

(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  
2020年12月30日(30.12.2020)



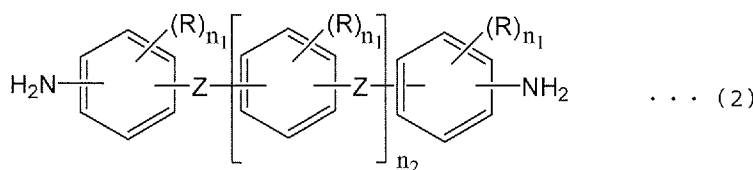
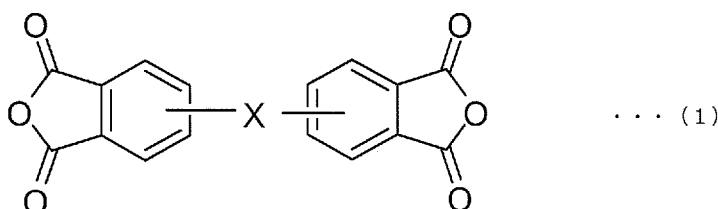
(10) 国際公開番号

**WO 2020/262450 A1**

- (51) 国際特許分類:  
*C08G 73/10* (2006.01)    *B32B 15/088* (2006.01)  
*C08G 73/14* (2006.01)    *H05K 1/03* (2006.01)  
*B32B 15/08* (2006.01)
- (21) 国際出願番号:                    PCT/JP2020/024769
- (22) 国際出願日:                    2020年6月24日(24.06.2020)
- (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 2019-119364    2019年6月27日(27.06.2019) JP  
特願 2019-236514    2019年12月26日(26.12.2019) JP
- (71) 出願人: 日鉄ケミカル & マテリアル株式会社(NIPPON STEEL CHEMICAL & MATERIAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1030027 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 王 宏遠(WANG Hongyuan); 〒1030027 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 日鉄ケミカル & マテリアル株式会社内 Tokyo (JP). 山田 裕明(YAMADA Hiroaki); 〒1030027 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 日鉄ケミカル & マテリアル株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 佐々木 一也, 外(SASAKI Kazuya et al.); 〒1030001 東京都中央区日本橋小伝馬町6番10号 丸森ビル7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,

(54) Title: RESIN FILM, METAL-CLAD LAMINATE AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 樹脂フィルム、金属張積層体及びその製造方法



(57) Abstract: Provided are a resin film and a metal-clad laminate for a wiring substrate, which exhibit high transparency and which exhibit excellent heat resistance, dimensional stability, as represented by a coefficient of thermal expansion, flexibility, and adhesive properties. The resin film has a plurality of polyimide layers and is characterized by: satisfying conditions a and b, condition a) being the thickness falls within the range 5-200 μm and condition b) being the total light transmittance is 80% or more; and in that the polyimide contains an acid anhydride residue derived from an aromatic tetracarboxylic acid anhydride represented by general formula (1) at a quantity of 50 mol% or more relative to the total amount of acid anhydride residues and a diamine residue derived from an aromatic diamine compound represented by general formula (2) at a quantity of 50 mol% or more relative to the total amount of diamine residues. The metal-clad laminate comprises a metal layer laminated on at least one surface of the resin film (an insulating resin layer).

DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, 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))

---

(57) 要約: 優れた耐熱性、熱膨張係数に代表される寸法安定性、柔軟性、接着性と共に、高透明性を併せ持つ配線基板用の樹脂フィルム及び金属張積層体を提供する。複数のポリイミド層を有する樹脂フィルムであって、下記の条件 a 及び b ; a) 厚みが  $5\mu\text{m}$  以上  $200\mu\text{m}$  以下の範囲内であること ; b) 全光線透過率が 80% 以上であること ; を満たし、ポリイミドは、全酸無水物残基に対し、下記の一般式 (1) で表される芳香族テトラカルボン酸無水物から誘導される酸無水物残基を 50 モル% 以上含有し、全ジアミン残基に対し、下記の一般式 (2) で表わされる芳香族ジアミン化合物から誘導されるジアミン残基を 50 モル% 以上含有することを特徴とする樹脂フィルム。その樹脂フィルム (絶縁樹脂層) の少なくとも一方の面に積層された金属層を備えた金属張積層体。

## 明 細 書

発明の名称：樹脂フィルム、金属張積層体及びその製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、耐熱性、接着性、柔軟性に優れ、かつ高透明性の樹脂フィルム（絶縁樹脂層）及びこれを積層してなる金属張積層体に関する。

### 背景技術

[0002] ポリイミドは、テトラカルボン酸無水物とジアミンを原料とし、これらの縮合反応により合成されるポリアミド酸を閉環反応して得られる耐熱性の樹脂で、分子鎖の剛直性、共鳴安定化、強い化学結合により熱分解に優れた抵抗を有し、酸化又は加水分解のような化学変化に対して高い耐久性を持ち、柔軟性、機械的特性及び電気的特性に優れている。一般的に電子機器に使用されるフレキシブルプリント基板（Flexible Printed Circuit Board；FPC）の絶縁樹脂層には、ポリイミドが広く用いられている。

[0003] 一般的にFPCに用いられている市販の銅張積層板における絶縁樹脂層は、全芳香族ポリイミド樹脂からなり、分子内及び分子間での電荷移動錯体の形成により黄褐色を示し、これを無色透明性が要求される透明FPC用途に適用することは困難である。

[0004] ポリイミドを無色透明性化するために、ジアミン成分として脂環族ジアミンや脂環族酸無水物を用いることにより分子内及び分子間での電荷移動錯体の形成を抑制することが提案されている。例えば、特許文献1では、脂環族ジアミンと芳香族酸二無水物とから形成される無色透明性の半脂環族ポリイミドが提案され、また特許文献2では、脂環族ジアミンと脂環族酸無水物とからなる無色透明の全脂環族ポリイミドが提案されている。しかし、得られるポリイミドのガラス転移温度はいずれも約280℃以下であり、耐熱性が不十分であり、FPCの絶縁層として主要構成部分に適用することは困難である。また、無色透明ポリイミドは電荷移動錯体形成を抑制することから、FPCに要求される低熱膨張性を満足し難いという問題もある。

[0005] 特許文献3や特許文献4には、フッ素化ポリイミドを絶縁樹脂層とした金属とポリイミドとの積層体が開示されているが、ここに示された積層体は、絶縁層の透明性に着目するものであり、透明性が優れる反面、絶縁層の熱膨張係数と他の特性との制御が不十分であり、平滑な金属層との接着力が低く、FPC用途に適した配線基板用積層体としての特性を十分満足するものではなかった。

[0006] 特許文献5には、透明性を有し、平滑な金属層との接着力の向上を目的としているが、金属層と接着するポリイミドは依然着色があり、ポリイミド層全体の透明度が劣ってしまい、透明FPC用途に適した金属張積層体としての特性を十分満足するものではなかった。

[0007] FPCに使用される金属張積層体は、薄い金属箔とポリイミド層を含む絶縁樹脂層から構成され、金属箔と絶縁樹脂層との熱膨張係数（CTE）の差が大きく異なると、基板に反りやカーブが発生し、電子部品を実装する際に寸法が変化して正確な実装ができなくなるといった問題が起こる。一方、透明性に優れた絶縁樹脂層を有する金属張積層体は、配線基板に半導体素子を実装する際、絶縁樹脂層側からの視認性に優れることから、配線基板に光硬化性樹脂を介して半導体素子を接合する場合において、絶縁樹脂層側からの光照射に有利であり、透明FPC用途への使用が期待できる。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0008] 特許文献1：特開平7-10993号公報

特許文献2：特開2008-163210号公報

特許文献3：特開平4-47933号公報

特許文献4：特開2000-198842号公報

特許文献5：特開2010-155360号公報

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明の目的は、優れた耐熱性、熱膨張係数に代表される寸法安定性、柔軟性、接着性と共に、高透明性を併せ持つ配線基板用の樹脂フィルム及び金属張積層体を提供することである。

### 課題を解決するための手段

[0010] 本発明者等は上記課題を解決するために検討を重ねた結果、配線基板用積層体又はFPCの絶縁樹脂層に特定のポリイミドを用いると共に適切な層構成とすることで、またポリイミド層の厚みと特定の物性を制御することで、上記課題を解決し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0011] すなわち、本発明は、複数のポリイミド層を有する樹脂フィルムであって、

下記の条件 a 及び b ；

a) 厚みが $5\mu\text{m}$ 以上 $200\mu\text{m}$ 以下の範囲内であること；

b) 全光線透過率が80%以上であること；

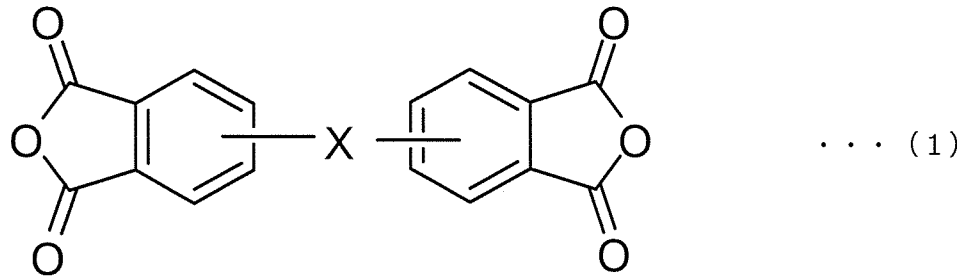
を満たし、

前記ポリイミド層の少なくとも1層がポリイミド層(P1)を含有し、

前記ポリイミド層(P1)を構成しているポリイミドは、酸無水物成分から誘導される酸無水物残基と、ジアミン成分から誘導されるジアミン残基と、を含有しており、

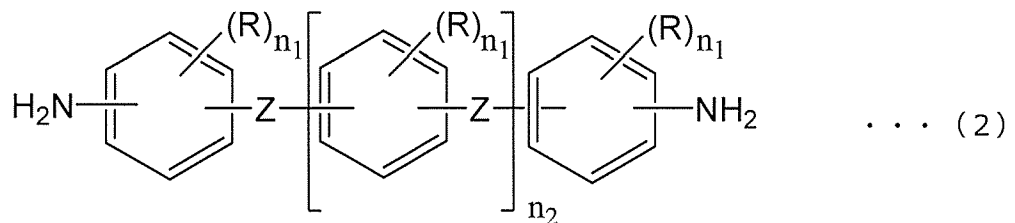
前記ポリイミドは、全酸無水物残基に対し、下記の一般式(1)で表される芳香族テトラカルボン酸無水物から誘導される酸無水物残基を50モル%以上含有し、全ジアミン残基に対し、下記の一般式(2)で表わされる芳香族ジアミン化合物から誘導されるジアミン残基を50モル%以上含有することを特徴とする樹脂フィルム。

[化1]



[式(1)中、Xは単結合、 $-O-$ 、又は $-C(CF_3)_2-$ から選ばれる2価の基を示す。]

[化2]



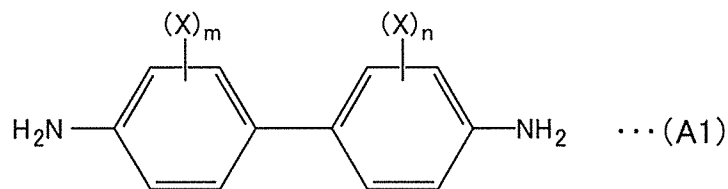
[式(2)中、Rは独立に、ハロゲン原子、又は炭素数1~6のハロゲン原子で置換されてもよいアルキル基若しくはアルコキシ基、又は炭素数1~6の1価の炭化水素基若しくはアルコキシ基で置換されてもよいフェニル基若しくはフェノキシ基を示し、Zは独立に $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NH-$ 又は $-NHCO-$ から選ばれる2価の基を示し、 $n_1$ は0~3の整数、 $n_2$ は0~4の整数を示す。]

[0012] 本発明の樹脂フィルムは、前記ポリイミド層(P1)が最外層に位置することが好適である。

[0013] また、本発明の樹脂フィルムは、前記条件a及びbに加え、更に条件c)熱膨張係数(CTE)が $10\text{ ppm/K}$ 以上 $30\text{ ppm/K}$ 以下の範囲内であることを満たすことが好適である。

- [0014] また、本発明の樹脂フィルムは、前記ポリイミド層（P 1）が全体の厚みに対して1%以上50%未満の範囲内であることが好適である。
- [0015] また、本発明の樹脂フィルムは、前記条件 a 及び b に加え、更に条件 d）HAZE が5%以下であることを満たすことが好適である。
- [0016] また、本発明の樹脂フィルムは、前記条件 a 及び b に加え、更に条件 e）厚みが10  $\mu\text{m}$  であるとき、YI が10以下であることを満たすことが好適である。
- [0017] また、本発明の樹脂フィルムは、前記条件 a 及び b に加え、更に条件 f）厚みが50  $\mu\text{m}$  であるとき、YI が30以下であることを満たすことが好適である。
- [0018] また、本発明の樹脂フィルムは、前記ポリイミド層の主たる層を構成するポリイミドが、フッ素原子を含む芳香族ジアミン化合物から誘導されるジアミン残基及び／又はフッ素原子を含む芳香族テトラカルボン酸無水物から誘導される酸無水物残基を含むことが好適である。前記ポリイミド層の主たる層を構成しているポリイミドは、全ジアミン残基に対して、下記の一般式（A 1）で表されるジアミン化合物から誘導されるジアミン残基を50モル%以上含有することが好適である。

[化3]



[一般式（A 1）中、置換基 X は独立にフッ素原子で置換されている炭素数 1～3 のアルキル素基を示し、m 及び n は独立に 1～4 の整数を示す。]

- [0019] 本発明は、複数層のポリイミド層を有する絶縁樹脂層と、前記絶縁樹脂層の少なくとも一方の面に積層された金属層と、を備えた金属張積層体であつて、

前記絶縁樹脂層が上記樹脂フィルムからなることを特徴とする金属張積層体である。

[0020] 本発明の金属張積層体は、前記絶縁樹脂層の前記金属層に接するポリイミド層が前記ポリイミド層（P1）であることが好適である。

[0021] また、本発明の金属張積層体は、前記金属層の厚みが $1\ \mu\text{m}$ 以上 $20\ \mu\text{m}$ 以下の範囲内であることが好適である。

