st | 63 | — | — | — | — | 45 | — | — | — | 15 | — | — | 2.08 | | | |
| | 2nd | 25 | 12 | — | — | — | — | 3 | — | — | 37 | — | — | | | | |
| 実施例 30 | 1st | 63 | — | — | — | — | 48 | — | — | — | 12 | — | — | 2.23 | | | |
| | 2nd | 25 | 12 | — | — | — | — | 3 | — | — | 37 | — | — | | | | |
| 実施例 31 | 1st | 63 | — | — | — | — | 40 | 5 | — | — | 15 | — | — | 2.00 | | | |
| | 2nd | 25 | 12 | — | — | — | — | 3 | — | — | 37 | — | — | | | | |
| 実施例 32 | 1st | 63 | — | — | — | — | 43 | 5 | — | — | 12 | — | — | 2.15 | | | |
| | 2nd | 25 | 12 | — | — | — | — | 3 | — | — | 37 | — | — | | | | |
| 実施例 33 | 1st | 62 | 4 | — | — | — | 39 | 5 | — | — | 19 | — | — | 1.78 | | | |
| | 2nd | 22 | 12 | — | — | — | — | 3 | — | — | 34 | — | — | | | | |
| 実施例 34 | 1st | 62 | 4 | — | — | — | 39 | 5 | — | — | 19 | — | — | 1.87 | | | |
| | 2nd | 24 | 10 | — | — | — | — | 3 | — | — | 34 | — | — | | | | |
| 実施例 35 | 1st | 62 | 4 | — | — | — | 39 | 5 | — | — | 19 | — | — | 1.95 | | | |
| | 2nd | 26 | 8 | — | — | — | — | 3 | — | — | 34 | — | — | | | | |
| 実施例 36 | 1st | 62 | 4 | — | — | — | 42 | 5 | — | — | 16 | — | — | 1.91 | | | |
| | 2nd | 22 | 12 | — | — | — | — | 3 | — | — | 34 | — | — | | | | |

[表5]

| | ジアミン[モル%] | | | | | | | | | | 酸二無水物[モル%] | | | | | | | 剛直/ 屈曲比 |
|--------|-----------|-------|------|-----|-------|------|------|------|------|------|------------|-------|------|--|--|--|--|------------|
| | PDA | TPE-R | m-TB | ODA | TPE-Q | BAPP | BPDA | PMDA | TMHQ | BTDA | ODPA | BISDA | | | | | | |
| 実施例 37 | 1st | 62 | 4 | — | — | — | 36 | 5 | — | — | 22 | — | 1.67 | | | | | |
| | 2nd | 22 | 12 | — | — | — | — | 3 | — | 34 | — | | | | | | | |
| 比較例 1 | 1st | — | — | — | 20 | 30 | — | 25 | — | 20 | — | — | — | | | | | |
| | 2nd | 50 | — | — | — | — | — | 55 | — | — | — | — | | | | | | |
| 比較例 2 | 1st | 88 | — | — | — | — | 53 | 7 | — | — | 25 | — | 3.81 | | | | | |
| | 2nd | — | 12 | — | — | — | — | 3 | — | — | — | 12 | | | | | | |
| 比較例 3 | 1st | 88 | — | — | — | — | 53 | 7 | — | — | 25 | — | 5.64 | | | | | |
| | 2nd | — | — | — | — | 12 | — | 3 | — | — | — | 12 | | | | | | |
| 比較例 4 | 1st | 95 | — | — | — | — | 60 | — | — | — | 30 | — | 3.88 | | | | | |
| | 2nd | — | — | — | — | — | — | — | — | 10 | — | — | | | | | | |
| 比較例 5 | 1st | 90 | — | — | — | — | 60 | — | — | — | 25 | — | 4.66 | | | | | |
| | 2nd | — | 10 | — | — | — | 13 | 2 | — | — | — | — | | | | | | |
| 比較例 6 | 1st | 90 | — | — | — | — | 60 | — | — | — | 25 | — | 6.48 | | | | | |
| | 2nd | — | — | 10 | — | — | 12 | 3 | — | — | — | — | | | | | | |
| 比較例 7 | 1st | 90 | — | — | — | — | 85 | — | — | — | — | — | 7.00 | | | | | |
| | 2nd | — | 10 | — | — | — | — | — | — | 15 | — | — | | | | | | |
| 比較例 8 | 1st | 90 | — | — | — | — | 85 | — | — | — | — | — | 7.00 | | | | | |
| | 2nd | — | 10 | — | — | — | — | — | — | 15 | — | — | | | | | | |

