

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B1)

(11)特許番号
特許第7183377号
(P7183377)

(45)発行日 令和4年12月5日(2022.12.5)

(24)登録日 令和4年11月25日(2022.11.25)

(51)国際特許分類	F I		
C 0 8 J 5/18 (2006.01)	C 0 8 J 5/18		C F G
B 3 2 B 15/088 (2006.01)	B 3 2 B 15/088		
B 3 2 B 27/34 (2006.01)	B 3 2 B 27/34		
C 0 8 G 73/10 (2006.01)	C 0 8 G 73/10		

請求項の数 10 (全49頁)

(21)出願番号	特願2021-192532(P2021-192532)	(73)特許権者	000002093 住友化学株式会社 東京都中央区日本橋二丁目7番1号
(22)出願日	令和3年11月26日(2021.11.26)	(74)代理人	100106518 弁理士 松谷 道子
審査請求日	令和3年12月9日(2021.12.9)	(74)代理人	100104592 弁理士 森住 憲一
早期審査対象出願		(74)代理人	100224591 弁理士 畑 征志
		(72)発明者	塚田 洋行 大阪府大阪市此花区春日出中三丁目1番 98号 住友化学株式会社内
		(72)発明者	小沼 勇輔 大阪府大阪市此花区春日出中三丁目1番 98号 住友化学株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリイミド系樹脂

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

テトラカルボン酸無水物由来の構成単位(A)とジアミン由来の構成単位(B)とを含有するポリイミド系樹脂を含むポリイミド系フィルムであって、

テトラカルボン酸無水物由来の構成単位(A)は、エステル結合含有テトラカルボン酸無水物由来の構成単位(A1)及びビフェニル骨格含有テトラカルボン酸無水物由来の構成単位(A2)を含み、

ジアミン由来の構成単位(B)は、ビフェニル骨格含有ジアミン由来の構成単位(B1)を含み、

前記構成単位(A1)の含有量は、前記構成単位(A)の総量に対して15~75モル%であり、

前記構成単位(A2)の含有量は、前記構成単位(A)の総量に対して25~85モル%であり、

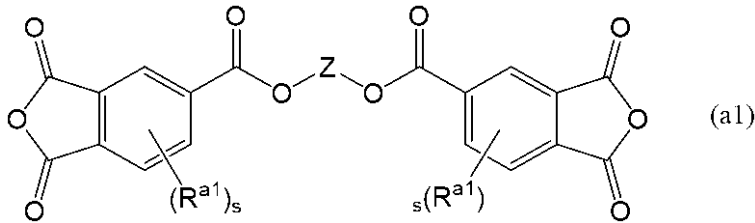
前記構成単位(A1)と前記構成単位(A2)との合計含有量は、前記構成単位(A)の総量に対して60モル%以上であり、

前記構成単位(B1)の含有量は、前記構成単位(B)の総量に対して30モル%を超え、

前記構成単位(A1)は、式(a1)：

10

【化 1】



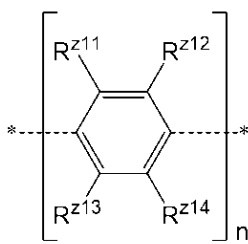
[式 (a 1) 中、

R^{a1} は、互いに独立に、ハロゲン原子、ハロゲン原子を有してもよい、アルキル基、10
アルコキシ基、アリアル基、又はアリアルオキシ基を表し、

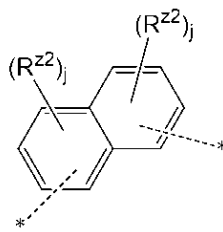
s は互いに独立に、0 ~ 3 の整数を表し、

Z は、式 (z 1)、式 (z 2)、又は式 (z 3) :

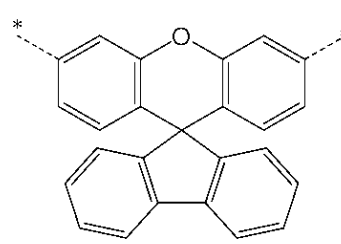
【化 2】



(z1)



(z2)



(z3)

20

[式 (z 1) ~ 式 (z 3) 中、 $R^{z11} \sim R^{z14}$ は、互いに独立に、水素原子、又はハロゲン原子を有してもよい 1 価の炭化水素基を表し、

R^{z2} は、互いに独立に、ハロゲン原子を有してもよい 1 価の炭化水素基を表し、

n は 1 ~ 4 の整数を表し、

j は、互いに独立に、0 ~ 3 の整数を表し、

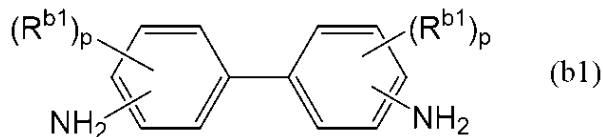
* は結合手を表す]

で表される 2 価の有機基である] 30

で表されるテトラカルボン酸無水物由来の構成単位 (a 1) であり、

前記構成単位 (B 1) は、式 (b 1) :

【化 3】



[式 (b 1) 中、 R^{b1} は、互いに独立に、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、
炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、又は炭素数 6 ~ 12 のアリアル基を表し、40

p は 0 ~ 4 の整数を表す]

で表されるジアミン由来の構成単位 (b 1) であり、

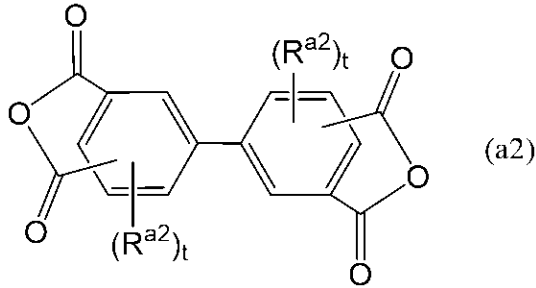
前記ポリイミド系フィルムの 10 GHz における誘電正接は 0.003 以下である、ポリイミド系フィルム。

【請求項 2】

前記構成単位 (A 2) は、式 (a 2) :

50

【化 4】



10

[式 (a 2) 中、 R^{a2} は、互いに独立に、ハロゲン原子、ハロゲン原子を有してもよい、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、又はアリールオキシ基を表し、

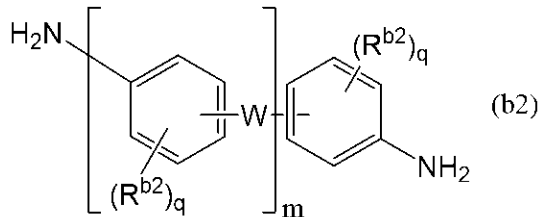
t は、互いに独立に、0 ~ 3 の整数を表す]

で表されるテトラカルボン酸無水物由来の構成単位 (a 2) である、請求項 1 に記載のポリイミド系フィルム。

【請求項 3】

前記構成単位 (B) は、式 (b 2) :

【化 5】



20

[式 (b 2) 中、 R^{b2} は、互いに独立に、ハロゲン原子、ハロゲン原子を有してもよい、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、又はアリールオキシ基を表し、 R^{b2} に含まれる水素原子は、互いに独立に、ハロゲン原子で置換されていてもよく、

W は、互いに独立に、 $-O-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CH_2-CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-COO-$ 、 $-OOC-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 又は $-N(R^c)-$ を表し、 R^c は水素原子、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数 1 ~ 12 の一価の炭化水素基を表し、

m は 2 ~ 4 の整数を表し、

q は互いに独立に、0 ~ 4 の整数を表す]