[0022] また、本発明の金属張積層体は、前記金属層の前記絶縁樹脂層に接する表面の十点平均粗さ $R_{z\ j\ i\ s}$ が $0.01\ \mu\text{m}$ 以上 $0.5\ \mu\text{m}$ 以下の範囲内であることが好適である。

[0023] また、本発明の金属張積層体は、前記絶縁樹脂層と前記金属層との $180^\circ$ ピール強度が $0.5\ \text{kN}/\text{m}$ 以上であることが好適である。

[0024] 本発明の金属張積層体は、  
絶縁樹脂層と、前記絶縁樹脂層の少なくとも一方の面に積層された金属層と、を備えた金属張積層体であって、  
前記絶縁樹脂層が、単層又は複数層のポリイミド層からなり、下記の条件

a～g；

a) 厚みが $5\ \mu\text{m}$ 以上 $20\ \mu\text{m}$ 以下の範囲内であること；

b) 熱膨張係数（CTE）が $10\ \text{ppm}/\text{K}$ 以上 $30\ \text{ppm}/\text{K}$ 以下の範囲内であること；

c) 全光線透過率が80%以上であること；

d)  $YI$ が10以下であること；

e) HAZEが3%以下であること；

f) ガラス転移温度（ $T_g$ ）が $280^\circ\text{C}$ 以上であること；

g) 引張強度が $100\ \text{MPa}$ 以上であること；

を満たすことを特徴とする。

[0025] 本発明の金属張積層体の製造方法は、複数層のポリイミド層を有する絶縁樹脂層と、前記絶縁樹脂層の少なくとも一方の面に積層された金属層と、を備えた金属張積層体の製造方法であって、

前記絶縁樹脂層が請求項 1 に記載の樹脂フィルムからなり、  
前記樹脂フィルムにおける前記ポリイミド層（P 1）の面と前記金属層と重ね合わせて熱圧着する工程を含むことを特徴とする。

### 発明の効果

[0026] 本発明の樹脂フィルム及び金属張積層体は、優れた耐熱性、寸法安定性、接着性、柔軟性及び高透明性を有するため、特に F P C 等の電子部品を製造するための絶縁材料として、とりわけ半導体素子の実装を伴う無色透明性が要求される透明 F P C に好適に用いられる。また、本発明の樹脂フィルム及び金属張積層体は、液晶表示装置、有機 E L 表示装置、タッチパネル、カラーフィルター、電子ペーパー等の表示装置及びこれらの構成部品にも適用可能である。

### 発明を実施するための形態

[0027] 以下、本発明の樹脂フィルムについて、説明する。

本発明の樹脂フィルムは、透明性の観点から、厚みが  $5\ \mu\text{m}$  以上  $200\ \mu\text{m}$  以下の範囲内にあり、可視領域の全光線透過率が 80% 以上であることを満たす必要がある。

[0028] また、複数のポリイミド層を有することによって、透明性のみならず、耐熱性、接着性、柔軟性などの各物性に優れた樹脂フィルムを提供することができる。複数のポリイミド層は、ポリイミド層（P 1）と他のポリイミド層との二層構造でもよく、好ましくは三層であり、ポリイミド層（P 1）を外層に配置するとよい。より好ましくは、三層のうち内層を除く二つの外層をいずれもポリイミド層（P 1）にするとよい。例えば、複数のポリイミド層をキャスト法によって形成する場合には、キャスト面側からポリイミド層（P 1）及びポリイミド層（P 1）以外のポリイミド層がこの順序で積層された二層構造とすることもよいし、キャスト面側からポリイミド層（P 1）、ポリイミド層（P 1）以外のポリイミド層及びポリイミド層（P 1）がこの順序で積層された三層構造とすることもよい。ここで言う「キャスト面」とはポリイミド層を形成する際における、支持体側の面のことを示す。支

持体は、金属張積層体の金属層であっても良いし、ゲルフィルム等を形成する際の支持体であっても良い。なお、複数のポリイミド層においてキャスト面と反対側の面は「ラミネート面」と記述するが、特に記述が無い場合、ラミネート面に金属層が積層されていてもされていなくても良い。

[0029] 本発明の樹脂フィルムにおいて、ポリイミド層（P1）を構成するポリイミドは熱可塑性ポリイミドとすることが好ましく、樹脂フィルムとしての接着性を向上させ、例えば金属層や他の樹脂層などの基材との接着層としての適用が好適である。従って、ポリイミド層（P1）を表層部に有する樹脂フィルムが最も好ましい実施形態となる。

[0030] 本発明の樹脂フィルムの好ましい実施形態は、熱可塑性のポリイミド層（P1）と、非熱可塑性ポリイミドから構成される非熱可塑性ポリイミド層と、を有し、この非熱可塑性ポリイミド層の少なくとも一方に熱可塑性ポリイミド層となるポリイミド層（P1）を有するものがよい。すなわち、ポリイミド層（P1）は、非熱可塑性ポリイミド層の片面又は両面に設けるとよい。

[0031] また、非熱可塑性ポリイミド層は低熱膨張性のポリイミド層を構成し、熱可塑性ポリイミド層は高熱膨張性のポリイミド層を構成する。ここで、低熱膨張性のポリイミド層は、熱膨張係数（CTE）が好ましくは $1\text{ ppm/K}$ 以上 $25\text{ ppm/K}$ 以下の範囲内、より好ましくは $3\text{ ppm/K}$ 以上 $25\text{ ppm/K}$ 以下の範囲内のポリイミド層をいう。また、高熱膨張性のポリイミド層は、CTEが好ましくは $35\text{ ppm/K}$ 以上、より好ましくは $35\text{ ppm/K}$ 以上 $80\text{ ppm/K}$ 以下の範囲内、更に好ましくは $35\text{ ppm/K}$ 以上 $70\text{ ppm/K}$ 以下の範囲内のポリイミド層をいう。ポリイミド層は、使用する原料の組合せ、厚み、乾燥・硬化条件を適宜変更することで所望のCTEを有するポリイミド層とすることができる。

ここで、非熱可塑性ポリイミドとは、一般に加熱しても軟化、接着性を示さないポリイミドのことであるが、本発明では、動的粘弾性測定装置（DMA）を用いて測定した、 $30^\circ\text{C}$ における貯蔵弾性率が $1.0 \times 10^9\text{ Pa}$ 以上

であり、 $360^{\circ}\text{C}$ における貯蔵弾性率が $1.0 \times 10^8 \text{ Pa}$ 以上であるポリイミドをいう。また、熱可塑性ポリイミドとは、一般にガラス転移温度 ( $T_g$ ) が明確に確認できるポリイミドのことであるが、本発明では、DMAを用いて測定した、 $30^{\circ}\text{C}$ における貯蔵弾性率が $1.0 \times 10^9 \text{ Pa}$ 未満であり、 $360^{\circ}\text{C}$ における貯蔵弾性率が $1.0 \times 10^8 \text{ Pa}$ 未満であるポリイミドをいう。

[0032] 本発明の樹脂フィルムのCTEは、好ましくは $10 \text{ ppm/K}$ 以上 $30 \text{ ppm/K}$ 以下の範囲内がよい。このような範囲に制御することで、カール等の変形を抑制でき、また高い寸法安定性を担保できる。ここで、CTEは、樹脂フィルムの長さ方向 (MD方向) 及び幅方向 (TD方向) の熱膨張係数の平均値である。

[0033] ポリイミド層全体の厚さは、 $5 \mu\text{m}$ 以上 $200 \mu\text{m}$ 以下の範囲内であるが、各層の厚さは、好ましくは内層が $7 \mu\text{m}$ 以上 $50 \mu\text{m}$ 以下の範囲内、外層が $1 \mu\text{m}$ 以上 $5 \mu\text{m}$ 以下の範囲内がよい。より好ましくは内層が $7 \mu\text{m}$ 以上 $20 \mu\text{m}$ 以下の範囲内、外層が $1 \mu\text{m}$ 以上 $3 \mu\text{m}$ 以下の範囲内がよい。別の観点から、外層の厚さは、好ましくはポリイミド層全体の厚みの $1\%$ 以上 $50\%$ 未満の範囲内、より好ましくは $1\%$ 以上 $20\%$ 以下の範囲内の厚みがよい。

[0034] 本発明の樹脂フィルムは、透明性の観点から、可視領域の全光線透過率が $80\%$ 以上である。また、波長が $450 \text{ nm}$ における光透過率は好ましくは $70\%$ 以上、より好ましくは $80\%$ 以上がよい。例えば、樹脂フィルム全体の厚さ $20 \mu\text{m}$ において、それを満足することが好ましい。より好ましくは、全光線透過率が $85\%$ 以上である。このような範囲に制御することで、樹脂フィルムにおける光の反射、散乱による白濁が抑制され、優れた透明性を有するものとなる。全光線透過率が $80\%$ 未満では、濁度が高くなって、樹脂フィルムの透明性が低下する。

[0035] 本発明の樹脂フィルムは、HAZE (濁度) が好ましくは $5\%$ 以下、より好ましくは $2\%$ 以下であることがよい。HAZEが $5\%$ を超えると、例えば光散乱が生じやすくなる。また、HAZEは、樹脂フィルムの表面プロファ

イルに依存し、ロープロファイルの樹脂フィルムであっても、ポリイミド層（P1）を備えるので、接着強度と透明性を両立することができ、例えば微細な金属層を積層する回路基板やガラス基材との貼り合わせ等に好適に利用できる。

[0036] また、本発明の樹脂フィルム厚みが10 $\mu$ mであるとき、Y1（黄色度）は10以下であることが好ましい。また、本発明の樹脂フィルムの厚みが50 $\mu$ mであるとき、Y1は30以下であることが好ましい。このような範囲に制御することで、樹脂フィルムをほぼ無色に近づけることができる。一方、Y1が上記のような範囲を外れると、黄色乃至黄褐色の着色が強くなって、樹脂フィルムの視認性が低下する。

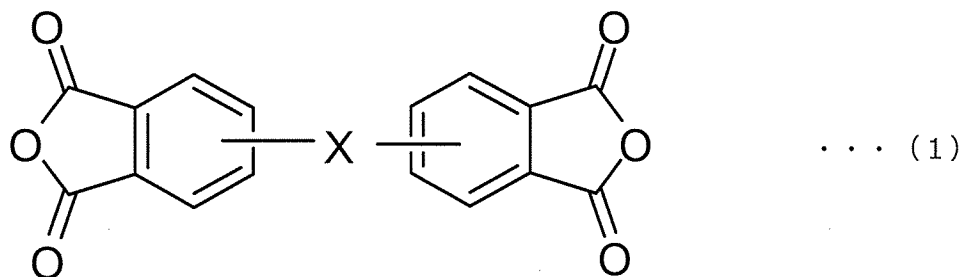
[0037] ポリイミド層は、酸無水物残基及びジアミン残基を含むポリイミドからなり、少なくとも1層のポリイミド層（P1）を構成しているポリイミドが、酸無水物成分から誘導される全酸無水物残基に対し、一般式（1）で表される芳香族テトラカルボン酸無水物から誘導される酸無水物残基を50モル%以上含有し、好ましくは70モル%以上、より好ましくは90モル%以上がよく、このような範囲にすることで耐熱性及び低リタデーションを発現しやすい。また、該ポリイミドに含まれる全ジアミン残基に対し、一般式（2）で表わされる芳香族ジアミン化合物から誘導されるジアミン残基を50モル%以上含有する。し、好ましくは70モル%以上、より好ましくは90モル%以上である。なお、従来技術では、一般式（2）で表される芳香族ジアミン化合物は含有量が多いと、ポリイミドの高分子鎖の配列が乱れることにより光学特性と熱的特性が大幅に低下する恐れがあると認識されていたが、本発明者らは、当該ジアミンを一定量以上含有させた特定の組成のポリイミドにおいては、一般的な光学特性及び熱的特性を担保しながら、低リタデーションを示すことを見出している。ここで、低リタデーションとは、10 $\mu$ mの厚みにおける厚み方向リタデーションが200nm以下であることを意味する。

[0038] 一般式（1）で表される芳香族テトラカルボン酸無水物は、ポリイミドに

柔軟性を付与するとともに、高分子鎖間の $\pi$ - $\pi$ スタッキング等の相互作用を減少させ、芳香族テトラカルボン酸残基と芳香族ジアミン残基との間の電荷移動（CT）を起こりにくくするため、得られるポリイミドを無色透明に近づけることができると考えられる。また、一般式（2）で表される芳香族ジアミン化合物は2つ以上のベンゼン環を有し、少なくとも2つのベンゼン環に直結したアミノ基と2価の連結基Zがあることで、ポリイミド分子鎖が有する自由度が増加して高い屈曲性を有しており、ポリイミド分子鎖の柔軟性の向上に寄与し、高靱性を促すと考えられる。なお、本発明において、酸無水物残基とは、テトラカルボン酸二無水物から誘導された4価の基のことであり、ジアミン残基とは、ジアミン化合物から誘導された2価の基のことであり、

[0039] ポリイミド層（P1）を構成するポリイミドに含有する酸無水物残基は、一般式（1）で表される芳香族テトラカルボン酸無水物から誘導される酸無水物残基である。

[0040] [化4]



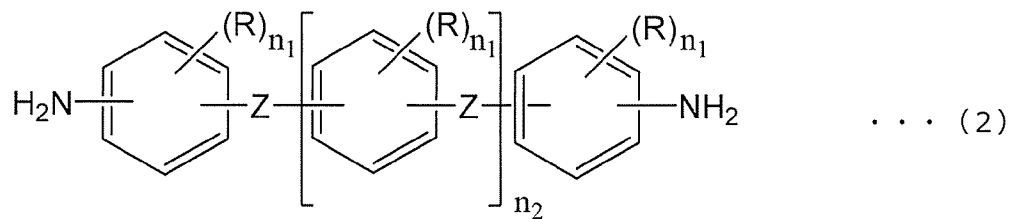
[0041] 式（1）において、Xは単結合、 $-O-$ 、又は $-C(CF_3)_2-$ から選ばれる2価の基を示す。

[0042] 式（1）で表される芳香族テトラカルボン酸無水物としては、例えば4,4'-オキシジフタル酸二無水物（ODPA）、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物（BPDA）、2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)-ヘキサフルオロプロパン二無水物（6FDA）が挙げられる。これらの芳香族テトラカルボン酸無水物は、ポリイミドフィルムに強度と柔軟性を