[表6]

| | イミド化促進剤の重量比 AA/IQ/DMF | 製膜工程における加熱条件 | 比誘電率 | 誘電正接 | ラメラ周期 [nm] | CTE [ppm/K] |
|-------|--------------------------|--|------|---------|---------------|----------------|
| 実施例 1 | 42/21/37 | 110°C × 180 秒、300°C × 56 秒、 IR オープン 380°C × 49 秒 | 3.46 | 0.00265 | 26.2 | 12.4 |
| 実施例 2 | 42/21/37 | 110°C × 180 秒、300°C × 56 秒、 IR オープン 380°C × 49 秒 | 3.43 | 0.00267 | 32.2 | 14.0 |
| 実施例 3 | 42/21/37 | 110°C × 180 秒、300°C × 56 秒、 IR オープン 380°C × 49 秒 | 3.55 | 0.00262 | 30.6 | 10.7 |
| 実施例 4 | 42/21/37 | 110°C × 180 秒、300°C × 56 秒、 IR オープン 380°C × 49 秒 | 3.54 | 0.00266 | 26.7 | 10.8 |
| 実施例 5 | 42/21/37 | 110°C × 180 秒、350°C × 19 秒、 380°C × 16 秒、400°C × 49 秒 | 3.52 | 0.00284 | 26.9 | 7.5 |
| 実施例 6 | 29/9/62 | 110°C × 133 秒、250°C × 15 秒、 400°C × 79 秒 | 3.47 | 0.00288 | 23.7 | 7.2 |
| 実施例 7 | 44/22/34 | 110°C × 180 秒、350°C × 19 秒、 380°C × 16 秒、400°C × 49 秒 | 3.48 | 0.00282 | 28.2 | 7.9 |
| 実施例 8 | 14/7/79 | 110°C × 160 秒、300°C × 56 秒、 IR オープン 380°C × 49 秒 | 3.49 | 0.00266 | 30.3 | 9.0 |
| 実施例 9 | 14/7/79 | 110°C × 160 秒、300°C × 56 秒、 IR オープン 380°C × 49 秒 | 3.51 | 0.00272 | 31.0 | 11.0 |

[0143]

[表7]