で表されるジアミン由来の構成単位 (b 2) をさらに含む、請求項 1 又は 2 に記載のポリイミド系フィルム。

【請求項 4】

前記構成単位 (b 2) 中、 m が 3 であり、W が互いに独立に、 $-O-$ 又は $-C(CH_3)_2-$ である、請求項 3 に記載のポリイミド系フィルム。

【請求項 5】

前記ポリイミド系樹脂は、ガラス転移温度が 200 ~ 290 である、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のポリイミド系フィルム。

40

【請求項 6】

厚さは 5 ~ 100 μm である、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のポリイミド系フィルム。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載のポリイミド系フィルムの片面又は両面に銅箔層を含む積層フィルム。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載のポリイミド系フィルムを含むフレキシブルプリント回路基板。

50

【請求項 9】

テトラカルボン酸無水物由来の構成単位とジアミン由来の構成単位とを含むポリイミド樹脂前駆体溶液を基材上に塗工する工程、及び

200 以上500 以下の熱処理によって、ポリイミド樹脂前駆体をイミド化する工程を含む、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載のポリイミド系フィルムの製造方法。

【請求項 10】

テトラカルボン酸無水物由来の構成単位 (A) とジアミン由来の構成単位 (B) とを含有するポリイミド系樹脂であって、

テトラカルボン酸無水物由来の構成単位 (A) は、エステル結合含有テトラカルボン酸無水物由来の構成単位 (A1) 及びビフェニル骨格含有テトラカルボン酸無水物由来の構成単位 (A2) を含み、

ジアミン由来の構成単位 (B) は、ビフェニル骨格含有ジアミン由来の構成単位 (B1) を含み、

前記構成単位 (A1) の含有量は、前記構成単位 (A) の総量に対して 15 ~ 75 モル % であり、

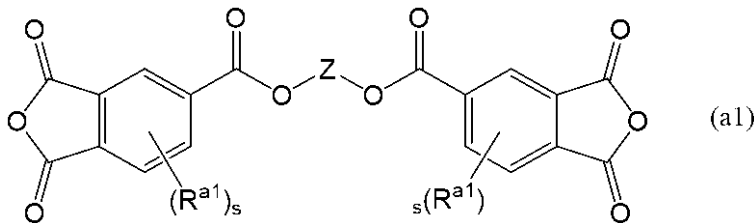
前記構成単位 (A2) の含有量は、前記構成単位 (A) の総量に対して 25 ~ 85 モル % であり、

前記構成単位 (A1) と前記構成単位 (A2) との合計含有量は、前記構成単位 (A) の総量に対して 60 モル % 以上であり、

前記構成単位 (B1) の含有量は、前記構成単位 (B) の総量に対して 30 モル % を超え、

前記構成単位 (A1) は、式 (a1) :

【化 6】



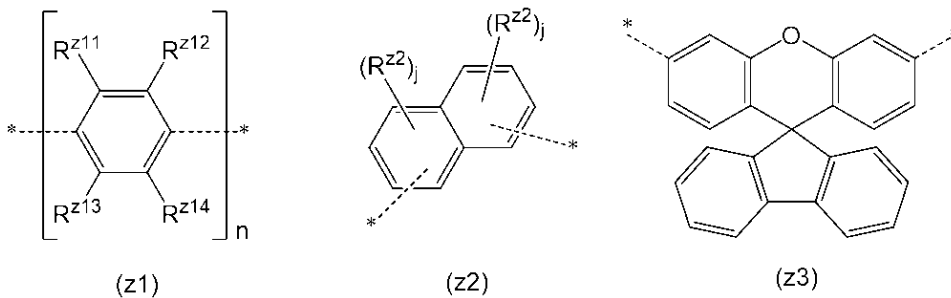
[式 (a1) 中、

R^{a1} は、互いに独立に、ハロゲン原子、ハロゲン原子を有してもよい、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、又はアリールオキシ基を表し、

s は互いに独立に、0 ~ 3 の整数を表し、

Z は、式 (z1)、式 (z2)、又は式 (z3) :

【化 7】



[式 (z1) ~ 式 (z3) 中、R^{z11} ~ R^{z14} は、互いに独立に、水素原子、又はハロゲン原子を有してもよい 1 価の炭化水素基を表し、

R^{z2} は、互いに独立に、ハロゲン原子を有してもよい 1 価の炭化水素基を表し、

n は 1 ~ 4 の整数を表し、

j は、互いに独立に、0 ~ 3 の整数を表し、

10

20

30

40

50

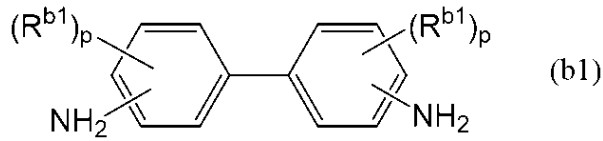
* は結合手を表す]

で表される 2 価の有機基である]

で表されるテトラカルボン酸無水物由来の構成単位 (a 1) であり、

前記構成単位 (B 1) は、式 (b 1) :

【化 8】



10

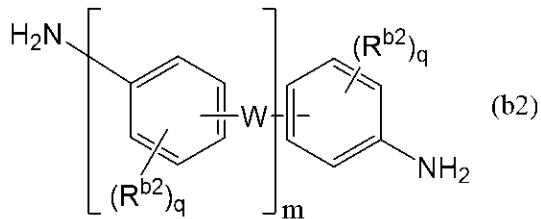
[式 (b 1) 中、 R^{b1} は、互いに独立に、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、又は炭素数 6 ~ 12 のアリアル基を表し、

p は 0 ~ 4 の整数を表す]

で表されるジアミン由来の構成単位 (b 1) であり、

前記構成単位 (B) は、式 (b 2) :

【化 9】



20

[式 (b 2) 中、 R^{b2} は、互いに独立に、ハロゲン原子、ハロゲン原子を有してもよい、アルキル基、アルコキシ基、アリアル基、又はアリアルオキシ基を表し、 R^{b2} に含まれる水素原子は、互いに独立に、ハロゲン原子で置換されていてもよく、

W は、互いに独立に、 $-O-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CH_2-CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-COO-$ 、 $-OOC-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 又は $-N(R^c)-$ を表し、 R^c は水素原子、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数 1 ~ 12 の一価の炭化水素基を表し、

30

m は 2 ~ 4 の整数を表し、

q は互いに独立に、0 ~ 4 の整数を表す]

で表されるジアミン由来の構成単位 (b 2) をさらに含む、ポリイミド系樹脂。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

高周波帯域用のプリント回路基板やアンテナ基板に対応可能な基板材料などに利用できるポリイミド系フィルムを形成可能なポリイミド系樹脂、該ポリイミド系フィルム及びその製造方法、並びに該ポリイミド系フィルムを含む積層フィルム及びフレキシブルプリント回路基板に関する。

40

【背景技術】

【0002】

フレキシブルプリント回路基板 (以下、FPC と記載することがある) は、薄く軽量で可撓性を有するため、立体的、高密度な実装が可能であり、携帯電話、ハードディスク等の多くの電子機器に使用され、その小型化、軽量化に寄与している。従来、FPC には、耐熱性、機械的物性、電気絶縁性に優れるポリイミド樹脂が広く用いられており、例えば、FPC に使用される銅張積層板 (以下、CCL と略することがある) として、単層または複数層のポリイミドフィルムの片面または両面に銅箔層を有する積層体が知られている。