与えることが可能であり、耐熱性、透明性に優れ、CTEを適切な範囲に制御できることから好ましい。この中でも特に好ましくは、ODPA、6FDAがよい。

[0043] ポリイミド層(P1)を構成するポリイミドに含有するジアミン残基は、一般式(2)で表される芳香族ジアミン化合物から誘導されるジアミン残基である。

[化5]



[0044] 式(2)において、Zは独立に-O-、-S-、-CH<sub>2</sub>-、-CH(CH<sub>3</sub>)-、-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-CO-、-COO-、-SO<sub>2</sub>-、-NH-又は-NHCO-から選ばれる2価の基を示し、好ましくは-O-である。n<sub>2</sub>は0~4の整数を示し、好ましくは0又は1である。

Rは置換基であり、独立に、ハロゲン原子、又は炭素数1~6のハロゲン原子で置換されてもよいアルキル基若しくはアルコキシ基、又は炭素数1~6の1価の炭化水素基若しくはアルコキシ基で置換されてもよいフェニル基若しくはフェノキシ基を示す。n<sub>1</sub>は独立に0~3の整数を示し、好ましくは0又は1である。ここで、「独立に」とは、上記式(2)において、複数の置換基R、2価の基Z、さらに整数n<sub>1</sub>が、同一でもよいし、異なってもよいことを意味する。なお、上記式(2)において、末端の二つのアミノ基における水素原子は置換されていてもよく、例えば-NR<sub>3</sub>R<sub>4</sub>(ここで、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>は、独立してアルキル基などの任意の置換基を意味する)であってもよい。他のジアミン化合物についても同様である。

ただし、一般式(1)中、Xが単結合である場合、式(2)において、Zは独立に-O-、-S-、-CH<sub>2</sub>-、-CH(CH<sub>3</sub>)-又は-NH-から選

ばれる2価の基を示す。

[0045] 式(2)で表される芳香族ジアミン化合物としては、例えば、3,3'-ジアミノジフェニルメタン、3,3'-ジアミノジフェニルプロパン、3,3'-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、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、3,4'-ジアミノジフェニルメタン、3,4'-ジアミノジフェニルプロパン、3,4'-ジアミノジフェニルスルフィド、3,4'-ジアミノベンゾフェノン、(3,3'-ビスアミノ)ジフェニルアミン、1,4-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン(APB)、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン(TPER)、3-[4-(4-アミノフェノキシ)フェノキシ]ベンゼンアミン、3-[3-(4-アミノフェノキシ)フェノキシ]ベンゼンアミン、4,4'-[2-メチル-(1,3-フェニレン)ビスオキシ]ビスアニリン、4,4'-[4-メチル-(1,3-フェニレン)ビスオキシ]ビスアニリン、4,4'-[5-メチル-(1,3-フェニレン)ビスオキシ]ビスアニリン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]メタン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)]ベンゾフェノン、ビス[4,4'-(3-アミノフェノキシ)]ベンズアニリド、4-[3-[4-(4-アミノフェノキシ)フェノキシ]フェノキシ]アニリン、4,4'-[オキシビス(3,1-フェニレンオキシ)]ビスアニリン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エーテル(BAPE)、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ケトン(BAPK)、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)]ビフェニル、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)]ビフェニル、2,2-ビス(4-アミノフェノキシフェニル)プロパン(BAPP)、4,4'-ジアミノジフェニルエーテルなどが挙げられる。これらの中でも、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン(APB)、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン(TP

E-R)が好ましい。

[0046] ただし、本発明の目的を阻害しない限り、他の酸無水物残基を含有してもよい。他の酸無水物残基を含む場合は、全酸無水物残基の50モル%以下であり、好ましくは30モル%未満、より好ましくは10モル%未満である。

[0047] 他の酸無水物残基としては、例えば、ピロメリット酸二無水物、3,3',4,4'-ベンゾフェノン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、2,3,3',4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、ナフタレン-1,2,5,6-テトラカルボン酸二無水物、ナフタレン-1,2,4,5-テトラカルボン酸二無水物、ナフタレン-1,4,5,8-テトラカルボン酸二無水物、ナフタレン-1,2,6,7-テトラカルボン酸二無水物、4,8-ジメチル-1,2,3,5,6,7-ヘキサヒドロナフタレン-1,2,5,6-テトラカルボン酸二無水物、4,8-ジメチル-1,2,3,5,6,7-ヘキサヒドロナフタレン-2,3,6,7-テトラカルボン酸二無水物、2,6-ジクロロナフタレン-1,4,5,8-テトラカルボン酸二無水物、2,7-ジクロロナフタレン-1,4,5,8-テトラカルボン酸二無水物、2,3,6,7-テトラクロロナフタレン-1,4,5,8-テトラカルボン酸二無水物、1,4,5,8-テトラクロロナフタレン-2,3,6,7-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、2,3,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3,3'',4,4''-p-テルフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,2'',3,3''-p-テルフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,3,3'',4''-p-テルフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,2-ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)-プロパン二無水物、2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)-プロパン二無水物、ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、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、ペリレン-2,3,8,9-テトラカルボン酸二無水物、ペリレン-3,4,9,10-テトラカルボン酸二無水物、ペリレン-4,5,10,11-テトラカルボン酸二無水物、ペリレン-5,6,11,12-テトラカ

ルボン酸二無水物、フェナンスレン-1,2,7,8-テトラカルボン酸二無水物、フェナンスレン-1,2,6,7-テトラカルボン酸二無水物、フェナンスレン-1,2,9,10-テトラカルボン酸二無水物、シクロペンタン-1,2,3,4-テトラカルボン酸二無水物、ピラジン-2,3,5,6-テトラカルボン酸二無水物、ピロリジン-2,3,4,5-テトラカルボン酸二無水物、チオフェン-2,3,4,5-テトラカルボン酸二無水物、4,4'-オキシジフタル酸二無水物、(トリフルオロメチル)ピロメリット酸二無水物、ジ(トリフルオロメチル)ピロメリット酸二無水物、ジ(ヘプタフルオロプロピル)ピロメリット酸二無水物、ペンタフルオロエチルピロメリット酸二無水物、ビス{3,5-ジ(トリフルオロメチル)フェノキシ}ピロメリット酸二無水物、2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物、5,5'-ビス(トリフルオロメチル)-3,3',4,4'-テトラカルボキシビフェニル二無水物、2,2',5,5'-テトラキス(トリフルオロメチル)-3,3',4,4'-テトラカルボキシビフェニル二無水物、5,5'-ビス(トリフルオロメチル)-3,3',4,4'-テトラカルボキシジフェニルエーテル二無水物、5,5'-ビス(トリフルオロメチル)-3,3',4,4'-テトラカルボキシベンゾフェノン二無水物、ビス{(トリフルオロメチル)ジカルボキシフェノキシ}ベンゼン二無水物、ビス{(トリフルオロメチル)ジカルボキシフェノキシ}トリフルオロメチルベンゼン二無水物、ビス(ジカルボキシフェノキシ)トリフルオロメチルベンゼン二無水物、ビス(ジカルボキシフェノキシ)ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン二無水物、ビス(ジカルボキシフェノキシ)テトラキス(トリフルオロメチル)ベンゼン二無水物、2,2-ビス{(4-(3,4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物、ビス{(トリフルオロメチル)ジカルボキシフェノキシ}ビフェニル二無水物、ビス{(トリフルオロメチル)ジカルボキシフェノキシ}ビス(トリフルオロメチル)ビフェニル二無水物、ビス{(トリフルオロメチル)ジカルボキシフェノキシ}ジフェニルエーテル二無水物、ビス(ジカルボキシフェノキシ)ビス(トリフルオロメチル)ビフェニル二無水物、1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、フルオレニリデンビス無水フタル酸

、1,2,4,5-シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物から誘導される酸無水物残基などが挙げられる。これらの中でも、ポリイミドフィルムに強度と柔軟性を与えることが可能であり、ポリイミドフィルムの熱膨張係数（CTE）が上がりすぎず、適切な範囲に制御できることからピロメリット酸二無水物又は3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物から誘導される酸無水物残基が好ましい。

[0048] 同様に、本発明の目的を阻害しない限り、他のジアミン化合物から誘導されるジアミン残基を含有してもよい。他のジアミン残基を含む場合は、全ジアミン残基の50モル%以下であり、好ましくは30モル%未満、より好ましくは10モル%未満である。

[0049] 他のジアミン残基としては、例えば、2,2'-ビス(トリフルオロメチル)-4,4'-ジアミノビフェニル(TFMB)、ビス[4-(アミノフェノキシ)フェニル]スルホン(BAPS)、4,6-ジメチル-m-フェニレンジアミン、2,5-ジメチル-p-フェニレンジアミン、2,4-ジアミノメシチレン、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、3,5,3',5'-テトラメチル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、2,4-トルエンジアミン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルプロパン、3,3'-ジアミノジフェニルプロパン、4,4'-ジアミノジフェニルエタン、3,3'-ジアミノジフェニルエタン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、3,3'-ジアミノジフェニルメタン、2,2-ビス(4-アミノフェノキシフェニル)プロパン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、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フィド、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スルホン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,3'-ジアミノジフェニルエーテル、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、ベンジジン、3,3'-ジアミノビフェニル、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニル、3,3'-ジメトキシベンジジン、4,4'-ジアミノ-p-ターフェニル、3,3''-ジアミノ-p-ターフェニル、ビス(p-アミノシクロヘキシル)メ

タン、ビス(p-β-アミノ-t-ブチルフェニル)エーテル、ビス(p-β-メチル-δ-アミノペンチル)ベンゼン、p-ビス(2-メチル-4-アミノペンチル)ベンゼン、p-ビス(1,1-ジメチル-5-アミノペンチル)ベンゼン、1,5-ジアミノナフタレン、2,6-ジアミノナフタレン、2,4-ビス(β-アミノ-t-ブチル)トルエン、2,4-ジアミノトルエン、m-キシレン-2,5-ジアミン、p-キシレン-2,5-ジアミン、m-キシリレンジアミン、p-キシリレンジアミン、2,6-ジアミノピリジン、2,5-ジアミノピリジン、2,5-ジアミノ-1,3,4-オキサジアゾール、ピペラジン、4-(1H,1H,11H-エイコサフルオロウンデカノキシ)-1,3-ジアミノベンゼン、4-(1H,1H-パーフルオロ-1-ブタノキシ)-1,3-ジアミノベンゼン、4-(1H,1H-パーフルオロ-1-ヘプタノキシ)-1,3-ジアミノベンゼン、4-(1H,1H-パーフルオロ-1-オクタノキシ)-1,3-ジアミノベンゼン、4-ペンタフルオロフェノキシ-1,3-ジアミノベンゼン、4-(2,3,5,6-テトラフルオロフェノキシ)-1,3-ジアミノベンゼン、4-(4-フルオロフェノキシ)-1,3-ジアミノベンゼン、4-(1H,1H,2H,2H-パーフルオロ-1-ヘキサノキシ)-1,3-ジアミノベンゼン、4-(1H,1H,2H,2H-パーフルオロ-1-ドデカノキシ)-1,3-ジアミノベンゼン、(2,5)-ジアミノベンゾトリフルオライド、ジアミノテトラ(トリフルオロメチル)ベンゼン、ジアミノ(ペンタフルオロエチル)ベンゼン、2,5-ジアミノ(パーフルオロヘキシル)ベンゼン、2,5-ジアミノ(パーフルオロブチル)ベンゼン、2,2'-ビス(トリフルオロメチル)-4,4'-ジアミノビフェニル、3,3'-ビス(トリフルオロメチル)-4,4'-ジアミノビフェニル、オクタフルオロベンジジン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、2,2'-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、1,3-ビス(アニリノ)ヘキサフルオロプロパン、1,4-ビス(アニリノ)オクタフルオロブタン、1,5-ビス(アニリノ)デカフルオロペンタン、1,7-ビス(アニリノ)テトラデカフルオロヘプタン、2,2'-ビス(トリフルオロメチル)-4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,3'-ビス(トリフルオロメチル)-4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,3',5,5'-テトラキス(トリフルオロメチル)-4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,3'-ビス(トリフルオロメチル)-4,4'-ジアミノベンゾ

フェノン、4,4'-ジアミノ-p-テルフェニル、1,4-ビス (p-アミノフェニル) ベンゼン、p- (4-アミノ-2-トリフルオロメチルフェノキシ) ベンゼン、ビス (アミノフェノキシ) ビス (トリフルオロメチル) ベンゼン、ビス (アミノフェノキシ) テトラキス (トリフルオロメチル) ベンゼン、2,2-ビス {4- (4-アミノフェノキシ) フェニル} ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス {4- (3-アミノフェノキシ) フェニル} ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス {4- (2-アミノフェノキシ) フェニル} ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス {4- (4-アミノフェノキシ) -3,5-ジメチルフェニル} ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス {4- (4-アミノフェノキシ) -3,5-ジトリフルオロメチルフェニル} ヘキサフルオロプロパン、4,4'-ビス (4-アミノ-2-トリフルオロメチルフェノキシ) ビフェニル、4,4'-ビス (4-アミノ-3-トリフルオロメチルフェノキシ) ビフェニル、4,4'-ビス (4-アミノ-2-トリフルオロメチルフェノキシ) ジフェニルスルホン、4,4'-ビス (3-アミノ-5-トリフルオロメチルフェノキシ) ジフェニルスルホン、2,2-ビス {4- (4-アミノ-3-トリフルオロメチルフェノキシ) フェニル} ヘキサフルオロプロパン、ビス { (トリフルオロメチル) アミノフェノキシ} ビフェニル、ビス [ { (トリフルオロメチル) アミノフェノキシ} フェニル] ヘキサフルオロプロパン、ビス {2- [ (アミノフェノキシ) フェニル] ヘキサフルオロイソプロピル} ベンゼン、4,4'-ビス (4-アミノフェノキシ) オクタフルオロビフェニルから誘導されるジアミン残基などが挙げられる。これらの中でも、透明性が高く、着色の程度が低いポリイミドを製造する観点から、2, 2-ビス- [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] ヘキサフルオロプロパン、9, 9-ビス [4- (3-アミノフェノキシ) フェニル] フルオレン、2, 2'-ビス (トリフルオロメチル) -4, 4'-ジアミノビフェニル、4, 4'-bビス(2-(トリフルオロメチル)-4-アミノフェノキシ)ビフェニル、2, 2-ビス(4-(2-(トリフルオロメチル)-4-アミノフェノキシ)フェニル)ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-ビス (3- (トリフルオロメチル) -4-アミノフェノキシ) ビフェニル、4, 4'-ビス (3- (トリフルオロメチル) -4-アミノフェノキシ