| | イミド化促進剤の重量比 AA/IQ/DMF | 製膜工程における加熱条件 | 比誘電率 | 誘電正接 | ラメラ周期 [nm] | CTE [ppm/K] |
|--------|--------------------------|---|------|---------|---------------|----------------|
| 実施例 10 | 14/7/79 | 110°C × 160 秒、300°C × 56 秒、 IR オフ 380°C × 49 秒 | 3.46 | 0.00256 | 34.9 | 10.8 |
| 実施例 11 | 14/7/79 | 110°C × 160 秒、300°C × 56 秒、 IR オフ 380°C × 49 秒 | 3.53 | 0.00258 | 33.2 | 11.4 |
| 実施例 12 | 14/7/79 | 110°C × 160 秒、300°C × 56 秒、 IR オフ 380°C × 49 秒 | 3.48 | 0.00261 | 36.0 | — |
| 実施例 13 | 14/7/79 | 110°C × 160 秒、300°C × 56 秒、 IR オフ 380°C × 49 秒 | 3.44 | 0.00255 | 35.9 | 14.8 |
| 実施例 14 | 14/7/79 | 110°C × 160 秒、300°C × 56 秒、 IR オフ 380°C × 49 秒 | 3.48 | 0.00269 | 30.1 | 10.5 |
| 実施例 15 | 14/7/79 | 110°C × 160 秒、300°C × 56 秒、 IR オフ 380°C × 49 秒 | 3.49 | 0.00252 | 34.6 | 11.0 |
| 実施例 16 | 14/7/79 | 110°C × 160 秒、300°C × 56 秒、 IR オフ 380°C × 49 秒 | 3.39 | 0.00258 | 36.9 | — |
| 実施例 17 | 14/7/79 | 110°C × 160 秒、300°C × 56 秒、 IR オフ 380°C × 49 秒 | 3.47 | 0.00253 | 37.2 | 8.7 |
| 実施例 18 | 14/7/79 | 110°C × 160 秒、300°C × 56 秒、 IR オフ 380°C × 49 秒 | 3.43 | 0.00260 | 40.3 | — |

[表8]

| | イミド化促進剤の重量比 AA/IG/DMF | 製膜工程における加熱条件 | 比誘電率 | 誘電正接 | ラメラ周期 [nm] | CTE [ppm/K] |
|--------|--------------------------|---|------|---------|---------------|----------------|
| 実施例 19 | 14/7/79 | 110°C × 160 秒、300°C × 56 秒、 IR オープン 380°C × 49 秒 | 3.43 | 0.00250 | 36.9 | — |
| 実施例 20 | 14/7/79 | 110°C × 160 秒、300°C × 56 秒、 IR オープン 380°C × 49 秒 | 3.46 | 0.00271 | 38.4 | 13.6 |
| 実施例 21 | 14/7/79 | 110°C × 160 秒、300°C × 56 秒、 IR オープン 380°C × 49 秒 | 3.47 | 0.00291 | 37.1 | — |
| 実施例 22 | 14/7/79 | 110°C × 160 秒、300°C × 56 秒、 IR オープン 380°C × 49 秒 | 3.45 | 0.00265 | 30.9 | — |
| 実施例 23 | 14/7/79 | 110°C × 160 秒、300°C × 56 秒、 IR オープン 380°C × 49 秒 | 3.48 | 0.00261 | 29.9 | — |
| 実施例 24 | 14/7/79 | 110°C × 160 秒、300°C × 56 秒、 IR オープン 380°C × 49 秒 | 3.47 | 0.00247 | 37.1 | 10.4 |
| 実施例 25 | 14/7/79 | 110°C × 160 秒、300°C × 56 秒、 IR オープン 380°C × 49 秒 | 3.43 | 0.00261 | 33.5 | — |
| 実施例 26 | 14/7/79 | 110°C × 160 秒、300°C × 56 秒、 IR オープン 380°C × 49 秒 | 3.46 | 0.00247 | 33.3 | — |
| 実施例 27 | 14/7/79 | 110°C × 160 秒、300°C × 56 秒、 IR オープン 380°C × 49 秒 | 3.42 | 0.00256 | 30.6 | — |

[0145]

[表9]