近年、5G と称される第 5 世代移動通信システムが本格的に普及しつつある (例えば特許文献 1)。

50

【 0 0 0 3 】

【文献】特開 2 0 2 1 - 1 6 1 2 8 5 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 4 】

しかし、従来用いられてきたポリイミド材料では、5 G の通信に用いられる高周波信号を伝送する際に、伝送損失が大きく、電気信号のロスや信号の遅延時間が長くなる等の不都合が生じる。そのため、伝送損失の低減を目的として、誘電正接（以下、D f と記載することがある）及び比誘電率（以下、D k と記載することがある）の低いポリイミドフィルムが検討されているが、比誘電率及び誘電正接が十分に低いポリイミドフィルムは見出されていない。

10

【 0 0 0 5 】

したがって、本発明の目的は、高周波帯域での伝送損失の低い C C L を形成し得る、D f の低いポリイミド系フィルムを形成可能なポリイミド系樹脂、該ポリイミド系フィルム及びその製造方法、並びに該ポリイミド系フィルムを含む積層フィルム及びフレキシブルプリント回路基板を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 6 】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、本発明に到達した。すなわち本発明は、以下の好適な態様を提供するものである。

20

【 0 0 0 7 】

[1] テトラカルボン酸無水物由来の構成単位 (A) とジアミン由来の構成単位 (B) とを含有するポリイミド系樹脂であって、

テトラカルボン酸無水物由来の構成単位 (A) は、エステル結合含有テトラカルボン酸無水物由来の構成単位 (A 1) 及びビフェニル骨格含有テトラカルボン酸無水物由来の構成単位 (A 2) を含み、

ジアミン由来の構成単位 (B) は、ビフェニル骨格含有ジアミン由来の構成単位 (B 1) を含み、

前記構成単位 (A 1) の含有量は、前記構成単位 (A) の総量に対して 1 5 ~ 7 5 モル % であり、

30

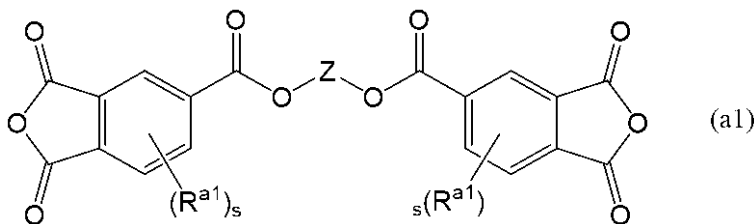
前記構成単位 (A 2) の含有量は、前記構成単位 (A) の総量に対して 2 5 ~ 8 5 モル % であり、

前記構成単位 (A 1) と前記構成単位 (A 2) との合計含有量は、前記構成単位 (A) の総量に対して 6 0 モル % 以上であり、

前記構成単位 (B 1) の含有量は、前記構成単位 (B) の総量に対して 3 0 モル % を超える、ポリイミド系樹脂。

[2] 前記構成単位 (A 1) は、式 (a 1) :

【化 1 】



40

[式 (a 1) 中、Z は 2 価の有機基を表し、

R^{a1} は、互いに独立に、ハロゲン原子、ハロゲン原子を有してもよい、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、又はアリーロキシ基を表し、

s は互いに独立に、0 ~ 3 の整数を表す]

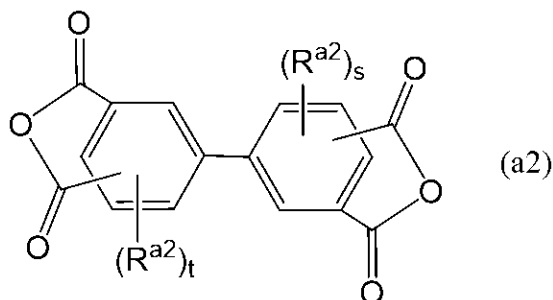
で表されるテトラカルボン酸無水物由来の構成単位 (a 1) である、請求項 1 に記載のポ

50

リイミド系樹脂。

[3] 前記構成単位 (A 2) は、式 (a 2) :

【化 2】



10

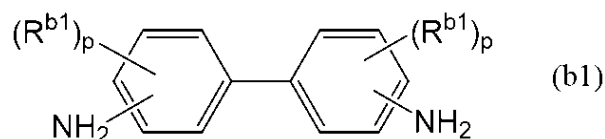
[式 (a 2) 中、 R^{a2} は、互いに独立に、ハロゲン原子、ハロゲン原子を有してもよい、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、又はアリールオキシ基を表し、

s は、互いに独立に、0 ~ 3 の整数を表す]

で表されるテトラカルボン酸無水物由来の構成単位 (a 2) である、[1] 又は [2] に記載のポリイミド系樹脂。

[4] 前記構成単位 (B 1) は、式 (b 1) :

【化 3】



20

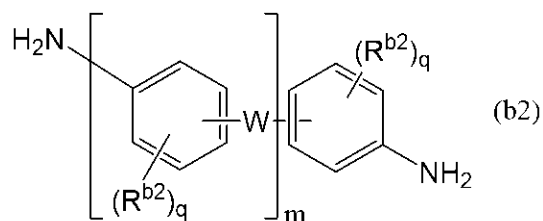
[式 (b 1) 中、 R^{b1} は、互いに独立に、ハロゲン原子、ハロゲン原子を有してもよい、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、又はアリールオキシ基を表し、

p は 0 ~ 4 の整数を表す]

で表されるジアミン由来の構成単位 (b 1) である、[1] ~ [3] のいずれかに記載のポリイミド系樹脂。

[5] 前記構成単位 (B) は、式 (b 2) :

【化 4】



30

[式 (b 2) 中、 R^{b2} は、互いに独立に、ハロゲン原子、ハロゲン原子を有してもよい、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、又はアリールオキシ基を表し、 R^{b2} に含まれる水素原子は、互いに独立に、ハロゲン原子で置換されていてもよく、

40

W は、互いに独立に、 $-O-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CH_2-CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-COO-$ 、 $-OOC-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 又は $-N(R^c)-$ を表し、 R^c は水素原子、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数 1 ~ 12 の一価の炭化水素基を表し、

m は 0 ~ 4 の整数を表し、

q は互いに独立に、0 ~ 4 の整数を表す]

で表されるジアミン由来の構成単位 (b 2) を含む、[1] ~ [4] のいずれかに記載のポリイミド系樹脂。

[6] 前記構成単位 (b 2) 中、 m が 3 であり、 W が互いに独立に、 $-O-$ 又は $-C(C$

50

A 2)との合計含有量が、前記構成単位(A)の総量に対して60モル%以上であり、前記構成単位(B1)の含有量が、前記構成単位(B)の総量に対して30モル%を超える。

本明細書中、ポリイミドをPIと略することがある。本発明において「由来の構成単位」とは、「由来する構成単位」を意味し、例えば「テトラカルボン酸無水物由来の構成単位(A)」は「テトラカルボン酸無水物に由来する構成単位(A)」を意味する。

【0012】

本発明者は、PI系樹脂において、前記構成単位(A1)の含有量が15~75モル%、前記構成単位(A2)の含有量が25~85モル%、前記構成単位(A1)と前記構成単位(A2)との合計含有量が60モル%以上、及び前記構成単位(B1)の含有量が30モル%超であると、Dfの低いPI系フィルムが得られることを見出した。これは、構成単位(A1)、構成単位(A2)及び構成単位(B1)の含有量を上記範囲内とすると、PI系樹脂が分子回転が抑制された高次構造を形成しやすく、またイミド基濃度が低下しやすいことからPI系樹脂の耐吸湿性が向上しやすく、これにより得られるPI系フィルムのDfが低減しやすいためだと推定される。