) ビフェニル、*p*-ビス(2-トリフルオロメチル)-4-アミノフェノキシ]ベンゼンなどのジアミン化合物から誘導されるジアミン残基が好ましい。

[0050] 本実施の形態のポリイミドにおいて、上記酸無水物残基及びジアミン残基の種類や、2種以上の酸無水物残基又はジアミン残基のそれぞれのモル比を選定することにより、靱性、熱膨張性、接着性、ガラス転移温度(T<sub>g</sub>)等を制御することができる。

[0051] 本発明の樹脂フィルムは、全光線透過率が80%以上とするために、主たるポリイミド層(以下、「ポリイミド層(A)」と記すこともある)を構成するポリイミド(以下、「主ポリイミド」と記すこともある)は、フッ素原子を含む芳香族ジアミン化合物から誘導されるジアミン残基及び/又はフッ素原子を含む芳香族テトラカルボン酸無水物から誘導される酸無水物残基を含むことが好ましい。ここで、「主たる」とは、樹脂フィルムを構成する複数のポリイミド層において最も大きな厚みを有することを意味し、好ましくは、樹脂フィルムの全厚みに対して50%以上、より好ましくは60%以上の厚みを有することをいう。

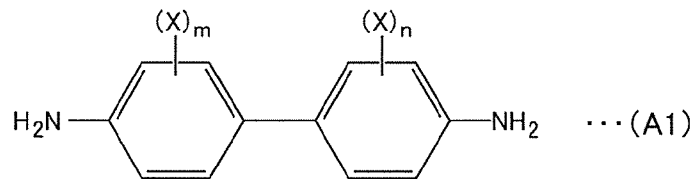
[0052] ポリイミド層(A)を構成している主ポリイミドは、フッ素含有ジアミン残基を含有することが好ましい。フッ素含有ジアミン残基は、嵩高いフッ素原子を含有する基を有するため、高分子鎖間の $\pi$ - $\pi$ スタッキング等の相互作用を減少させ、芳香族テトラカルボン酸残基と芳香族ジアミン残基との間の電荷移動(CT)を起こりにくくするため、ポリイミドを無色透明に近づけることができると考えられる。

[0053] フッ素含有ジアミン残基としては、例えば4,4'-ジアミノ-2,2'-ビス(トリフルオロメチル)ビフェニル(TFMB)、1,4-ビス(4-アミノ-2-トリフルオロメチルフェノキシ)ベンゼン、3,4-ジアミノ-2,2'-ビス(トリフルオロメチル)ビフェニル、4,4'-ビス(2-(トリフルオロメチル)-4-アミノフェノキシ)ビフェニル、2,2'-ビス(4-(2-(トリフルオロメチル)-4-アミノフェノキシ)フェニル)ヘキサフルオロプロパン、4,4'-ビス(3-(

トリフルオロメチル) -4-アミノフェノキシ) ビフェニル、4,4'-ビス(3-(トリフルオロメチル) -4-アミノフェノキシ) ビフェニル、p-ビス(2-トリフルオロメチル) -4-アミノフェノキシ] ベンゼン、2,2-ビス-[4-(3-アミノフェノキシ) フェニル] ヘキサフルオロプロパン等のジアミン化合物から誘導されるジアミン残基などが挙げられる。

[0054] フッ素含有ジアミン残基の中でも、下記の一般式(A1)で表されるジアミン化合物から誘導されるジアミン残基(以下、「A1残基」と記すことがある)を含有することがより好ましい。

[化6]



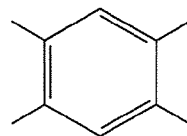
[0055] 一般式(A1)中、置換基Xは独立にフッ素原子で置換されている炭素数1~3のアルキル素基を示し、m及びnは独立に1~4の整数を示す。

[0056] A1残基は、芳香族ジアミン残基であり、2個のベンゼン環が単結合で接続されたビフェニル骨格を有しているため、秩序構造を形成しやすく、分子鎖の面内方向の配向が促進されるため、主たる層であるポリイミド層(A)のCTEの増加を抑制し、寸法安定性を高めることができる。このような観点から、ポリイミド層(A)を構成する主ポリイミドは、全ジアミン残基の合計100モル部に対して、A1残基を50モル部以上含有することが好ましく、50モル部以上100モル部以下の範囲内で含有することがより好ましい。

[0057] A1残基の好ましい具体例としては、4,4'-ジアミノ-2,2'-ビス(トリフルオロメチル)ビフェニル(TFMB)、3,4'-ジアミノ-2,2'-ビス(トリフルオロメチル)ビフェニル等のジアミン化合物から誘導されるジアミン残基が挙げられる。

- [0058] ポリイミド層（A）を構成している主ポリイミドは、上記以外のジアミン残基として、一般にポリイミドの合成に使用されるジアミン成分から誘導されるジアミン残基を含んでいてもよい。
- [0059] ポリイミド層（A）を構成している主ポリイミドは、フッ素含有酸無水物残基を含有することが好ましい。フッ素含有酸無水物残基は、嵩高いフッ素原子を含有する基を有するため、高分子鎖間の $\pi$ - $\pi$ スタッキング等の相互作用を減少させ、芳香族テトラカルボン酸残基と芳香族ジアミン残基との間の電荷移動（CT）を起りにくくするため、ポリイミドを無色透明に近づけることができると考えられる。
- [0060] フッ素含有酸無水物残基としては、例えば2,2'-ビス（3,4-ジカルボキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン二無水物（6FDA）等の酸無水物成分から誘導される酸無水物残基を挙げることができる。
- [0061] また、ポリイミド層（A）を構成している主ポリイミドは、ポリイミド層（A）のCTEを上記範囲内に制御するため、下記の式（B1）で表される、ピロメリット酸二無水物（PMDA）から誘導される4価の酸無水物残基（以下、「PMDA残基」と記すことがある）を含有することが好ましい。PMDA残基は、全酸無水物残基の合計100モル部に対して、50モル部以上含有することが好ましく、60モル部以上100モル部以下の範囲内で含有することがより好ましい。PMDA残基が50モル部未満では、ポリイミド層（A）のCTEが高くなって寸法安定性が低下する。

[化7]



…(B1)

- [0062] また、ポリイミド層（A）を構成している主ポリイミドは、上記以外の酸無水物残基として、一般にポリイミドの合成に使用される酸無水物成分から

誘導される酸無水物残基を含んでいてもよい。そのような酸無水物残基としては、芳香族テトラカルボン酸残基が好ましい。また、脂環式テトラカルボン酸残基を含有してもよく、例えば、1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、フルオレニリデンビス無水フタル酸、1,2,4,5-シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物、シクロタノンビススピロノルボルナンテトラカルボン酸二無水物などの脂環式テトラカルボン酸二無水物から誘導される酸無視物残基が好ましく挙げられる。

[0063] 次に、複数のポリイミド層を構成するポリイミドの合成方法について説明する。

本実施の形態のポリイミドは、上記酸無水物及びジアミンを溶媒中で反応させ、ポリアミド酸を生成したのち加熱閉環させることにより製造できる。例えば、酸無水物成分とジアミン成分をほぼ等モルで有機溶媒中に溶解させて、0℃以上100℃以下の範囲内の温度で30分乃至24時間攪拌し重合反応させることでポリイミドの前駆体であるポリアミド酸が得られる。反応にあたっては、生成する前駆体が有機溶媒中に5重量%以上30重量%以下の範囲内、好ましくは10重量%以上20重量%以下の範囲内となるように反応成分を溶解する。重合反応に用いる有機溶媒としては、例えば、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド(DMAC)、N-メチル-2-ピロリドン、2-ブタノン、ジメチルスホキシド、硫酸ジメチル、シクロヘキサノン、ジオキサン、テトラヒドロフラン、ジグライム、トリグライム、 $\gamma$ -ブチロラクト等が挙げられる。これらの溶媒を2種以上併用して使用することもでき、更にはキシレン、トルエンのような芳香族炭化水素の併用も可能である。また、このような有機溶剤の使用量としては特に制限されるものではないが、重合反応によって得られるポリアミド酸溶液(ポリイミド前駆体溶液)の濃度が5重量%乃至30重量%程度になるような使用量に調整して用いることが好ましい。

[0064] ポリイミドの合成において、上記酸無水物及びジアミンはそれぞれ、その1種のみを使用してもよく2種以上を併用して使用することもできる。酸無

水物及びジアミンの種類や、2種以上の酸無水物又はジアミンを使用する場合のそれぞれのモル比を選定することにより、熱膨張性、接着性、ガラス転移温度等を制御することができる。

[0065] また、本実施の形態のポリイミドは、末端封止剤を用いてもよい。末端封止剤としてはモノアミン類あるいはジカルボン酸類が好ましい。導入される末端封止剤の仕込み量としては、酸無水物成分1モルに対して0.0001モル以上0.1モル以下の範囲内が好ましく、特に0.001モル以上0.05モル以下の範囲内が好ましい。モノアミン類末端封止剤としては、例えば、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ベンジルアミン、4-メチルベンジルアミン、4-エチルベンジルアミン、4-ドデシルベンジルアミン、3-メチルベンジルアミン、アニリン、4-メチルアニリン等が推奨される。これらのうち、ベンジルアミン、アニリンが好適に使用できる。ジカルボン酸類末端封止剤としては、ジカルボン酸類が好ましく、その一部を閉環していてもよい。例えば、フタル酸、無水フタル酸、4-クロロフタル酸、テトラフルオロフタル酸、シクロペンタン-1,2-ジカルボン酸、4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸等が推奨される。これらのうち、フタル酸、無水フタル酸が好適に使用できる。

[0066] 合成されたポリアミド酸は、通常、反応溶媒溶液として使用することが有利であるが、必要により濃縮、希釈又は他の有機溶媒に置換することができる。また、ポリアミド酸は一般に溶媒可溶性に優れるので、有利に使用される。ポリアミド酸をイミド化させる方法は、特に制限されず、例えば前記溶媒中で、80℃以上400℃以下の範囲内の温度条件で1時間乃至24時間かけて加熱するといった熱処理が好適に採用される。

[0067] ポリアミド酸の重量平均分子量は、例えば10,000以上400,000以下の範囲内が好ましく、50,000以上350,000以下の範囲内がより好ましい。重量平均分子量が10,000未満であると、フィルムの強度が低下して脆化しやすい傾向となる。一方、重量平均分子量が400,000を超えると、過度に粘度が増加して塗工作业の際にフィルム厚みムラ、スジ等

の不良が発生しやすい傾向になる。

[0068] 本実施の形態の樹脂フィルムは、複数のポリイミド層を有し、少なくとも1層のポリイミド層が本実施の形態のポリイミドで構成され、絶縁樹脂からなるフィルム（シート）であってもよく、銅箔、ガラス板、ポリイミド系フィルム、ポリアミド系フィルム、ポリエステル系フィルムなどの樹脂シート等の基材に積層された状態の絶縁樹脂のフィルムであってもよい。

[0069] 本実施の形態の樹脂フィルムの形成方法については特に限定されないが、例えば、[1] 支持基材に、ポリアミド酸の溶液を塗布・乾燥した後、イミド化して樹脂フィルムを製造する方法（以下、キャスト法）、[2] 支持基材に、ポリアミド酸の溶液を塗布・乾燥した後、ポリアミド酸のゲルフィルムを支持基材から剥がし、イミド化して樹脂フィルムを製造する方法などが挙げられる。また、本実施の形態で製造される樹脂フィルムは、複数のポリイミド層からなるので、その製造方法の態様としては、例えば、[3] 支持基材に、ポリアミド酸の溶液を塗布・乾燥することを複数回繰り返した後、イミド化を行う方法（以下、逐次塗工法）、[4] 支持基材に、多層押出により、同時にポリアミド酸の積層構造体を塗布・乾燥した後、イミド化を行う方法（以下、多層押出法）などが挙げられる。ポリイミド溶液（又はポリアミド酸溶液）を基材上に塗布する方法としては特に制限されず、例えばコンマ、ダイ、ナイフ、リップ等のコーターにて塗布することが可能である。多層のポリイミド層の形成に際しては、ポリイミド溶液（又はポリアミド酸溶液）を基材に塗布、乾燥する操作を繰り返す方法が好ましい。

[0070] 本実施の形態の樹脂フィルムは、本発明の目的を阻害しない限りにおいて、必要に応じ、ポリイミド層中に無機フィラーを含有してもよい。具体的には、例えば二酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化ベリリウム、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、窒化ケイ素、フッ化アルミニウム、フッ化カルシウム等が挙げられる。これらは1種又は2種以上を混合して用いることができる。

[0071] 以下に、本発明の金属張積層体について説明する。

本発明の金属張積層体は、絶縁樹脂層の少なくとも一方の面、すなわち、片側又は両側に金属層を有する。そして、絶縁樹脂層は2層以上のポリイミド樹脂層を有し、少なくとも一層が上述したポリイミド層（P1）である。

[0072] 本実施の形態の金属張積層体において、例えば、ポリイミド層（P1）及び主たるポリイミド層（P2）からなる絶縁樹脂層に、金属層（M1）及び金属層（M2）が積層する実施形態とすると、好ましくは次のような構成1～4が例示される。好ましくは、絶縁樹脂層と金属層との接着性を高めるため、金属層（M1）又は金属層（M2）の少なくとも一方の面に接するポリイミド層（P1）が接着層であることがよい。ここで、主たるポリイミド層（P2）の合計の厚みは、絶縁樹脂層の厚みに対して、50%以上とすることが好ましい。

[0073] 構成1；M1／P1／P2

構成2；M1／P1／P2／P1

構成3；M1／P1／P2／P1／M2

構成4；M1／P1／P2／P1／P2／P1／M2

[0074] 本実施の形態の金属張積層体において、絶縁樹脂層は、単層又は複数層のポリイミド層からなるが、複数層のポリイミド層を有することが好ましい。複数のポリイミド層を有することによって、耐熱性、接着性、柔軟性、透明性などの各物性に優れた絶縁樹脂層となすことができる。複数のポリイミド層は、ポリイミド層（P1）と他のポリイミド層との二層構造でもよく、好ましくは三層であり、ポリイミド層（P1）を外層に配置するとよい。より好ましくは、三層のうち内層を除く二つの外層をいずれもポリイミド層（P1）にするとよい。例えば、複数のポリイミド層をキャスト法によって形成する場合には、キャスト面側からポリイミド層（P1）及びポリイミド層（P1）以外のポリイミド層がこの順序で積層された二層構造とすることでもよいし、キャスト面側からポリイミド層（P1）、ポリイミド層（P1）以外のポリイミド層及びポリイミド層（P1）がこの順序で積層された三層構造とすることでもよい。ここで言う「キャスト面」とはポリイミド層を形成