| | イミド化促進剤の重量比 AA/IQ/DMF | 製膜工程における加熱条件 | 比誘電率 | 誘電正接 | ラメラ周期 [nm] | CTE [ppm/K] |
|--------|--------------------------|---|------|---------|---------------|----------------|
| 実施例 28 | 14/7/79 | 110°C × 160 秒、300°C × 56 秒、 IR オープン 380°C × 49 秒 | 3.45 | 0.00265 | 25.3 | — |
| 実施例 29 | 14/7/79 | 110°C × 160 秒、300°C × 56 秒、 IR オープン 380°C × 49 秒 | 3.50 | 0.00272 | 24.1 | — |
| 実施例 30 | 14/7/79 | 110°C × 160 秒、300°C × 56 秒、 IR オープン 380°C × 49 秒 | 3.47 | 0.00245 | 27.1 | — |
| 実施例 31 | 14/7/79 | 110°C × 160 秒、300°C × 56 秒、 IR オープン 380°C × 49 秒 | 3.43 | 0.00260 | 37.1 | — |
| 実施例 32 | 14/7/79 | 110°C × 160 秒、300°C × 56 秒、 IR オープン 380°C × 49 秒 | 3.45 | 0.00264 | 38.7 | — |
| 実施例 33 | 14/7/79 | 110°C × 160 秒、300°C × 56 秒、 IR オープン 380°C × 49 秒 | 3.56 | 0.00206 | 50.2 | 15.6 |
| 実施例 34 | 14/7/79 | 110°C × 160 秒、300°C × 56 秒、 IR オープン 380°C × 49 秒 | 3.36 | 0.00216 | 46.3 | 11.4 |
| 実施例 35 | 14/7/79 | 110°C × 160 秒、300°C × 56 秒、 IR オープン 380°C × 49 秒 | 3.35 | 0.00220 | 42.8 | 13.1 |
| 実施例 36 | 14/7/79 | 110°C × 160 秒、300°C × 56 秒、 IR オープン 380°C × 49 秒 | 3.39 | 0.00228 | 40.6 | — |

[0146]

[表10]

| | イミド化促進剤の重量比 AA/IQ/DMF | 製膜工程における加熱条件 | 比誘電率 | 誘電正接 | ラメラ周期 [nm] | CTE [ppm/K] |
|--------|--------------------------|--|------|---------|---------------|----------------|
| 実施例 37 | 14/7/79 | 110°C × 160 秒、300°C × 56 秒、 IR オープン 380°C × 49 秒 | 3.43 | 0.00233 | 32.7 | 17.4 |
| 比較例 1 | 37/11/52 | 110°C × 133 秒、250°C × 15 秒、 400°C × 79 秒 | 3.30 | 0.01100 | 10.2 | 11.0 |
| 比較例 2 | 30/21/49 | 110°C × 180 秒、300°C × 56 秒、 IR オープン 380°C × 49 秒 | 3.43 | 0.00303 | — | — |
| 比較例 3 | 32/22/46 | 110°C × 180 秒、300°C × 56 秒、 IR オープン 380°C × 49 秒 | 3.45 | 0.00331 | — | — |
| 比較例 4 | 44/22/34 | 110°C × 180 秒、350°C × 19 秒、 380°C × 16 秒、350°C × 49 秒 | 3.57 | 0.00386 | — | 12.3 |
| 比較例 5 | 29/9/62 | 110°C × 133 秒、250°C × 15 秒、 400°C × 79 秒 | 3.51 | 0.00301 | — | 7.0 |
| 比較例 6 | 29/9/62 | 110°C × 133 秒、250°C × 15 秒、 400°C × 79 秒 | 3.31 | 0.00328 | — | 6.7 |
| 比較例 7 | 29/4/67 | 110°C × 133 秒、250°C × 15 秒、 350°C × 79 秒 | 3.02 | 0.00473 | — | 7.6 |
| 比較例 8 | 29/4/67 | 110°C × 133 秒、250°C × 15 秒、 400°C × 79 秒 | 3.32 | 0.00406 | — | 7.1 |

[0147] 実施例 1 ~ 37 のポリイミドフィルムに含まれる非熱可塑性ポリイミドは、BPDA 残基と ODPA 残基と PDA 残基と TPE-R 残基とを有してい

た。実施例 1～37 では、非熱可塑性ポリイミドを構成する全テトラカルボン酸二無水物残基に対する、BPDA 残基とODPA 残基との合計含有率が、80 モル%以上であった。実施例 1～37 では、非熱可塑性ポリイミドを構成する全ジアミン残基に対する、PDA 残基とTPER 残基との合計含有率が、80 モル%以上であった。実施例 1～37 では、剛直/屈曲比が3.50 以下であった。実施例 1～37 では、ラメラ周期が15 nm 以上であった。