10

【0013】

一方、前記構成単位(A1)、構成単位(A2)及びこれらの合計量、並びに構成単位(B1)の含有量の少なくともいずれかが上記の範囲外であると、得られるPI系フィルムのDfは高くなる傾向がある。

【0014】

<テトラカルボン酸無水物由来の構成単位(A)>

20

本発明のPI系樹脂は、テトラカルボン酸無水物由来の構成単位(A)を含む。

【0015】

(エステル基含有テトラカルボン酸無水物由来の構成単位(A1))

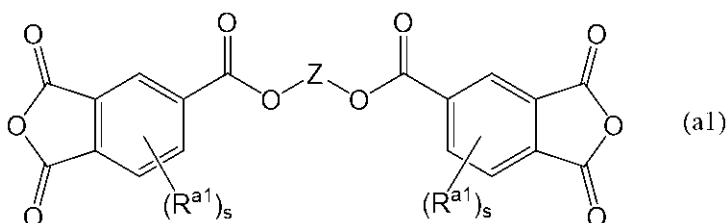
構成単位(A)は、エステル基含有テトラカルボン酸無水物由来の構成単位(A1)を含む。構成単位(A)が前記構成単位(A1)を含むと、分子配向性を有するエステル結合がPI系樹脂に組み込まれるため、配向しやすく、得られるPI系フィルムのDfを低減しやすい。また、線膨張係数(以下、CTEと記載することがある)を低減しやすく、PI系フィルムの寸法安定性を高めやすい。さらに、イミド化温度が例えば350以下の低温であってもDfが低くなりやすいため、銅箔との積層構成でPI系樹脂前駆体塗膜を熱イミド化することにより該CCLを製造しても、銅箔表面の劣化を抑制しやすく、優れた高周波特性を有するCCLが得られやすい。

30

【0016】

本発明の一実施形態において、構成単位(A1)は、エステル結合を含有していれば特に制限されず、構成単位(A1)に含有されるエステル結合は1つであっても2つ以上であってもよいが、得られるPI系フィルムのDfを低減しやすい観点からは、式(a1)：

【化5】



40

[式(a1)中、Zは2価の有機基を表し、

R^{a1}は、互いに独立に、ハロゲン原子、ハロゲン原子を有してもよい、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、又はアリールオキシ基を表し、

sは互いに独立に、0~3の整数を表す]

で表されるテトラカルボン酸無水物由来の構成単位(a1)であることが好ましい。

【0017】

式(a1)におけるR^{a1}は、互いに独立に、ハロゲン原子、ハロゲン原子を有しても

50

よい、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、又はアリーロキシ基を表し、得られるPI系フィルムのDfを低減しやすい観点から、好ましくは互いに独立に、炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のアルコキシ基又は炭素数6~12のアリール基を表す。

炭素数1~6のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、2-メチル-ブチル基、3-メチルブチル基、2-エチル-プロピル基、n-ヘキシル基等が挙げられる。

炭素数1~6のアルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基及びシクロヘキシルオキシ基等が挙げられる。

10

炭素数6~12のアリール基としては、例えばフェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基及びビフェニル基等が挙げられる。

R^{a1}に含まれる水素原子は、互いに独立に、ハロゲン原子で置換されていてもよく、該ハロゲン原子としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

これらの中でも、PI系フィルムのDfを低減しやすい観点から、R^{a1}としては、互いに独立に、好ましくは炭素数1~6のアルキル基が挙げられ、より好ましくは炭素数1~3のアルキル基が挙げられる。

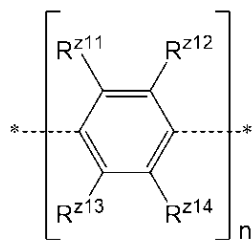
また、式(a1)におけるsは、互いに独立に、0~3の整数を表し、好ましくは0又は1、より好ましくは0を表す。

20

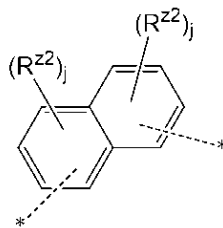
【0018】

式(a1)におけるZは2価の有機基を表し、2価の有機基としては、好ましくは炭素数4~40の2価の有機基を表し、より好ましくは環状構造を有する炭素数4~40の2価の有機基を表し、さらに好ましくは芳香環を有する炭素数4~40の2価の有機基を表す。これらの中でも、得られるPI系フィルムのDfを低減しやすい観点から、Zは、式(z1)、式(z2)、式(z3)：

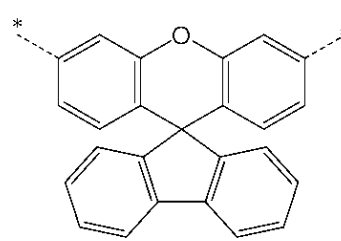
【化6】



(z1)



(z2)



(z3)

30

[式(z1)~式(z3)中、R^{z11}~R^{z14}は、互いに独立に、水素原子、又はハロゲン原子を有してもよい1価の炭化水素基を表し、

R^{z2}は、互いに独立に、ハロゲン原子を有してもよい1価の炭化水素基を表し、

40

nは1~4の整数を表し、

jは、互いに独立に、0~3の整数を表し、

*は結合手を表す]

で表される2価の有機基であることが好ましく、式(z1)で表される2価の有機基であることがより好ましい。

【0019】

本発明の一実施形態において、式(z1)におけるR^{z11}~R^{z14}は、互いに独立に、水素原子、又はハロゲン原子を有してもよい1価の炭化水素基を表す。

1価の炭化水素基としては、芳香族炭化水素基、脂環族炭化水素基、脂肪族炭化水素基が挙げられる。

50

芳香族炭化水素基としては、例えばフェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、ビフェニル基などのアール基などが挙げられる。

脂環族炭化水素基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基などが挙げられる。

脂肪族炭化水素基としては、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、2-メチル-ブチル基、3-メチルブチル基、2-エチル-プロピル基、*n*-ヘキシル、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*tert*-オクチル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基等のアルキル基などが挙げられる。

$R^{z11} \sim R^{z14}$ は、PI系フィルムのDfを低減しやすい観点から、互いに独立に、好ましくは水素原子、又はハロゲン原子を有してもよいアルキル基、より好ましくは水素原子、又はハロゲン原子を有してもよい1~6のアルキル基、さらに好ましくは水素原子、又はハロゲン原子を有してもよい1~3のアルキル基、特に好ましくは水素原子を表す。

【0020】

本発明の一実施形態において、式(z2)における R^{z2} は、互いに独立に、ハロゲン原子を有してもよい1価の炭化水素基を表し、1価の炭化水素基としては、上記に例示のものが挙げられる。 R^{z2} は、PI系フィルムの機械物性及び熱物性を向上しやすい観点から、互いに独立に、好ましくはハロゲン原子を有してもよいアルキル基、より好ましくはハロゲン原子を有してもよい炭素数1~6のアルキル基、さらに好ましくはハロゲン原子を有してもよい炭素数1~3のアルキル基を表す。本明細書において、機械物性とは、屈曲耐性、耐折れ性、及び、弾性率を含む機械的物性を意味し、機械物性が向上するとは、例えば、屈曲耐性及び/又は弾性率が高くなることを示す。また、熱物性とは、ガラス転移温度(以下、Tgと記載することがある)、CTE、熱による変性及び劣化が少ないこと、加熱後の変形が少ないことを含む熱的物性を意味し、熱物性が向上するとは、例えば、Tgが高くなること、及び/又は、CTEが低くなることを示す。