する際における、支持体側の面のことを示す。支持体は、金属張積層体の金属層であっても良いし、ゲルフィルム等を形成する際の支持体であっても良い。なお、複数のポリイミド層においてキャスト面と反対側の面は「ラミネート面」と記述するが、特に記述が無い場合、ラミネート面に金属層が積層されていてもされていなくても良い。

[0075] ポリイミド層（P1）を構成するポリイミドは熱可塑性ポリイミドとすることが好ましく、絶縁樹脂層としての接着性を向上させ、金属層との接着層としての適用が好適となる。従って、ポリイミド層（P1）が金属層に直接積層する絶縁樹脂層が最も好ましい実施形態となる。

[0076] 絶縁樹脂層の好ましい実施形態は、熱可塑性のポリイミド層（P1）と、非熱可塑性ポリイミドから構成される非熱可塑性ポリイミド層と、を有し、この非熱可塑性ポリイミド層の少なくとも一方に熱可塑性ポリイミド層となるポリイミド層（P1）を有するものがよい。すなわち、ポリイミド層（P1）は、非熱可塑性ポリイミド層の片面又は両面に設けるとよい。

[0077] また、非熱可塑性ポリイミド層は低熱膨張性のポリイミド層を構成し、熱可塑性ポリイミド層は高熱膨張性のポリイミド層を構成する。ここで、低熱膨張性のポリイミド層は、熱膨張係数（CTE）が好ましくは $1\text{ ppm/K}$ 以上 $25\text{ ppm/K}$ 以下の範囲内、より好ましくは $3\text{ ppm/K}$ 以上 $25\text{ ppm/K}$ 以下の範囲内のポリイミド層をいう。また、高熱膨張性のポリイミド層は、CTEが好ましくは $35\text{ ppm/K}$ 以上、より好ましくは $35\text{ ppm/K}$ 以上 $80\text{ ppm/K}$ 以下の範囲内、更に好ましくは $35\text{ ppm/K}$ 以上 $70\text{ ppm/K}$ 以下の範囲内のポリイミド層をいう。ポリイミド層は、使用する原料の組合せ、厚み、乾燥・硬化条件を適宜変更することで所望のCTEを有するポリイミド層とすることができる。

ここで、非熱可塑性ポリイミドとは、一般に加熱しても軟化、接着性を示さないポリイミドのことであるが、本発明では、動的粘弾性測定装置（DMA）を用いて測定した、 $30^\circ\text{C}$ における貯蔵弾性率が $1.0 \times 10^9\text{ Pa}$ 以上であり、 $350^\circ\text{C}$ における貯蔵弾性率が $1.0 \times 10^8\text{ Pa}$ 以上であるポリイ

ミドをいう。また、熱可塑性ポリイミドとは、一般にガラス転移温度（ $T_g$ ）が明確に確認できるポリイミドのことであるが、本発明では、DMAを用いて測定した、 $30^\circ\text{C}$ における貯蔵弾性率が $1.0 \times 10^9 \text{ Pa}$ 未満であり、 $350^\circ\text{C}$ における貯蔵弾性率が $1.0 \times 10^8 \text{ Pa}$ 未満であるポリイミドをいう。

[0078] 絶縁樹脂層の厚さは、 $5 \mu\text{m}$ 以上 $20 \mu\text{m}$ 以下の範囲内である。このような範囲に制御することで、高透明性と無色性を向上させることができる。また、絶縁樹脂層の厚みが上記下限値に満たないと、電気絶縁性が担保出来ないことや、ハンドリング性の低下により製造工程にて取扱いが困難になるなどの問題が生じることがある。一方、絶縁樹脂層の厚みが上記上限値を超えると、エッチング前後の寸法変化が大きくなり、黄色～黄褐色の着色が強くなって、絶縁樹脂層の視認性が低下する。絶縁樹脂層の厚みは、好ましくは $5 \mu\text{m}$ 以上 $12 \mu\text{m}$ 以下の範囲内がよい。

[0079] 本実施の形態の金属張積層体の寸法安定性と絶縁樹脂層の高透明性及び無色性を維持し、金属層との接着性を向上させるために、金属層に接するポリイミド層（P1）の厚みを $T_1$ 、主たるポリイミド層（以下、「ポリイミド層（A）」と記すこともある）の厚みを $T_2$ とした際に、 $T_1$ の厚みは $1 \mu\text{m}$ 以上 $4 \mu\text{m}$ 以下の範囲内が好ましく、 $T_2$ の厚みは $4 \mu\text{m}$ 以上 $19 \mu\text{m}$ 以下の範囲内が好ましい。別の観点から、 $T_1$ の厚みは、絶縁樹脂層の厚みに対して20%以下とすることが好ましい。ここで、「主たる」とは、絶縁樹脂層を構成する複数のポリイミド層において最も大きな厚みを有することを意味し、好ましくは、絶縁樹脂層の厚みに対して60%以上、より好ましくは70%以上の厚みを有することをいう。

主たるポリイミド層は、非熱可塑性ポリイミドで構成することが好ましい。

[0080] 絶縁樹脂層は、耐熱性の観点から、ガラス転移温度（ $T_g$ ）は $280^\circ\text{C}$ 以上の耐熱性を有する。好ましくは $350^\circ\text{C}$ 以上、より好ましくは $380^\circ\text{C}$ 以上である。また、熱分解温度（1%重量減少温度、 $T_d1$ ）としては、好ま

しくは350℃以上、より好ましくは450℃以上がよい。

[0081] 絶縁樹脂層の熱膨張係数（CTE）は、10ppm/K以上30ppm/K以下の範囲内である。このような範囲に制御することで、カール等の変形を抑制でき、また高い寸法安定性を担保できる。ここで、CTEは、絶縁樹脂層のMD方向及びTD方向の熱膨張係数の平均値である。

[0082] 絶縁樹脂層は、透明性の観点から、可視領域の全光線透過率が80%以上である。また、波長が450nmにおける光透過率は好ましくは70%以上、より好ましくは80%以上がよい。例えば、絶縁樹脂層の厚さ20μmにおいて、それを満足することが好ましい。より好ましくは、全光線透過率が85%以上である。このような範囲に制御することで、絶縁樹脂層における光の反射、散乱による白濁が抑制され、優れた透明性を有するものとなる。全光線透過率が80%未満では、濁度が高くなって、絶縁樹脂層の透明性が低下する。

[0083] また、絶縁樹脂層のYIは10以下であり、好ましくは5以下、より好ましくは3.5以下である。例えば、絶縁樹脂層の厚さ20μmにおいて、それを満足することが好ましい。このような範囲に制御することで、絶縁樹脂層をほぼ無色に近づけることができる。一方、YIが上記のような範囲を外れると、黄色～黄褐色の着色が強くなって、絶縁樹脂層の視認性が低下する。

[0084] 絶縁樹脂層のHAZEは3%以下であり、好ましくは2%以下がよい。このような範囲に制御することで、絶縁樹脂層における視認性を向上させることができる。HAZEが3%を超えると、例えば光散乱が生じやすくなる。また、HAZEは、絶縁樹脂層の表面プロファイルに依存し、ロープロファイルの絶縁樹脂層であっても、接着強度と透明性を両立し、例えば微細な金属層を積層する回路基板に好適に利用できる。

[0085] 絶縁樹脂層の引張強度は100MPa以上であり、好ましくは150MPa以上、より好ましくは200MPa以上がよい。このような範囲に制御することで、絶縁樹脂層の強度を向上させることができる。引張強度が100

MP a 未満であると、絶縁樹脂層の裂けや破断が生じやすくなる。

[0086] 本実施の形態の金属張積層体における絶縁樹脂層の形成方法については特に限定されないが、例えば、[1] 支持基材に、ポリアミド酸の溶液を塗布・乾燥した後、イミド化して樹脂フィルムを製造する方法（以下、キャスト法）、[2] 支持基材に、ポリアミド酸の溶液を塗布・乾燥した後、ポリアミド酸のゲルフィルムを支持基材から剥がし、イミド化して樹脂フィルムを製造する方法などが挙げられる。また、絶縁樹脂層が、複数のポリイミド層からなる場合、その製造方法の態様としては、例えば、[3] 支持基材に、ポリアミド酸の溶液を塗布・乾燥することを複数回繰り返した後、イミド化を行う方法（以下、逐次塗工法）、[4] 支持基材に、多層押出により、同時にポリアミド酸の積層構造体を塗布・乾燥した後、イミド化を行う方法（以下、多層押出法）などが挙げられる。ポリイミド溶液（又はポリアミド酸溶液）を基材上に塗布する方法としては特に制限されず、例えばコンマ、ダイ、ナイフ、リップ等のコーターにて塗布することが可能である。多層のポリイミド層の形成に際しては、ポリイミド溶液（又はポリアミド酸溶液）を基材に塗布、乾燥する操作を繰り返す方法が好ましい。

特に、樹脂フィルムにおけるポリイミド層（P1）の面と金属層と重ね合わせて熱圧着する工程を含むことが望ましい。

[0087] 本実施の形態のポリイミド層は、本発明の目的を阻害しない限りにおいて、必要に応じ、ポリイミド層中に無機フィラーを含有してもよい。具体的には、例えば二酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化ベリリウム、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、窒化ケイ素、フッ化アルミニウム、フッ化カルシウム等が挙げられる。これらは1種又は2種以上を混合して用いることができる。

[0088] 本実施の形態の金属張積層体における金属層の材質としては、特に限定されるものではないが、例えば銅、ステンレス、鉄、ニッケル、ベリリウム、アルミニウム、亜鉛、インジウム、銀、金、スズ、ジルコニウム、タンタル、チタン、鉛、マグネシウム、マンガン及びこれらの合金等が挙げられる。

この中でも、銅、鉄又はニッケルの金属元素が好ましい。これら金属層の選定にあっては、ポリイミド層の光透過性、ポリイミド層との接着性など使用目的で必要とされる特性を発現するように選択することになる。

[0089] 金属層の厚みは特に限定されるものではないが、好ましくは100 $\mu\text{m}$ 以下であり、より好ましくは1 $\mu\text{m}$ 以上20 $\mu\text{m}$ 以下の範囲内がよい。

[0090] 本実施の形態の金属張積層体は、例えば本実施の形態のポリイミドを含んで構成される樹脂フィルムを用意し、これに金属をスパッタリングしてシード層を形成した後、例えばメッキによって金属層を形成することによって調製してもよい。

[0091] また、本実施の形態の金属張積層体は、本実施の形態のポリイミドを含んで構成される樹脂フィルムを用意し、これに金属箔を熱圧着などの方法でラミネートすることによって調製してもよい。

[0092] 本実施の形態の金属張積層体は、樹脂フィルムと金属層の接着性を高めるために、樹脂フィルムの表面を例えばプラズマ処理などの改質処理を施しても良い。

[0093] さらに、本実施の形態の金属張積層体は、金属層の上に本実施の形態のポリアミド酸を含有する塗布液をキャストし、乾燥して塗布膜とした後、熱処理してイミド化し、ポリイミド層を形成する方法（キャスト法）によって調製してもよい。なお、本実施の形態のポリアミド酸を含有する塗布液は、金属層の上に直接にキャストしてもよいし、他のポリアミド酸を含有する塗布膜を形成した後にキャストしてもよい。

[0094] キャスト法では、ポリアミド酸の樹脂層が金属箔に固定された状態でイミド化されるので、イミド化過程におけるポリイミド層の伸縮変化を抑制して、MD方向とTD方向の異方性を低減することができるので、好ましい実施形態となる。

[0095] また、両面に金属層を有する金属張積層体を製造する場合は、例えば上記方法により得られた片面金属張積層体のポリイミド層上に、直接、あるいは必要に応じて絶縁樹脂層の透明性を阻害しない接着層を形成した後、金属層

を加熱圧着等の手段で積層することにより得ることができる。また金属層を加熱圧着の場合の熱プレス温度については、特に限定されるものではないが、使用される金属層に隣接するポリイミド層のガラス転移温度以上であることが望ましい。また、熱プレス圧力については、使用するプレス機器の種類にもよるが、 $1\text{ kg/m}^2$ 以上 $500\text{ kg/m}^2$ 以下の範囲であることが望ましい。

[0096] 本実施の形態の金属張積層体における絶縁樹脂層の光透過性の観点から、金属層の表面の十点平均粗さ $R_z$ は $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下とすることが好ましく、より好ましくは $0.01\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 以下の範囲内がよく、更に好ましくは $0.01\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 以下の範囲内がよい。特に、金属層の表面の十点平均粗さ $R_z$ を $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 以下にすることによって、絶縁樹脂層のHAZEを低くすることができるので、より好適な実施形態となる。また、絶縁樹脂層との接着性の観点から、金属層に接する絶縁樹脂層はキャスト面であることが好ましい。

[0097] 本実施の形態の金属張積層体における絶縁樹脂層と金属層との $180^\circ$ ピール強度は $0.5\text{ kN/m}$ 以上であることが好ましい。なお、本明細書において、全光透過率、CTE及びピール強度は実施例に記載した条件で測定したものであり、特に記載がないものは、室温( $23^\circ\text{C}$ )での測定値である。

[0098] 本実施の形態の金属張積層体は、主にFPCなどの回路基板材料や、電子部品を製造する過程で使用するマスクなどの部材として有用である。すなわち、本実施の形態の金属張積層体の金属層を常法によってパターン状に加工することによって、パターン化金属張積層体とすることができる。このパターン化金属張積層体は、例えばFPCに代表される回路基板や、トランジスタ、ダイオードなどの能動素子や、抵抗、キャパシタ、インダクタなどの受動デバイスを含む電子回路などの他に、圧力、温度、光、湿度などをセンシングするセンサー素子、発光素子、液晶表示、電気泳動表示、自発光表示などの画像表示素子、無線、有線による通信素子、演算素子、記憶素子、MEMS素子、太陽電池、薄膜トランジスタなどとして利用可能なものである。