[0148] 実施例 1～37 では、誘電正接が0.0030 未満であった。よって、実施例 1～37 のポリイミドフィルムは、誘電正接を低減できていた。

[0149] 比較例 1、3、4 及び6 のポリイミドフィルムに含まれる非熱可塑性ポリイミドは、TPER 残基を有していなかった。比較例 1 のポリイミドフィルムに含まれる非熱可塑性ポリイミドは、BPDA 残基及びODPA 残基を有していなかった。比較例 2 及び3 では、非熱可塑性ポリイミドを構成する全テトラカルボン酸二無水物残基に対する、BPDA 残基とODPA 残基との合計含有率が、80 モル%未満であった。比較例 2～8 では、剛直/屈曲比が3.50 を超えていた。比較例 1 では、ラメラ周期が15 nm 未満であった。

[0150] 比較例 1～8 では、誘電正接が0.0030 以上であった。よって、比較例 1～8 のポリイミドフィルムは、誘電正接を低減できていなかった。

[0151] 以上の結果から、本発明によれば、誘電正接を低減できる非熱可塑性ポリイミドフィルムを提供できることが示された。

符号の説明

- [0152] 10 : 複層ポリイミドフィルム
11 : 特定非熱可塑性ポリイミドフィルム (非熱可塑性ポリイミドフィルム)
12 : 接着層
13 : 金属層
20 : 金属張積層板

請求の範囲

[請求項1] 非熱可塑性ポリイミドを含む非熱可塑性ポリイミドフィルムであつて、

前記非熱可塑性ポリイミドは、テトラカルボン酸二無水物残基として、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物残基及び4, 4'-オキシジフタル酸無水物残基を有し、かつジアミン残基として、p-フェニレンジアミン残基及び1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン残基を有し、

前記非熱可塑性ポリイミドを構成する全テトラカルボン酸二無水物残基に対する前記3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物残基の含有率を A_1 モル%とし、前記非熱可塑性ポリイミドを構成する全テトラカルボン酸二無水物残基に対する前記4, 4'-オキシジフタル酸無水物残基の含有率を A_2 モル%とし、前記非熱可塑性ポリイミドを構成する全ジアミン残基に対する前記p-フェニレンジアミン残基の含有率を B_1 モル%とし、前記非熱可塑性ポリイミドを構成する全ジアミン残基に対する前記1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン残基の含有率を B_2 モル%としたとき、 $A_1 + A_2 \geq 80$ 、 $B_1 + B_2 \geq 80$ 、及び $(A_1 + B_1) / (A_2 + B_2) \leq 3.50$ の関係を満たす、非熱可塑性ポリイミドフィルム。

[請求項2] 前記 A_1 、前記 A_2 、前記 B_1 及び前記 B_2 は、 $1.60 \leq (A_1 + B_1) / (A_2 + B_2) \leq 3.50$ の関係を満たす、請求項1に記載の非熱可塑性ポリイミドフィルム。

[請求項3] 前記非熱可塑性ポリイミドは、テトラカルボン酸二無水物残基として、ピロメリット酸二無水物残基を更に有する、請求項1又は2に記載の非熱可塑性ポリイミドフィルム。

[請求項4] 前記非熱可塑性ポリイミドを構成する全テトラカルボン酸二無水物残基に対する前記ピロメリット酸二無水物残基の含有率が、3モル%以上12モル%以下である、請求項3に記載の非熱可塑性ポリイミド

フィルム。

[請求項5] 前記非熱可塑性ポリイミドを構成するテトラカルボン酸二無水物残基の総物質質量を、前記非熱可塑性ポリイミドを構成するジアミン残基の総物質質量で除した物質質量比が、0.95以上1.05以下である、請求項1～4のいずれか一項に記載の非熱可塑性ポリイミドフィルム。