【0021】

本発明の一実施形態において、PI系フィルムのDfを低減しやすく、屈曲耐性を向上しやすい観点から、式(z1)における $R^{z11} \sim R^{z14}$ を有するベンゼン環において、 $R^{z11} \sim R^{z14}$ の少なくとも1つがハロゲン原子を有してもよい1価の炭化水素基であってもよいが、 $R^{z11} \sim R^{z14}$ が全て水素原子であることが好ましい。

【0022】

式(z2)におけるjは、互いに独立に、0~3を表す。本発明の一実施形態において、PI系フィルムのDfを低減しやすい観点から、jは互いに独立に、好ましくは0又は1、より好ましくは0であり、さらに好ましくはjは全て0である。

【0023】

式(z1)において、nは1~4の整数を表し、PI系フィルムのDfを低減しやすい観点から、好ましくは1~3の整数、より好ましくは1又は2、特に好ましくは2を表す。

【0024】

本発明の好適な一実施形態において、式(a1)は、式(a1')又は式(a1''):

10

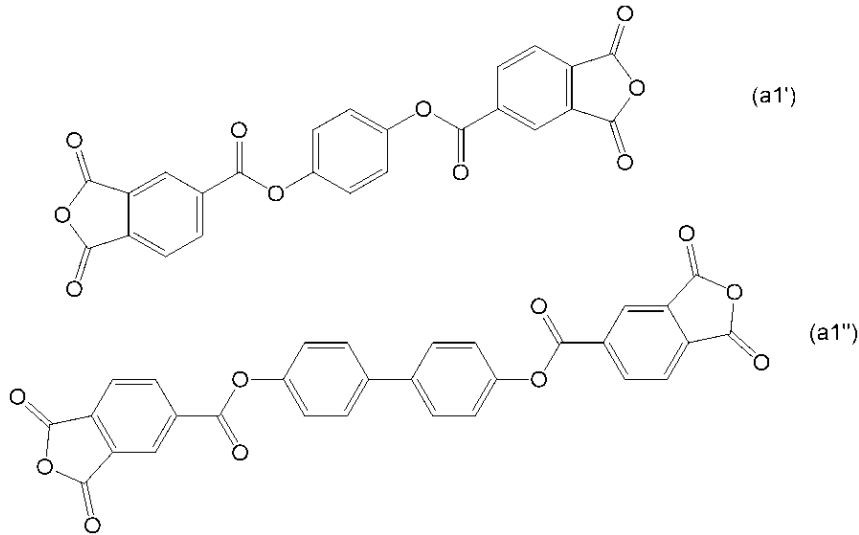
20

30

40

50

【化 7】



10

で表されることが好ましい。PI系樹脂が、構成単位(A1)として、式(a1)、特に式(a1')又は式(a1'')で表されるテトラカルボン酸無水物由来の構成単位を含むと、得られるPI系フィルムのDfを低減しやすい。さらに、イミド化温度が例えば350以下の低温であってもDfが低くなりやすいため、銅箔との積層構成でPI系樹脂前駆体塗膜を熱イミド化することにより該CCLを製造しても、銅箔表面の劣化を抑制しやすく、優れた高周波特性を有するCCLが得られやすい。

20

【0025】

本発明のPI系樹脂において、構成単位(A1)の含有量は、構成単位(A)の総量に対して、15モル%以上、好ましくは20モル%以上、より好ましくは27モル%以上、さらに好ましくは30モル%以上、さらにより好ましくは35モル%以上、特に好ましくは40モル%以上、特により好ましくは45モル%以上であり、75モル%以下、好ましくは70モル%以下、より好ましくは65モル%以下、さらに好ましくは60モル%以下である。構成単位(A1)の含有量が上記範囲であると、PI系樹脂の配向が生じやすく、得られるPI系フィルムのDfが低減しやすく、かつ屈曲耐性を向上しやすい。前記構成単位の割合は、例えば¹H-NMRを用いて測定することができ、又は原料の仕込み比から算出することもできる。

30

【0026】

(ビフェニル骨格含有テトラカルボン酸無水物由来の構成単位(A2))

構成単位(A)は、ビフェニル骨格含有テトラカルボン酸無水物由来の構成単位(A2)を含む。構成単位(A)が前記構成単位(A2)を含むと、PI系フィルムのDfを低減しやすい。

【0027】

本発明の一実施形態において、構成単位(A2)は、ビフェニル骨格を含有していれば特に制限されず、構成単位(A2)に含有されるビフェニル骨格は1つであっても2つ以上であってもよい。また、本発明の一実施形態において、構成単位(A2)は、ビフェニル骨格を含有し、エステル結合を含有しない構成単位であることが好ましく、本明細書において、エステル結合及びビフェニル骨格の両方を含有するテトラカルボン酸無水物由来の構成単位は、構成単位(A2)ではなく、エステル結合含有テトラカルボン酸無水物由来の構成単位(A1)に分類される。

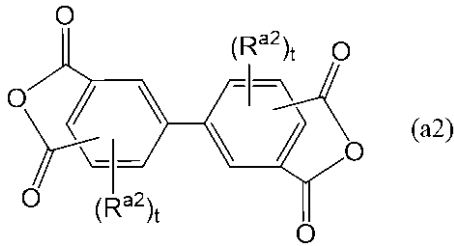
40

【0028】

本発明の一実施形態において、構成単位(A2)は、式(a2)：

50

【化 8】



[式 (a 2) 中、 R^{a2} は、互いに独立に、ハロゲン原子、ハロゲン原子を有してもよい、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、又はアリールオキシ基を表し、
 t は、互いに独立に、0 ~ 3 の整数を表す]

で表されるテトラカルボン酸無水物由来の構成単位 (a 2) であることが好ましい。

【 0 0 2 9】

式 (a 2) における R^{a2} は、互いに独立に、ハロゲン原子、ハロゲン原子を有してもよい、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、又はアリールオキシ基を表し、得られる P I 系フィルムの D f を低減しやすく、屈曲耐性を向上しやすい観点から、好ましくは互いに独立に、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基又は炭素数 6 ~ 12 のアリール基を表す。炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基及び炭素数 6 ~ 12 のアリール基としては、上記に例示のものが挙げられる。 R^{a2} に含まれる水素原子は、互いに独立に、ハロゲン原子で置換されていてもよく、ハロゲン原子としては上記に例示のものが挙げられる。これらの中でも、得られる P I 系フィルムの D f を低減しやすく、屈曲耐性を向上しやすい観点から、 R^{a2} は、互いに独立に、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基が好ましく、炭素数 1 ~ 3 のアルキル基がより好ましい。