## 実施例

[0099] 以下、実施例に基づいて本発明の内容を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例の範囲に限定されるものではない。なお、以下の実施例において、特にことわりのない限り各種測定、評価は下記によるものである。

[0100] [光透過率、Y I (黄色度) の算出]

ポリイミドフィルム (50 mm×50 mm) を、島津製作所社製のUV-3600分光光度計にて光透過率及びY Iを測定した。

1) 光透過率

JIS Z 8722に準拠して、波長が400 nm、430 nm及び450 nmの光におけるそれぞれの光透過率 (T400、T430及びT450) を算出した。

2) Y I

JIS Z 8722に準拠して、下記式 (1) で表される計算式に基づいて算出した。

$$Y I = 100 \times (1.2879X - 1.0592Z) / Y \quad \dots (1)$$

X、Y及びZ：試験片の三刺激値

厚みが10 μmにおけるポリイミドフィルムのY I<sub>(T10)</sub>は、上記式 (1) で算出されたY Iの値を下記式 (2) に代入して算出した。

$$Y I_{(T10)} = Y I / T \times 10 \quad \dots (2)$$

T：ポリイミドフィルムの厚み (μm)

[0101] [熱膨張係数 (CTE) の測定]

ポリイミドフィルム (3 mm×15 mm) を、熱機械分析 (TMA) 装置にて5.0 gの荷重を加えながら10°C/minの昇温速度で30°Cから280°Cまで昇温し、次いで、250°Cから100°Cまでの降温し、降温時におけるポリイミドフィルムの伸び量 (線膨張) から熱膨張係数を測定した。

[0102] [熱分解温度 (Td1) の測定]

窒素雰囲気下で10~20 mgの重さのポリイミドフィルムを、SEIKO社製の熱重量分析 (TG) 装置TG/DTA6200にて一定の速度で3

0℃から550℃まで昇温させたときの重量変化を測定し、200℃での重量をゼロとし、重量減少率が1%の時の温度を熱分解温度(Td1)とした。

[0103] [全光線透過率(T.T.)及びHAZE(濁度)の算出]

ポリイミドフィルム(50mm×50mm)を、日本電色工業社製のHAZE METER NDH500にて、全光線透過率(T.T.)及びHAZE(濁度)をJIS K 7136に準拠して測定した。

[0104] [粘度の測定]

粘度は、恒温水槽付のコーンプレート式粘度計(トキメック社製)にて、合成例で得られたポリアミド酸溶液について25℃で測定した。

[0105] [ガラス転移温度(Tg)の測定]

ポリイミドフィルム(10mm×22.6mm)を動的熱機械分析装置にて20℃から500℃まで5℃/分で昇温させたときの動的粘弾性を測定し、ガラス転移温度(Tanδ極大値:℃)を求めた。

[0106] [ピール強度の測定]

テンションテスターを用い、積層体から得られた幅1mmの回路を有する試験サンプルの樹脂側を両面テープによりアルミ板に固定し、銅を180°方向に50mm/minの速度で剥離して、ピール強度を求めた。

[0107] [銅箔の表面粗度の測定]

サンプルを約10mm角の大きさにカットし、試料台に両面テープで固定させ、軟X線を照射し、銅箔表面の静電気を除去した後、表面粗さを測定した。走査型プローブ顕微鏡(AFM、ブルカー・エイエックスエス社製、商品名:Dimension Icon型SPM)を用い、以下の測定条件にて銅箔表面の十点平均粗さRz(RzJis)を測定した。測定条件は、下記のとおり。

測定モード; タッピングモード

測定エリア; 1μm×1μm

スキャンスピード; 1Hz

プローブ ; B u r u k e r 製、 R T E S P - 3 0 0

[0108] [引張強度及び引張伸度の測定]

ポリイミドフィルムを12.7mm×150mmに切り出し、引張試験装置 ( T O Y O 精機製 S T R O G R A P H V E 1 D ) を用いて、 J I S K 7 1 2 7 に準拠して、室温で50mm/min、100Nで試験を行い、フィルムの引張強度及び引張伸度を測定した。

[0109] [積層体の反りの測定]

反りの評価は、以下の方法で行った。10cm×10cmの金属層とポリイミド層の積層体を、水平な平面上にポリイミド層を上にして静置し、積層体の4隅の平面からの浮きの高さの平均を測定し、10mm以下を「良」、10mmを超える場合を「不可」とした。

[0110] 実施例等に用いた略号は、以下の化合物を示す。

A P B : 1, 3 - ビス ( 3 - アミノフェノキシ ) ベンゼン

T P E - R : 1, 3 - ビス ( 4 - アミノフェノキシ ) ベンゼン

T F M B : 2, 2' - ビス ( トリフルオロメチル ) - 4, 4' - ジアミノビフェニル

B A P S : ビス [ 4 - ( アミノフェノキシ ) フェニル ] スルホン

A A P B Z I : 5 - アミノ - 2 - ( 4 - アミノフェニル ) ベンゾイミダゾール

P M D A : ピロメリット酸二無水物

6 F D A : 2, 2' - ビス ( 3, 4 - ジカルボキシフェニル ) - ヘキサフルオロプロパン二無水物

B P D A : 3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物

O D P A : 4, 4' - オキシジフタル酸二無水物

C B D A : 1, 2, 3, 4 - シクロブタンテトラカルボン酸二無水物

D M A c : N, N - ジメチルアセトアミド

[0111] 合成例1～16

ポリアミド酸溶液A～Pを合成するため、窒素気流下で、200mlのセパラルフラスコの中に、表1で示した固形分濃度となるように溶剤のDMA

cを加え、表1に示したジアミン成分及び酸無水物成分を攪拌しながら45℃、2時間加熱し溶解させた。その後、溶液を室温で2日間攪拌を続けて重合反応を行い、ポリアミド酸の粘稠な溶液A～Pを調製した。

[0112] [表1]

合成例	ポリアミド酸溶液					
	種類	粘度 [cps]	ジアミン成分 ( $\mu$ l部)	酸無水物成分 ( $\mu$ l部)	酸/アミン (比)	固形分 濃度 [質量%]
1	A	13600	APB(100)	6FDA(100)	1.010	20
2	B	42700	TPE-R(100)	6FDA(100)	0.993	15
3	C	4300	APB(50) TFMB(50)	6FDA(100)	1.000	15
4	D	3700	APB(100)	ODPA(100)	1.010	15
5	E	5500	APB(60) TFMB(40)	ODPA(100)	1.010	15
6	F	36000	TFMB(100)	6FDA(20) PMDA(80)	1.000	15
7	G	46000	TFMB(100)	PMDA(70) ODPA(30)	1.000	15
8	H	360000	APB(100)	BPDA(100)	1.000	20
9	I	27000	TFMB(100)	6FDA(100)	1.005	15
10	J	20000	TPE-R(100)	BPDA(100)	1.002	15
11	K	632000	BAPS(100)	BPDA(100)	1.000	15
12	L	32000	TFMB(100)	6FDA(15) PMDA(85)	0.997	15
13	M	13800	AAPBZI (10) TFMB (90)	CBDA (100)	0.990	15
14	N	40000	TFMB (100)	PMDA (60) ODPA (40)	1.000	15
15	O	6160	BAPS(100)	BPDA(100)	0.986	15
16	P	2200	BAPS(100)	ODPA(100)	0.998	12

[0113] 参考例1

ガラス（E-XG、厚み0.5mm）の上に、ポリアミド酸溶液Aを硬化後の厚みが10 $\mu$ mとなるように均一に塗布した後、100 $^{\circ}$ Cで加熱乾燥し、溶媒を除去した。次に、100 $^{\circ}$ Cから360 $^{\circ}$ Cまで段階的な熱処理を行い、イミド化を完結し、ガラスの上にポリイミド層aを形成し、ポリイミド層/ガラスの積層体1aを調製した。

[0114] 308nmレーザーをガラス側に照射し、レーザーリフトオフ（LLO）にてポリイミド層とガラスを剥離させ、単層ポリイミドフィルムAを調製した。ポリイミドフィルムAの測定結果は次のとおりである。

HAZE；0.4%、全光線透過率（T.T.）；89%、光透過率（T400）；74%、光透過率（T430）；86%、光透過率（T450）；88%、YI；2.1、CTE；7ppm/K、熱分解温度（Td1）；503 $^{\circ}$ C、ガラス転移温度（Tg）；214 $^{\circ}$ C、引張伸度；9.9%、引張強度；105MPa

[0115] 参考例2～16

表2に示すポリアミド酸溶液を使用した他は、参考例1と同様にして、単層ポリイミドフィルムB～Pを調製した。ポリイミドフィルムB～Nについて、HAZE、T.T.、T400、T430、T450、YI、CTE、Td1、Tg、引張伸度、及び引張強度を求めた。これらの測定結果を表2に示す。

[0116]

[表2]

参考例																
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
ポリミドフィルムの種類	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P
厚み [μm]	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
HAZE [%]	0.2	0.2	0.3	0.2	0.2	0.4	0.4	0.4	0.3	0.3	0.3	0.4	0.5	0.8	0.3	0.6
T.T. [%]	89	90	90	92	90	88	87	92	91	83	78	89	91	89	78	90
T400 [%]	74	40	82	87	83	40	40	33	87	0	13	43	87	41	13	20
T430 [%]	86	76	88	96	89	79	73	91	85	5	76	77	89	77	76	77
T450 [%]	88	85	90	97	90	85	82	95	90	16	83	84	90	84	83	83
YI	2.1	5.3	1.6	1.5	1.6	6	9	4	2.6	63	15	5.5	1.1	5.8	15	14
CTE [ppm/K]	57	63	58	50	59	11	13	59	64	51	54	3.5	23	27	54	55
Td1 [°C]	503	510	480	490	480	524	548	490	479	490	490	520	390	487	490	502
Tg [°C]	214	257	260	210	270	382	400	220	335	330	280	403	393	367	280	273
引張伸度 [%]	9.9	—	9.3	—	—	28	30.1	—	35.4	—	63	37.2	4.7	51	63	29
引張強度 [Mpa]	105	—	120	—	—	280	290	—	120	—	107	295	150	266	107	101

## [0117] 実施例 1

銅箔 1（電解銅箔、福田金属箔粉工業社製、商品名；CF-T9DA-SV-12、厚み； $12\ \mu\text{m}$ 、Rzjis； $0.01\ \mu\text{m}$ ）の上に、ポリアミド酸溶液 D の希釈溶液（粘度； $3000\ \text{cP}$ ）を硬化後の厚みが  $1.5\ \mu\text{m}$  となるように均一に塗布した後、 $125^\circ\text{C}$  で加熱乾燥し、溶媒を除去した。次に、その上にポリアミド酸溶液 F の希釈溶液（粘度； $20000\ \text{cP}$ ）を硬化後の厚みが  $17\ \mu\text{m}$  となるように均一に塗布した後、 $125^\circ\text{C}$  で加熱乾燥し溶媒を除去した。更に、その上にポリアミド酸溶液 D の希釈溶液（粘度； $3000\ \text{cP}$ ）を硬化後の厚みが  $1.5\ \mu\text{m}$  となるように均一に塗布した後、 $125^\circ\text{C}$  で加熱乾燥し溶剤を除去した。このようにして、3 層のポリアミド酸層を形成した後、 $125^\circ\text{C}$  から  $360^\circ\text{C}$  まで段階的な熱処理を行い、イミド化を完結し、ポリイミド層 D / ポリイミド層 F / ポリイミド層 D からなる厚みが  $20\ \mu\text{m}$  の絶縁樹脂層 1 を形成し、金属張積層体 1 を調製した。金属張積層体 1 におけるピール強度は、 $1.2\ \text{kN/m}$  であった。

[0118] 塩化第二鉄水溶液を用いて、銅箔をエッチング除去して、ポリイミドフィルム 1 を調製した。ポリイミドフィルム 1 について、HAZE、T.T.、T400、T430、T450、 $YI_{(T10)}$ 、CTE、Td1 及び Tg を求めた。これらの測定結果を表 3 に示す。ここで、 $YI_{(T10)}$  は、ポリイミドフィルムの厚みを  $10\ \mu\text{m}$  に換算した黄色度を示す。

## [0119] 実施例 2～4

実施例 1 と同様に、金属張積層体 2～4 を調製するため、表 3 で示したように、ポリアミド酸の種類と熱処理後の厚みを変えて、絶縁樹脂層 2～4 を形成し、金属張積層体 2～4 を調製した。

[0120] 塩化第二鉄水溶液を用いて、金属張積層体 2～4 の銅箔をエッチング除去して、ポリイミドフィルム 2～4 を調製した。各ポリイミドフィルムの HAZE、T.T.、T400、T430、T450、 $YI_{(T10)}$ 、CTE、Td1 及び Tg の測定結果を表 3 に示す。

## [0121] 実施例 5

実施例 1 におけるポリアミド酸溶液 F の代わりに、ポリアミド酸 L を使用したこと以外、実施例 1 と同様にして、金属張積層体 5 を調製した。調製した金属積層体 5 を 15 cm × 15 cm にカットし、この積層体の絶縁樹脂層面に 15 cm × 15 cm のサイズにカットした銅箔 1 を重ね合わせ、プレス機にて、340°C/30 min でプレスを行い、両面金属張積層体 5 を調製した。銅箔を部分的に銅箔エッチングして、1 mm 銅箔幅の回路パターンを形成した。180°ピール強度を測定したところ、プレス側のピール強度が 1.1 kN/m であった。また、両面銅箔エッチングを行い、透明なポリイミドフィルム 5 を調製した。ポリイミドフィルム 5 の全光線透過率が 86% であった。その物性測定結果も表 3 に示す。