[請求項6] 前記非熱可塑性ポリイミドフィルムは、ラメラ構造を有する結晶部と、前記結晶部に挟まれた非晶部とを含有し、

X線散乱法により得られるラメラ周期が、15nm以上である、請求項1～5のいずれか一項に記載の非熱可塑性ポリイミドフィルム。

[請求項7] 非熱可塑性ポリイミドを含み、かつラメラ構造を有する結晶部と、前記結晶部に挟まれた非晶部とを含有する非熱可塑性ポリイミドフィルムであって、

X線散乱法により得られるラメラ周期が、15nm以上である、非熱可塑性ポリイミドフィルム。

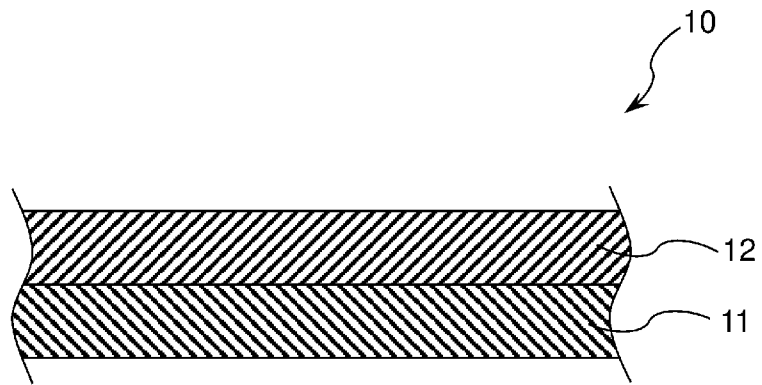
[請求項8] 請求項1～7のいずれか一項に記載の非熱可塑性ポリイミドフィルムと、前記非熱可塑性ポリイミドフィルムの少なくとも片面に配置された、熱可塑性ポリイミドを含む接着層とを有する複層ポリイミドフィルム。

[請求項9] 前記接着層は、前記非熱可塑性ポリイミドフィルムの両面に配置されている、請求項8に記載の複層ポリイミドフィルム。

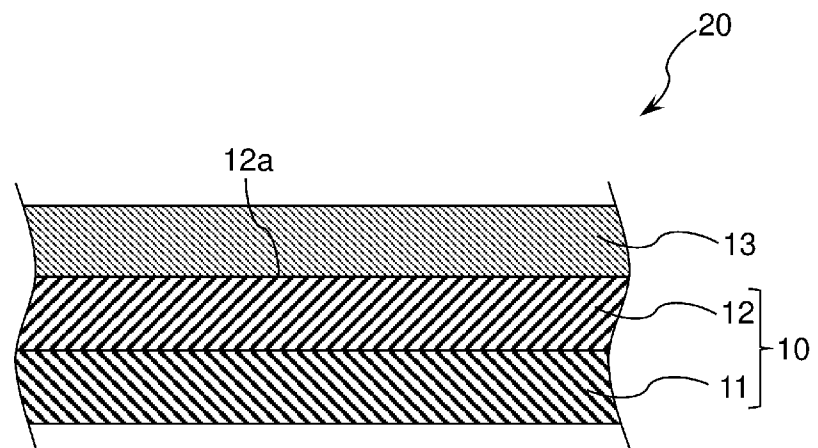
[請求項10] 請求項1～7のいずれか一項に記載の非熱可塑性ポリイミドフィルムと、前記非熱可塑性ポリイミドフィルムの少なくとも片面に配置された金属層とを有する、金属張積層板。