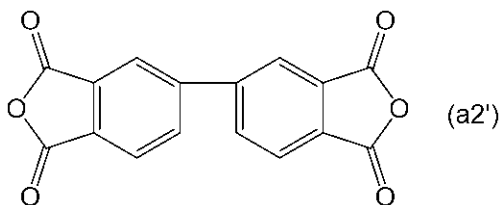
【 0 0 3 0】

式 (a 2) におけるビフェニル骨格を構成するベンゼン環に結合する 2 つのカルボン酸無水物の結合位置は特に制限されず、2 つのベンゼン環を結合する単結合を基準に、互いに独立に、3, 4 -、又は、2, 3 - であってもよく、得られる P I 系フィルムの D f を低減しやすく、屈曲耐性を向上しやすい観点から、3, 4 - であることが好ましい。 t は、互いに独立に、0 ~ 3 の整数を表し、得られる P I 系フィルムの D f を低減しやすく、屈曲耐性を向上しやすい観点から、好ましくは 0 ~ 2 の整数、より好ましくは 0 又は 1 を表す。

【 0 0 3 1】

本発明の好適な一実施形態において、式 (a 2) は、式 (a 2 ') :

【化 9】



で表されることが好ましい。P I 系樹脂が、構成単位 (A 2) として、式 (a 2)、特に式 (a 2 ') で表されるテトラカルボン酸無水物由来の構成単位を含むと、得られる P I 系フィルムの D f を低減しやすく、屈曲耐性を向上しやすい。さらに、イミド化温度が例えば 350 以下の低温であっても D f が低くなりやすいため、銅箔との積層構成で P I 系樹脂前駆体塗膜を熱イミド化することにより該 C C L を製造しても、銅箔表面の劣化を抑制しやすく、優れた高周波特性を有する C C L が得られやすい。

【 0 0 3 2】

本発明において、構成単位 (A 2) の含有量は、構成単位 (A) の総量に対して、25 モル%以上、好ましくは 30 モル%以上、より好ましくは 35 モル%以上、さらに好まし

10

20

30

40

50

くは40モル%以上、さらにより好ましくは45モル%以上であり、85モル%以下、好ましくは80モル%以下、より好ましくは75モル%以下、さらに好ましくは70モル%以下、さらにより好ましくは65モル%以下である。構成単位(A2)の含有量が上記範囲であると、PI系樹脂の配向が生じやすいため、PI系フィルムのDfが低減しやすい。前記構成単位の割合は、例えば¹H-NMRを用いて測定することができ、又は原料の仕込み比から算出することもできる。

【0033】

本発明のPI系樹脂において、構成単位(A1)と構成単位(A2)との合計含有量は、構成単位(A)の総量に対して、60モル%以上、好ましくは70モル%以上、より好ましくは80モル%以上、さらに好ましくは90モル%以上、さらにより好ましくは95

10

【0034】

(構成単位(A3))

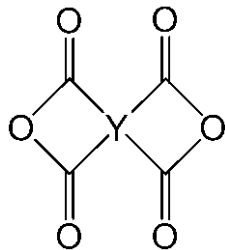
本発明の一実施形態において、構成単位(A)は、構成単位(A1)及び構成単位(A2)以外のテトラカルボン酸無水物由来の構成単位(A3)を含んでいてもよい。

【0035】

本発明の一実施形態において、構成単位(A3)としては、エステル結合及びビフェニル骨格のいずれも含有しないテトラカルボン酸無水物由来の構成単位、例えば、式(1)：

20

【化10】



(1)

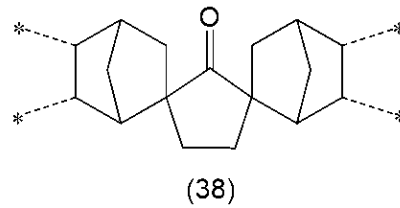
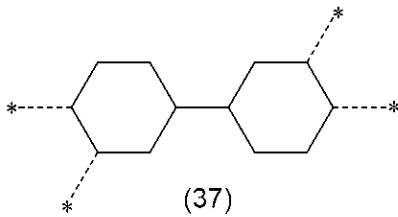
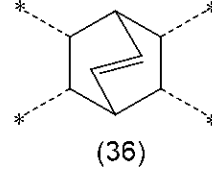
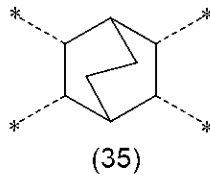
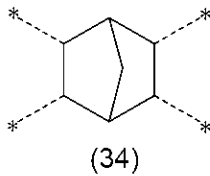
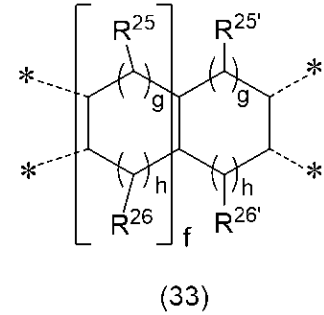
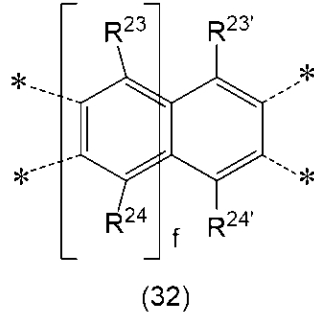
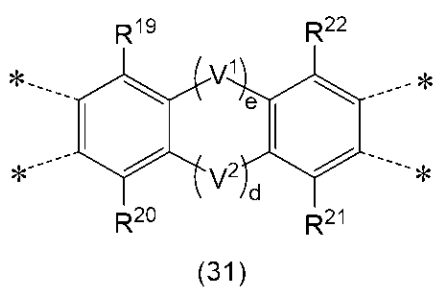
[式(1)中、Yは、式(31)~式(38)：

30

40

50

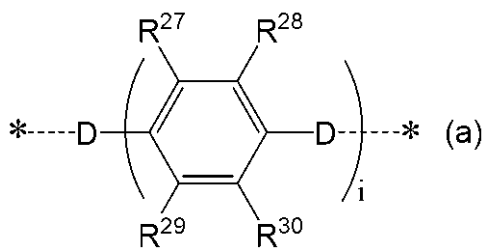
【化 1 1】



〔式(31)~式(38)中、 $R^{19} \sim R^{26}$ 及び $R^{23'} \sim R^{26'}$ は、互いに独立に、水素原子、炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のアルコキシ基又は炭素数6~12のアリール基を表し、 $R^{19} \sim R^{26}$ 及び $R^{23'} \sim R^{26'}$ に含まれる水素原子は、互いに独立に、ハロゲン原子で置換されていてもよく、

V^1 及び V^2 は、互いに独立に、単結合(ただし、 $e + d = 1$ のときを除く)、 $-O-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CH_2-CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-N(R^j)-$ 、式(a)

【化 1 2】



〔式(a)中、 $R^{27} \sim R^{30}$ は、互いに独立に、水素原子又は炭素数1~6のアルキル基を表し、

Dは互いに独立に、単結合、 $-C(CH_3)_2-$ 又は $-C(CF_3)_2-$ を表し、

iは1~3の整数を表し、

*は結合手を表す)を表し、

R^j は、水素原子、又はハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1~12の一価の炭化水素基を表し、

e及びdは、互いに独立に、0~2の整数を表し(ただし、 $e + d$ は0ではない)、

fは0~3の整数を表し、

g及びhは、互いに独立に、0~4の整数を表し、

*は結合手を表す)

10

20

30

40

50

で表される4価の有機基を表す]

で表されるテトラカルボン酸無水物由来の構成単位が挙げられる。

【0036】

式(31)~式(33)において、 $R^{19} \sim R^{26}$ 及び $R^{23'} \sim R^{26}$ は、互いに独立に、水素原子、炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のアルコキシ基又は炭素数6~12のアリール基を表す。

炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のアルコキシ基及び炭素数6~12のアリール基としては、上記に例示したものが挙げられる。 $R^{19} \sim R^{26}$ 及び $R^{23'} \sim R^{26}$ に含まれる水素原子は、互いに独立に、ハロゲン原子で置換されていてもよく、該ハロゲン原子としては、上記に例示したものが挙げられる。これらの中でも、PI系フィルムの機械物性及び熱物性を向上しやすい観点から、 $R^{19} \sim R^{26}$ 及び $R^{23'} \sim R^{26}$ は、互いに独立に、水素原子又は炭素数1~6のアルキル基が好ましく、水素原子又は炭素数1~3のアルキル基がより好ましく、水素原子がさらに好ましい。

10

【0037】

式(31)において、 V^1 及び V^2 は、互いに独立に、単結合(ただし、 $e + d = 1$ のときを除く)、 $-O-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CH_2-CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-N(R^j)-$ 又は式(a)を表し、PI系フィルムの機械物性及び熱物性を向上しやすい観点から、好ましくは単結合(ただし、 $e + d = 1$ のときを除く)、 $-O-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 又は $-CO-$ を表し、より好ましくは単結合(ただし、 $e + d = 1$ のときを除く)、 $-O-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 又は $-C(CF_3)_2-$ を表す。 R^j は水素原子、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1~12の一価の炭化水素基を表す。炭素数1~12の一価の炭化水素基としては、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、2-メチル-ブチル基、3-メチルブチル基、2-エチル-プロピル基、*n*-ヘキシル、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*tert*-オクチル基、*n*-ノニル基及び*n*-デシル基等が挙げられ、これらはハロゲン原子で置換されていてもよい。ハロゲン原子としては、上記と同様のものが挙げられる。

20

【0038】

式(31)において、 e 及び d は、互いに独立に、0~2の整数を表し(ただし、 $e + d$ は0ではない)、PI系フィルムのDfを低減しやすい観点から、好ましくは0又は1を表す。また、 $e + d$ は好ましくは1を表す。

30

【0039】

式(32)及び式(33)において、 f は0~3の整数を表し、PI系フィルムのDfを低減しやすい観点から、好ましくは0又は1、より好ましくは0を表す。

【0040】

式(33)において、 g 及び h は、互いに独立に、0~4の整数を表し、PI系フィルムの機械物性及び熱物性を向上しやすい観点から、好ましくは0~2の整数、より好ましくは0又は1を表す。また、 $g + h$ は好ましくは0~2の整数を表す。なお、 f が1以上の場合、複数の g 及び h は、互いに独立に、同一であってもよく、異なってもよい。

40

【0041】

式(a)において、 $R^{27} \sim R^{30}$ は、互いに独立に、水素原子又は炭素数1~6のアルキル基を表す。

炭素数1~6のアルキル基としては上記に例示のものが挙げられる。これらの中でも、PI系フィルムの機械物性及び熱物性を向上しやすい観点から、 $R^{27} \sim R^{30}$ は、互いに独立に、好ましくは水素原子又は炭素数1~3のアルキル基を表し、より好ましくは水素原子を表す。

【0042】

式(a)において、Dは、単結合、 $-C(CH_3)_2-$ 又は $-C(CF_3)_2$ を表す。Dがこのような構造であると、PI系フィルムの機械物性及び熱物性を向上しやすい。 i は

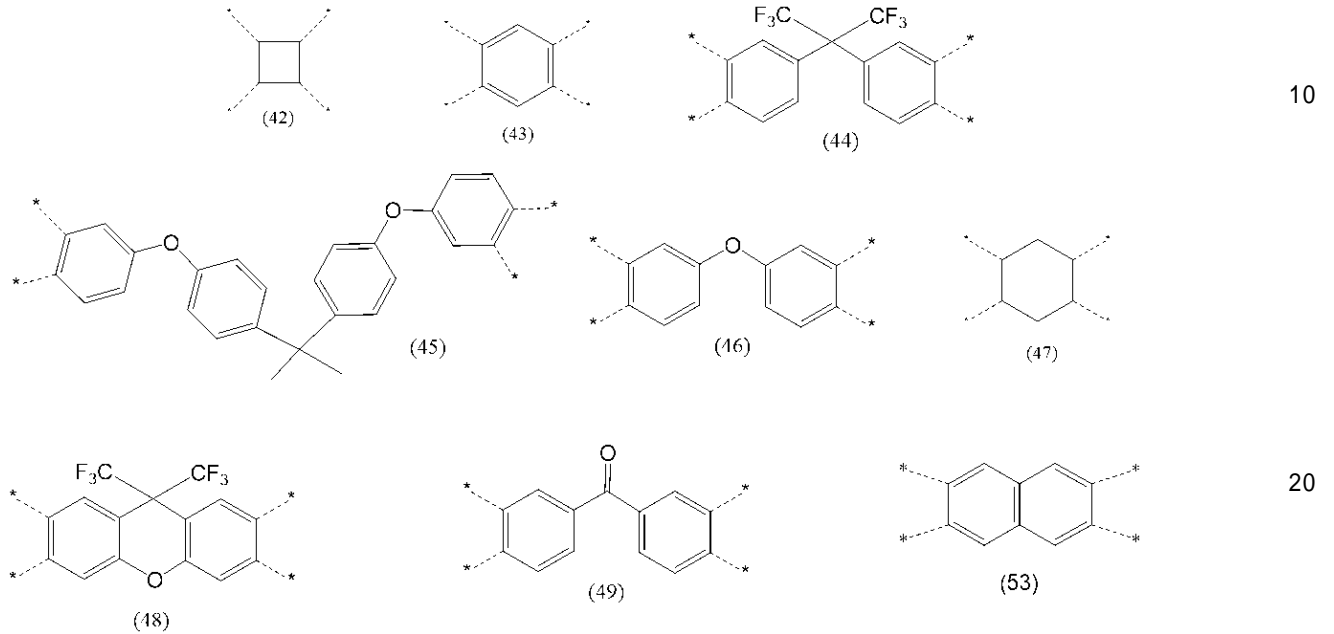
50

1 ~ 3 の整数を表し、P I 系フィルムの機械物性及び熱物性を向上しやすい観点から、好ましくは 1 又は 2 である。i が 2 以上の場合、複数の Z 及び $R^{27} \sim R^{30}$ は、互いに独立に、同一であってもよく、異なってもよい。

【0043】

これらの中でも、得られる P I 系フィルムの D f を低減しやすく、屈曲耐性を向上しやすい観点から、好ましくは式 (1) 中の Y が式 (42) ~ 式 (49) 又は式 (53) :

【化 13】



で表されるテトラカルボン酸無水物由来の構成単位、より好ましくは式 (1) 中の Y が式 (42)、式 (46)、式 (49) 又は式 (53) で表されるテトラカルボン酸無水物由来の構成単位である。なお、式中の * は結合手を表す。

【0044】

<ジアミン由来の構成単位 (B)>

本発明の P I 系樹脂は、ジアミン由来の構成単位 (B) を含む。

【0045】

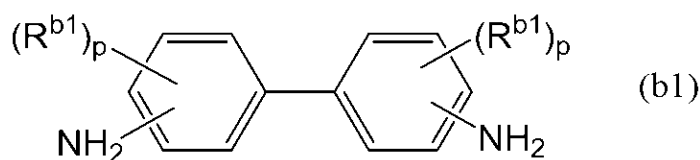
(ビフェニル骨格含有ジアミン由来の構成単位 (B1))