## [0122] 実施例 6

銅箔 2 (電解銅箔、福田金属箔粉工業社製、商品名 ; CF-T9DA-SV-12、厚み ; 12 μm、Rzjis ; 0.8 μm) の上に、ポリアミド酸溶液 0 の希釈溶液 (粘度 ; 6160 cP) を硬化後の厚みが 1.5 μm となるように均一に塗布した後、125°C で加熱乾燥し、溶媒を除去した。次に、その上にポリアミド酸溶液 F の希釈溶液 (粘度 ; 36000 cP を硬化後の厚みが 7 μm となるように均一に塗布した後、125°C で加熱乾燥し溶媒を除去した。更に、その上にポリアミド酸溶液 D の希釈溶液 (粘度 ; 3700 cP) を硬化後の厚みが 1.5 μm となるように均一に塗布した後、125°C で加熱乾燥し溶剤を除去した。このようにして、3 層のポリアミド酸層を形成した後、125°C から 360°C まで段階的な熱処理を行い、イミド化を完結し、ポリイミド層 0 / ポリイミド層 F / ポリイミド層 D からなる厚みが 10 μm の絶縁樹脂層 6 を形成し、片面金属張積層体 6 を調製した。片面金属張積層体 6 におけるポリアミド酸塗布面のピール強度は、1.2 kN/m であった。

[0123] 更に、得られた片面金属張積層体 6 のポリイミド層 D に銅箔 2 (電解銅箔、福田金属箔粉工業社製、商品名 ; CF-T9DA-SV-12、厚み ; 12

$\mu\text{m}$ 、 $Rz$ jis ;  $0.8\mu\text{m}$ ) を重ね、 $230^\circ\text{C}$ 、 $30$ 分、 $68\text{kg}/\text{m}^2$ の圧力で加熱プレスし、両面金属張積層体6を得た。加熱プレスした銅箔と片面金属張積層体6のピール強度は、 $1.1\text{kN}/\text{m}$ であった。

得られた両面金属張積層体6を、塩化第二鉄水溶液を用いて、銅箔をエッチング除去して、ポリイミドフィルム6を調製した。ポリイミドフィルム1について、HAZE、T.T.、T400、T430、T450、YI (T10)、CTE、Td1及びTgを求めた。これらの測定結果を表3に示す。ここで、YI (T10) は、ポリイミドフィルムの厚みを $10\mu\text{m}$ に換算した黄色度を示す。

#### [0124] 実施例7～9

実施例6と同様に、両面金属張積層体7～9を調製するため、表3で示したように、ポリアミド酸の種類と熱処理後の厚みを変えて、絶縁樹脂層7～9を形成し、両面金属張積層体7～9を調製した。

塩化第二鉄水溶液を用いて、金属張積層体7～9の銅箔をエッチング除去して、ポリイミドフィルム7～9を調製した。各ポリイミドフィルムのHAZE、T.T.、T400、T430、T450、YI (T10)、CTE、Td1及びTgの測定結果を表3に示す。

#### [0125]

[表3]

	実施例								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
金属張膜層体の種類	1	2	3	4	5	6	7	8	9
絶縁樹脂層のポリミド層構成	D/F/D	A/F/A	H/F/H	C/G/C	D/L/D	O/F/D	O/F/D	P/F/D	P/F/D
片面/両面 (金属)	片面	片面	片面	片面	両面	両面	両面	両面	両面
ポリミド層の各層厚み[μm] (総厚み[μm])	1.5/17/1.5 (20)	1.5/17/1.5 (20)	1.5/17/1.5 (20)	1.5/17/1.5 (20)	1.5/22/1.5 (25)	1.5/7/1.5 (10)	6.5/7/6.5 (20)	1.5/7/1.5 (10)	6.5/7/6.5 (20)
ポリミドフィルムの種類	1	2	3	4	5	6	7	8	9
厚み [μm]	20	20	20	20	25	10	20	10	20
HAZE [%]	1.5	1.4	1.6	1.6	4.1	2.6	2.6	2.6	2.6
T.T. [%]	89	90	89	87	86	87	86	88	87
T400 [%]	24	34	32	40	21	34	30	28	25
T430 [%]	67	77	74	73	65	71	70	75	69
T450 [%]	77	85	83	82	86	78	77	79	76
YI <sub>(TiO)</sub>	5.2	3.7	4.0	10	5.2	8.7	9.2	9.1	9.9
CTE [ppm/K]	22	29	22	30	21	20	22	20	24
Td1 [°C]	522	520	520	548	520	520	520	502	502
Tg [°C]	380	380	382	400	380	380	380	380	380
ヒール強度 [kN/m] (プレス側)	1.2	0.7	1.4	0.9	1.2 (1.1)	1.2 (1.1)	1.2 (1.1)	1.1 (1.1)	1.1 (1.1)

## [0126] 比較例 1～2

実施例 1 と同様に、金属張積層体 C 1、C 2 を調製するため、表 4 で示したように、ポリアミド酸の種類と熱処理後の厚みを変えて、絶縁樹脂層 C 1、C 2 を形成し、金属張積層体 C 1、C 2 を調製した。

塩化第二鉄水溶液を用いて、金属張積層体 C 1、C 2 の銅箔をエッチング除去して、ポリイミドフィルム C 1、C 2 を調製した。各ポリイミドフィルムの H A Z E、T. T.、T 4 0 0、T 4 3 0、T 4 5 0、Y I (T<sub>10</sub>)、C T E、T d 1 及び T g の測定結果を表 4 に示す。

## [0127] 比較例 3

ポリアミド酸溶液 G の希釈溶液（粘度；2 0 0 0 0 c P）を用いて、銅箔 1 の上に硬化後の厚みが 2 0 μ m となるように均一に塗布した後、1 2 5 ° C で加熱乾燥し溶媒を除去した。その後、1 2 5 ° C から 3 6 0 ° C まで段階的な熱処理を行い、イミド化を完結し、ポリイミド層 G の絶縁樹脂層を形成し、金属張積層体 C 3 を調製した。金属張積層体 C 3 におけるピール強度は、0 . 4 k N / m であった。

## [0128]

[表4]

	比較例		
	1	2	3
金属張積層体の種類	C 1	C 2	C 3
絶縁樹脂層のポリイミド層構成	K/F/K	I/F/I	G
片面/両面(金属)	片面	片面	片面
ポリイミド層の各層厚み[ $\mu\text{m}$ ] (総厚み[ $\mu\text{m}$ ])	1.5/17/1.5 (20)	1.5/17/1.5 (20)	(20)
ポリイミドフィルムの種類	C 1	C 2	C 3
厚み [ $\mu\text{m}$ ]	20	20	20
HAZE [%]	1.8	1.8	1.2
T.T. [%]	76	84	86
T400 [%]	12	34	42
T430 [%]	76	77	74
T450 [%]	78	84	81
$YI_{(T10)}$	13	4	9.8
CTE [ppm/K]	22	30	14
Td1 [ $^{\circ}\text{C}$ ]	522	520	544
Tg [ $^{\circ}\text{C}$ ]	382	380	256
引張強度 [kN/m]	0.8	0.3	0.4

## [0129] 実施例 10

銅箔 3 (電解銅箔、日本電解社製、ピーラブル (P) 銅箔、厚み ;  $2 \mu\text{m}$  (極薄銅箔) +  $18 \mu\text{m}$  (キャリア銅箔)、 $Rz ; 1.1 \mu\text{m}$ ) の上に、ポリアミド酸溶液 D の希釈溶液 (粘度 ;  $3000 \text{ cP}$ ) を硬化後の厚みが  $1.0 \mu\text{m}$  となるように均一に塗布した後、 $125^{\circ}\text{C}$  で加熱乾燥し、溶媒を除去した。次に、その上にポリアミド酸溶液 F の希釈溶液 (粘度 ;  $20000 \text{ cP}$

を硬化後の厚みが $10\mu\text{m}$ となるように均一に塗布した後、 $125^\circ\text{C}$ で加熱乾燥し溶媒を除去した。更に、その上にポリアミド酸溶液Dの希釈溶液（粘度； $3000\text{cP}$ ）を硬化後の厚みが $1.0\mu\text{m}$ となるように均一に塗布した後、 $125^\circ\text{C}$ で加熱乾燥し溶剤を除去した。このようにして、3層のポリアミド酸層を形成した後、 $125^\circ\text{C}$ から $360^\circ\text{C}$ まで段階的な熱処理を行い、イミド化を完結し、ポリイミド層D／ポリイミド層F／ポリイミド層Dからなる厚みが $12\mu\text{m}$ の絶縁樹脂層10を形成し、金属張積層体10を調製した。金属張積層体10におけるピール強度は、 $1.2\text{kN/m}$ であった。

[0130] 塩化第二鉄水溶液を用いて、銅箔をエッチング除去して、ポリイミドフィルム10を調製した。ポリイミドフィルム10について、HAZE、T、T、T、T400、T430、T450、 $YI_{(T10)}$ 、CTE、Td1、Tg、ピール強度、引張伸度、引張強度及び積層体の反りを求めた。

これらの測定結果を表5に示す。ここで、 $YI_{(T10)}$ は、ポリイミドフィルムの厚みを $10\mu\text{m}$ に換算した黄色度を示す。ピーラブル銅箔の場合、表5の銅箔厚みは、キャリア銅箔を除いた極薄銅箔の厚みを示す（以下の実施例でも同じ）。

[0131] 実施例11～16

実施例1と同様に、金属張積層体11～16を調製するため、表5で示したように、ポリアミド酸の種類と熱処理後の厚みを変えて、絶縁樹脂層11～16を形成し、金属張積層体11～16を調製した。

[0132] ここで、実施例12～15は、銅箔3に代えて、銅箔4（電解銅箔、福田金属箔粉工業社製、商品名；CF-T9DA-SV-9、厚み； $9\mu\text{m}$ 、Rz； $0.8\mu\text{m}$ ）を使用した。

一方、実施例13、15、16は、片面金属張積層体ではなく、両面金属張積層体とした。すなわち、片面金属張積層板を $15\text{cm}\times 15\text{cm}$ にカットし、基材となる銅箔と同じ種類の銅箔を絶縁樹脂層の反対側（ラミネート面）に重ね合わせ、プレス機にて、 $240^\circ\text{C}/30\text{min}$ でプレスを行い、両面金属張積層体13、15、16を調製した。

[0133] 塩化第二鉄水溶液を用いて、金属張積層体 11～16 の銅箔をエッチング除去して、ポリイミドフィルム 11～16 を調製した。各ポリイミドフィルムの HAZE、T.T.、T400、T430、T450、 $YI_{(T10)}$ 、CTE、Td1、Tg、ピール強度、引張伸度、引張強度及び積層体の反りの測定結果を表 5 に示す。

[0134] [表5]

	実施例						
	10	11	12	13	14	15	16
金属張積層体の種類	10	11	12	13	14	15	16
絶縁樹脂層のポリイミド層構成	D/F/D	A/F/A	H/F/H	D/L/D	D/M/D	D/G/D	N
銅箔厚み [ $\mu\text{m}$ ]	2 (P)	2 (P)	9	9	9	9	2 (P)
片面/両面 (金属)	片面	片面	片面	両面	片面	両面	両面
ポリイミド層の各層厚み [ $\mu\text{m}$ ] (総厚み [ $\mu\text{m}$ ])	1/10/1 (12)	1/10/1 (12)	1/10/1 (12)	2/14/2 (18)	1/18/1 (20)	1/6/1 (8)	6 (6)
ポリイミドフィルムの種類	10	11	12	13	14	15	16
厚み [ $\mu\text{m}$ ]	12	12	12	18	20	8	6
HAZE [%]	1.3	1.2	1.4	2.0	1.4	1.3	0.8
T.T. [%]	90	91	90	88	90	86	89
T400 [%]	26	37	35	24	85	67	41
T430 [%]	69	80	78	69	87	76	77
T450 [%]	80	87	85	88	89	79	84
$YI_{(T10)}$	3.5	2.0	2.2	3.0	1.6	4	4.8
CTE [ppm/K]	17.5	18.7	19	14	25	23	22
Td1 [ $^{\circ}\text{C}$ ]	522	520	520	520	400	530	487
Tg [ $^{\circ}\text{C}$ ]	380	380	382	380	380	400	367
ピール強度 [kN/m] (プレス側)	1.2	0.7	1.4	1.2 (1.1)	1.2	1.2 (1.1)	1.0 (0.9)
引張伸度 [%]	28	25	25	40	5	30	51
引張強度 [Mpa]	280	250	300	300	150	290	266
積層体の反り	良	良	良	良	良	良	良

## [0135] 比較例 4～5

実施例 10と同様に、金属張積層体 C4、C5を調製するため、表6で示したように、ポリアミド酸の種類と熱処理後の厚みを変えて、絶縁樹脂層 C4、C5を形成し、金属張積層体 C4、C5を調製した。

塩化第二鉄水溶液を用いて、金属張積層体 C4、C5の銅箔をエッチング除去して、ポリイミドフィルム C4、C5を調製した。各ポリイミドフィルムの HAZE、T.T.、T400、T430、T450、YI、CTE、Td1、Tg、ピール強度、引張伸度、引張強度及び積層体の反りの測定結果の測定結果を表6に示す。

## [0136]

[表6]

	比較例	
	4	5
金属張積層体の種類	C 4	C 5
絶縁樹脂層のポリミド層構成	K/F/K	I/F/I
銅箔厚み [ $\mu\text{m}$ ]	9	2 (P)
片面/両面(金属)	片面	両面
ポリミド層の各層厚み [ $\mu\text{m}$ ] (総厚み [ $\mu\text{m}$ ])	1.5/17/1.5 (20)	1.5/17/1.5 (20)
ポリミドフィルムの種類	C 4	C 5
厚み [ $\mu\text{m}$ ]	20	20
HAZE [%]	1.8	6.2
T.T. [%]	76	84
T400 [%]	12	34
T430 [%]	76	77
T450 [%]	78	84
$YI_{(T10)}$	13	11
CTE [ppm/K]	22	30
Td1 [ $^{\circ}\text{C}$ ]	522	520
Tg [ $^{\circ}\text{C}$ ]	382	380
ビール強度 [kN/m]	0.8	0.3
引張伸度 [%]	25	30
引張強度 [Mpa]	270	270
積層体の反り	良	不可

### 産業上の利用分野

[0137] 本発明の樹脂フィルム及び金属張積層体は、FPC等の電子部品を製造す

るための絶縁材料として、とりわけ半導体素子の実装を伴う無色透明性が要求される透明FPCに好適に用いられる。また、本発明の樹脂フィルムは、液晶表示装置、有機EL表示装置、タッチパネル、カラーフィルター、電子ペーパー等の表示装置及びこれらの構成部品にも適用可能である。

請求の範囲

[請求項1]