[請求項11] 請求項8又は9に記載の複層ポリイミドフィルムと、前記複層ポリイミドフィルムの少なくとも一方の前記接着層の主面に配置された金属層とを有する、金属張積層板。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/038393

| | | |
|--|--|---|
| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER | | |
| <i>B32B 27/34</i> (2006.01)i; <i>C08G 73/10</i> (2006.01)i; <i>C08J 5/18</i> (2006.01)i; <i>B32B 15/088</i> (2006.01)i FI: C08J5/18 CFG; B32B15/088; B32B27/34; C08G73/10 | | |
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC | | |
| B. FIELDS SEARCHED | | |
| Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B32B27/34; C08G73/10; C08J5/18; B32B15/088 | | |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2021 Registered utility model specifications of Japan 1996-2021 Published registered utility model applications of Japan 1994-2021 | | |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| A | WO 2016/159060 A1 (KANEKA CORP) 06 October 2016 (2016-10-06) | 1-11 |
| A | JP 2018-165346 A (DU PONT TORAY CO LTD) 25 October 2018 (2018-10-25) | 1-11 |
| A | JP 2008-95000 A (TOYO BOSEKI) 24 April 2008 (2008-04-24) | 1-11 |
| A | JP 2008-182092 A (TOYO BOSEKI) 07 August 2008 (2008-08-07) | 1-11 |
| <input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex. | | |
| * Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family | | |
| Date of the actual completion of the international search 02 December 2021 | | Date of mailing of the international search report 14 December 2021 |
| Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan | | Authorized officer Telephone No. |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/038393

| Patent document cited in search report | | | Publication date (day/month/year) | Patent family member(s) | | | Publication date (day/month/year) |
|--|-------------|----|-----------------------------------|-------------------------|-------------|----|-----------------------------------|
| WO | 2016/159060 | A1 | 06 October 2016 | TW | 201700673 | A | |
| JP | 2018-165346 | A | 25 October 2018 | WO | 2018/181436 | A1 | |
| | | | | TW | 201840648 | A | |
| JP | 2008-95000 | A | 24 April 2008 | (Family: none) | | | |
| JP | 2008-182092 | A | 07 August 2008 | (Family: none) | | | |

| | | |
|---|--|----------------|
| A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B32B 27/34(2006.01)i; C08G 73/10(2006.01)i; C08J 5/18(2006.01)i; B32B 15/088(2006.01)i FI: C08J5/18 CFG; B32B15/088; B32B27/34; C08G73/10 | | |
| B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） B32B27/34; C08G73/10; C08J5/18; B32B15/088 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2021年 日本国実用新案登録公報 1996-2021年 日本国登録実用新案公報 1994-2021年 | | |
| 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） | | |
| C. 関連すると認められる文献 | | |
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求項の番号 |
| A | WO 2016/159060 A1 (株式会社カネカ) 06.10.2016 (2016-10-06) | 1-11 |
| A | JP 2018-165346 A (東レ・デュボン株式会社) 25.10.2018 (2018-10-25) | 1-11 |
| A | JP 2008-95000 A (東洋紡績株式会社) 24.04.2008 (2008-04-24) | 1-11 |
| A | JP 2008-182092 A (東洋紡績株式会社) 07.08.2008 (2008-08-07) | 1-11 |
| <input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。 | | |
| * 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 | “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献 | |
| 国際調査を完了した日 02.12.2021 | 国際調査報告の発送日 14.12.2021 | |
| 名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号 | 権限のある職員（特許庁審査官） 千葉 直紀 4F 3434 電話番号 03-3581-1101 内線 3430 | |

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/038393

| 引用文献 | | | 公表日 | パテントファミリー文献 | | | 公表日 |
|------|-------------|----|------------|-------------|-------------|----|-----|
| WO | 2016/159060 | A1 | 06.10.2016 | TW | 201700673 | A | |
| JP | 2018-165346 | A | 25.10.2018 | WO | 2018/181436 | A1 | |
| | | | | TW | 201840648 | A | |
| JP | 2008-95000 | A | 24.04.2008 | (ファミリーなし) | | | |
| JP | 2008-182092 | A | 07.08.2008 | (ファミリーなし) | | | |