複数のポリイミド層を有する樹脂フィルムであって、  
 下記の条件 a 及び b ；

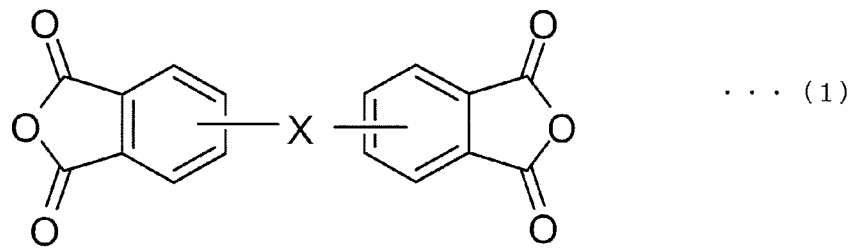
- a) 厚みが 5 μm 以上 200 μm 以下の範囲内であること ；
- b) 全光線透過率が 80% 以上であること ；

を満たし、

前記ポリイミド層の少なくとも 1 層がポリイミド層 (P1) を含有し、前記ポリイミド層 (P1) を構成しているポリイミドは、酸無水物成分から誘導される酸無水物残基と、ジアミン成分から誘導されるジアミン残基と、を含有しており、

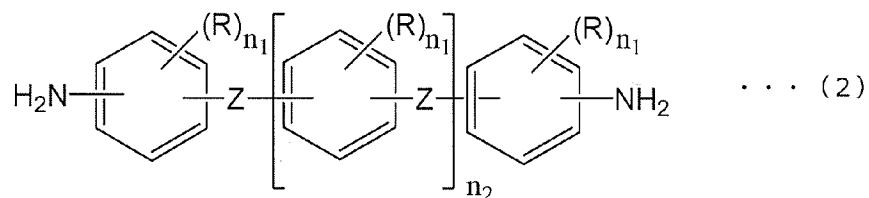
前記ポリイミドは、全酸無水物残基に対し、下記の一般式 (1) で表される芳香族テトラカルボン酸無水物から誘導される酸無水物残基を 50 モル% 以上含有し、全ジアミン残基に対し、下記の一般式 (2) で表わされる芳香族ジアミン化合物から誘導されるジアミン残基を 50 モル% 以上含有することを特徴とする樹脂フィルム。

[化1]



[式 (1) 中、X は単結合、-O-、又は -C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- から選ばれる 2 価の基を示す。]

[化2]



[式(2)中、Rは独立に、ハロゲン原子、又は炭素数1～6のハロゲン原子で置換されてもよいアルキル基若しくはアルコキシ基、又は炭素数1～6の1価の炭化水素基若しくはアルコキシ基で置換されてもよいフェニル基若しくはフェノキシ基を示し、Zは独立に-O-、-S-、-CH<sub>2</sub>-、-CH(CH<sub>3</sub>)-、-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-CO-、-COO-、-SO<sub>2</sub>-、-NH-又は-NHCO-から選ばれる2価の基を示し、n<sub>1</sub>は0～3の整数、n<sub>2</sub>は0～4の整数を示す。]

[請求項2] 前記ポリイミド層(P1)が最外層に位置することを特徴とする請求項1に記載の樹脂フィルム。

[請求項3] 前記条件a及びbに加え、更に、下記の条件c；  
c) 熱膨張係数(CTE)が10ppm/K以上30ppm/K以下の範囲内であること；  
を満たすことを特徴とする請求項1に記載の樹脂フィルム。

[請求項4] 前記ポリイミド層(P1)が全体の厚みに対して1%以上50%未満の範囲内であることを特徴とする請求項1に記載の樹脂フィルム。

[請求項5] 前記条件a及びbに加え、更に、下記の条件d；  
d) HAZEが5%以下であること；  
を満たすことを特徴とする請求項1に記載の樹脂フィルム。

[請求項6] 前記条件a及びbに加え、更に、下記の条件e；  
e) 厚みが10μmであるとき、Y1が10以下であること；  
を満たすことを特徴とする請求項1に記載の樹脂フィルム。

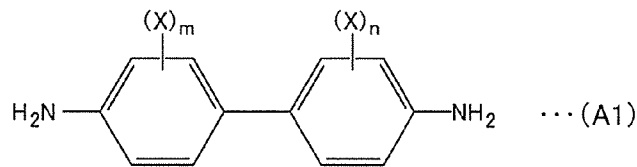
[請求項7] 前記条件a及びbに加え、更に、下記の条件f；  
f) 厚みが50μmであるとき、Y1が30以下であること；  
を満たすことを特徴とする請求項1に記載の樹脂フィルム。

[請求項8] 前記ポリイミド層の主たる層を構成するポリイミドが、フッ素原子を含む芳香族ジアミン化合物から誘導されるジアミン残基及び/又は

フッ素原子を含む芳香族テトラカルボン酸無水物から誘導される酸無水物残基を含むことを特徴とする請求項1に記載の樹脂フィルム。

[請求項9] 前記ポリイミド層の主たる層を構成しているポリイミドは、全ジアミン残基に対して、下記の一般式(A1)で表されるジアミン化合物から誘導されるジアミン残基を50モル%以上含有することを特徴とする請求項8に記載の樹脂フィルム。

[化3]



[一般式(A1)中、置換基Xは独立にフッ素原子で置換されている炭素数1~3のアルキル素基を示し、m及びnは独立に1~4の整数を示す。]

[請求項10] 複数層のポリイミド層を有する絶縁樹脂層と、前記絶縁樹脂層の少なくとも一方の面に積層された金属層と、を備えた金属張積層体であって、

前記絶縁樹脂層が請求項1に記載の樹脂フィルムからなることを特徴とする金属張積層体。

[請求項11] 前記絶縁樹脂層の前記金属層に接するポリイミド層が前記ポリイミド層(P1)であることを特徴とする請求項10に記載の金属張積層体。

[請求項12] 前記金属層の厚みが1μm以上20μm以下の範囲内であることを特徴とする請求項10に記載の金属張積層体。

[請求項13] 前記金属層の前記絶縁樹脂層に接する表面の十点平均粗さRzjisが0.01μm以上0.5μm以下の範囲内であることを特徴とする請求項10に記載の金属張積層体。

[請求項14] 前記絶縁樹脂層と前記金属層との180°ピール強度が0.5kN

／m以上であることを特徴とする請求項10に記載の金属張積層体。

[請求項15]

絶縁樹脂層と、前記絶縁樹脂層の少なくとも一方の面に積層された金属層と、を備えた金属張積層体であって、

前記絶縁樹脂層が、単層又は複数層のポリイミド層からなり、下記の条件a～g；

a) 厚みが5 μm以上20 μm以下の範囲内であること；

b) 熱膨張係数（CTE）が10 ppm/K以上30 ppm/K以下の範囲内であること；

c) 全光線透過率が80%以上であること；

d) YIが10以下であること；

e) HAZEが3%以下であること；

f) ガラス転移温度（Tg）が280℃以上であること；

g) 引張強度が100MPa以上であること；

を満たすことを特徴とする金属積層体。

[請求項16]

複数層のポリイミド層を有する絶縁樹脂層と、前記絶縁樹脂層の少なくとも一方の面に積層された金属層と、を備えた金属張積層体の製造方法であって、

前記絶縁樹脂層が請求項1に記載の樹脂フィルムからなり、

前記樹脂フィルムにおける前記ポリイミド層（P1）の面と前記金属層と重ね合わせて熱圧着する工程を含むことを特徴とする金属張積層体の製造方法。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/024769

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 73/10(2006.01)i; C08G 73/14(2006.01)i; B32B 15/08(2006.01)i; B32B 15/088(2006.01)i; H05K 1/03(2006.01)i

FI: B32B15/08 J; C08G73/14; H05K1/03 610N; H05K1/03 670A; C08G73/10; B32B15/088

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)

C08G73/10; C08G73/14; B32B15/08; B32B15/088; H05K1/03

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	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

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.
X	JP 2010-155360 A (NIPPON STEEL CHEMICAL CO., LTD.) 15.07.2010 (2010-07-15) claims, paragraphs [0033], [0034], [0036], [0038]-[0056], examples, comparative examples, table 1-3	1-16
A	JP 2014-025059 A (NIPPON STEEL & SUMIKIN CHEMICAL CO., LTD.) 06.02.2014 (2014-02-06) claims, examples, entire text	1-16
A	WO 2018/038309 A1 (DAELIM CORPORATION CO., LTD.) 01.03.2018 (2018-03-01) claims, examples	1-16
A	JP 2018-123297 A (TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD.) 09.08.2018 (2018-08-09) claims, examples, entire text	1-16
A	JP 2017-014380 A (JX ENERGY CORPORATION) 19.01.2017 (2017-01-19) claims, examples, entire text	1-16

 Further documents are listed in the continuation of Box C. 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

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
28 August 2020 (28.08.2020)Date of mailing of the international search report  
08 September 2020 (08.09.2020)Name and mailing address of the ISA/  
Japan Patent Office  
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,  
Tokyo 100-8915, JapanAuthorized officer  
  
Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2020/024769

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2018/221607 A1 (UBE INDUSTRIES, LTD.) 06.12.2018 (2018-12-06) claims, examples, entire text	1-16
A	JP 2018-028052 A (NIPPON STEEL & SUMIKIN CHEMICAL CO., LTD.) 22.02.2018 (2018-02-22) claims, examples, entire text	1-16
A	JP 2014-070139 A (ASAHI KASEI E-MATERIALS CORP.) 21.04.2014 (2014-04-21) claims, examples, entire text	1-16

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.  
PCT/JP2020/024769

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2010-155360 A	15 Jul. 2010	(Family: none)	
JP 2014-025059 A	06 Feb. 2014	US 2015/0183932 A1	
		claims, examples	
		US 2016/0244565 A1	
		US 2017/0240707 A1	
		WO 2013/191180 A1	
		CN 104380366 A	
		KR 10-2015-0023728 A	
		TW 201414610 A	
		KR 10-2020-0013079 A	
WO 2018/038309 A1	01 Mar. 2018	JP 2019-528368 A	
		KR 10-2018-0022217 A	
		CN 109689732 A	
		TW 201817776 A	
JP 2018-123297 A	09 Aug. 2018	WO 2018/143314 A1	
		claims, examples	
		TW 201831566 A	
		CN 110249004 A	
		KR 10-2019-0102299 A	
JP 2017-014380 A	19 Jan. 2017	US 2018/0186935 A1	
		claims, examples	
		WO 2017/002663 A1	
		TW 201718725 A	
		CN 107709421 A	
		KR 10-2018-0022854 A	
WO 2018/221607 A1	06 Dec. 2018	KR 10-2019-0061090 A	
		CN 109996839 A	
		TW 201902990 A	
JP 2018-028052 A	22 Feb. 2018	CN 107722268 A	
		KR 10-2018-0018392 A	
		TW 201805340 A	
JP 2014-070139 A	21 Apr. 2014	(Family: none)	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））                  C08G 73/10(2006.01)i; C08G 73/14(2006.01)i; B32B 15/08(2006.01)i; B32B 15/088(2006.01)i;                  H05K 1/03(2006.01)i                  FI: B32B15/08 J; C08G73/14; H05K1/03 610N; H05K1/03 670A; C08G73/10; B32B15/088</p>										
<p>B. 調査を行った分野</p>										
<p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））                  C08G73/10; C08G73/14; B32B15/08; B32B15/088; H05K1/03</p>										
<p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2020年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2020年
日本国実用新案公報	1922 - 1996年									
日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年									
日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年									
日本国登録実用新案公報	1994 - 2020年									
<p>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）</p>										
<p>C. 関連すると認められる文献</p>										
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								
X	JP 2010-155360 A（新日鐵化学株式会社）15.07.2010（2010-07-15） 特許請求の範囲、[0033]、[0034]、[0036]、[0038] - [0056]、実施例及び比較例、表1～3	1-16								
A	JP 2014-025059 A（新日鉄住金化学株式会社）06.02.2014（2014-02-06） 特許請求の範囲、実施例及び全文	1-16								
A	WO 2018/038309 A1（DAELIM CORPORATION CO., LTD.）01.03.2018（2018-03-01） Claims and Examples	1-16								
A	JP 2018-123297 A（東京応化工業株式会社）09.08.2018（2018-08-09） 特許請求の範囲、実施例及び全文	1-16								
A	JP 2017-014380 A（JXエネルギー株式会社）19.01.2017（2017-01-19） 特許請求の範囲、実施例及び全文	1-16								
A	WO 2018/221607 A1（宇部興産株式会社）06.12.2018（2018-12-06） 特許請求の範囲、実施例及び全文	1-16								
<p><input checked="" 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。</p>										
* 引用文献のカテゴリー	<p>“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</p>									
“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	<p>“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</p>									
“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	<p>“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</p>									
“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）	<p>“&amp;” 同一パテントファミリー文献</p>									
“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										
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日									
28.08.2020	08.09.2020									
名称及びあて先	権限のある職員（特許庁審査官）									
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	大▲わき▼ 弘子 4S 3346									
	電話番号 03-3581-1101 内線 3474									

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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	JP 2018-028052 A (新日鉄住金化学株式会社) 22.02.2018 (2018 - 02 - 22) 特許請求の範囲、実施例及び全文	1-16
A	JP 2014-070139 A (旭化成イーマテリアルズ株式会社) 21.04.2014 (2014 - 04 - 21) 特許請求の範囲、実施例及び全文	1-16

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/JP2020/024769

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2010-155360 A	15.07.2010	(ファミリーなし)	
JP 2014-025059 A	06.02.2014	US 2015/0183932 A1 Claims and Examples US 2016/0244565 A1 US 2017/0240707 A1 WO 2013/191180 A1 CN 104380366 A KR 10-2015-0023728 A TW 201414610 A KR 10-2020-0013079 A	
WO 2018/038309 A1	01.03.2018	JP 2019-528368 A KR 10-2018-0022217 A CN 109689732 A TW 201817776 A	
JP 2018-123297 A	09.08.2018	WO 2018/143314 A1 Claims and Examples TW 201831566 A CN 110249004 A KR 10-2019-0102299 A	
JP 2017-014380 A	19.01.2017	US 2018/0186935 A1 Claims and Examples WO 2017/002663 A1 TW 201718725 A CN 107709421 A KR 10-2018-0022854 A	
WO 2018/221607 A1	06.12.2018	KR 10-2019-0061090 A CN 109996839 A TW 201902990 A	
JP 2018-028052 A	22.02.2018	CN 107722268 A KR 10-2018-0018392 A TW 201805340 A	
JP 2014-070139 A	21.04.2014	(ファミリーなし)	