構成単位 (B) は、ビフェニル骨格含有ジアミン由来の構成単位 (B1) を含む。構成単位 (B) が前記構成単位 (B1) を含むと、得られる P I 系フィルムの D f が低減しやすい結果、P I 系フィルムからなる電気回路の伝送損失を低減しやすい。また、構成単位 (B) が前記構成単位 (B1) を含むと、得られる P I 系フィルムの屈曲耐性を向上しやすい。

【0046】

本発明の一実施形態において、構成単位 (B1) は、ビフェニル骨格を含有していれば特に制限されず、構成単位 (B1) に含有されるビフェニル骨格は 1 つであっても 2 つ以上であってもよい。本発明の一実施形態において、構成単位 (B1) は、得られる P I 系フィルムの D f を低減しやすく、屈曲耐性を向上しやすい観点からは、式 (b1) :

【化 14】



[式 (b1) 中、 R^{b1} は、互いに独立に、ハロゲン原子、ハロゲン原子を有してもよい、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、又はアリールオキシ基を表し、

10

20

30

40

50

p は 0 ~ 4 の整数を表す]

で表されるジアミン由来の構成単位 (b 1) であることが好ましい。

【 0 0 4 7 】

式 (b 1) において、 R^{b1} は、互いに独立に、ハロゲン原子、ハロゲン原子を有してもよい、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、又はアリールオキシ基を表し、好ましくはハロゲン原子、ハロゲン原子を有してもよい、アルキル基、アルコキシ基又はアリール基、より好ましくはハロゲン原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、又は炭素数 6 ~ 12 のアリール基を表す。炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、及び炭素数 6 ~ 12 のアリール基としては、上記に例示したものが挙げられる。 R^{b1} に含まれる水素原子は、互いに独立に、ハロゲン原子で置換されていてもよく、該ハロゲン原子としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。得られる P I 系フィルムの D f を低減しやすく、屈曲耐性及び寸法安定性を高めやすい観点から、 R^{b1} は、互いに独立に、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基又は炭素数 1 ~ 6 のフッ化アルキル基であることが好ましく、銅箔等の基材との接着性を高めやすい観点から、フッ素を含有しない炭素数 1 ~ 6 のアルキル基であることがより好ましく、フッ素を含有しない炭素数 1 ~ 3 のアルキル基であることがさらに好ましく、メチル基であることが特に好ましい。

10

【 0 0 4 8 】

式 (b 1) において、p は、互いに独立に、0 ~ 4 の整数を表し、P I 系フィルムの D f を低減しやすく、屈曲耐性及び寸法安定性を高めやすい観点から、好ましくは 0 ~ 2 の整数、より好ましくは 0 又は 1 である。

20

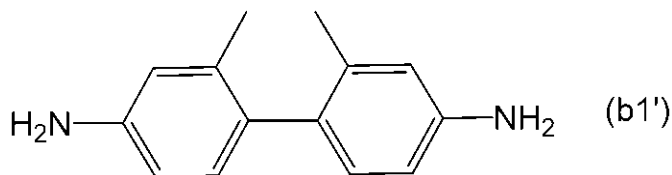
【 0 0 4 9 】

式 (b 1) において、各ベンゼン環に結合する - N H ₂ 基は、各ベンゼン環を結ぶ単結合を基準に、それぞれ、オルト位、メタ位、又はパラ位、もしくは、位、位、又は位のいずれに結合していてもよく、P I 系フィルムの D f を低減しやすい観点、及び寸法安定性を高めやすい観点から、好ましくはメタ位又はパラ位、もしくは位又は位、より好ましくはパラ位、もしくは位に結合することができる。

【 0 0 5 0 】

本発明の好適な一実施形態において、式 (b 1) は、式 (b 1 ') :

【 化 1 5 】



30

で表されることが好ましい。P I 系樹脂が、構成単位 (B 1) として、式 (b 1) 、特に式 (b 1 ') で表されるジアミン由来の構成単位を含むと、得られる P I 系フィルムの D f が低減しやすく、屈曲耐性を向上しやすい。さらに、イミド化温度が例えば 3 5 0 以下の低温であっても D f が低くなりやすいため、銅箔との積層構成で P I 系樹脂前駆体塗膜を熱イミド化することにより該 C C L を製造しても、銅箔表面の劣化を抑制しやすく、優れた高周波特性を有する C C L が得られやすい。

40

【 0 0 5 1 】

構成単位 (B 1) 、好ましくは構成単位 (b 1) の含有量は、構成単位 (B) の総量に対して、3 0 モル%を超え、好ましくは 3 5 モル%以上、より好ましくは 4 0 モル%以上、さらにより好ましくは 5 0 モル%以上、特に好ましくは 6 0 モル%以上、特により好ましくは 7 0 モル%以上、極めて好ましくは 8 0 モル%以上、極めてより好ましくは 9 0 モル%以上である。また、構成単位 (B 1) 、好ましくは構成単位 (b 1) の含有量の上限は特に制限されず、構成単位 (B) の総量に対して 1 0 0 モル%以下であってよい。構成単位 (B 1) 、好ましくは構成単位 (b 1) の含有量が上記範囲であると、得られる P I

50

系フィルムの Df を低減しやすく、かつ屈曲耐性を向上しやすい。前記構成単位の割合は、例えば $^1\text{H-NMR}$ を用いて測定することができ、又は原料の仕込み比から算出することもできる。

【0052】

(構成単位 (B2))

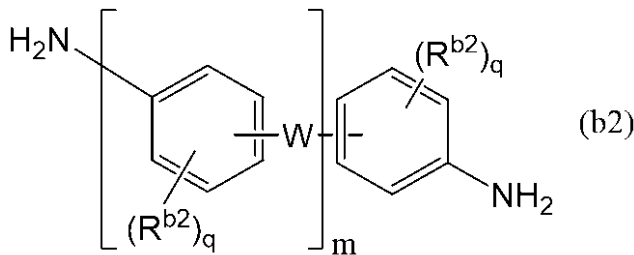
本発明の一実施形態において、構成単位 (B) は、2 つ以上の芳香環を有し、各芳香環が 2 価の有機基を介して結合しているジアミン由来の構成単位 (B2) (以下、単に、構成単位 (B2) と略すことがある) を含むことが好ましい。構成単位 (B) における 2 価の有機基としては、例えば、ハロゲン原子を有してもよいアルキレン基、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OOC}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-$ 又は $-\text{N}(\text{R}^c)-$ 等が挙げられ、 R^c は水素原子、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数 1 ~ 12 の一価の炭化水素基を表す。これらの中でも、構成単位 (B) における 2 価の有機基としては、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OOC}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-$ 又は $-\text{N}(\text{R}^c)-$ が好ましい。

10

【0053】

構成単位 (B2) としては、式 (b2) :

【化16】



20

[式 (b2) 中、 R^{b2} は、互いに独立に、ハロゲン原子、ハロゲン原子を有してもよい、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、又はアリールオキシ基を表し、

W は、互いに独立に、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OOC}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-$ 又は $-\text{N}(\text{R}^c)-$ を表し、 R^c は水素原子、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数 1 ~ 12 の一価の炭化水素基を表し、

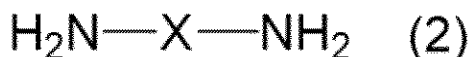
30

m は 1 ~ 4 の整数を表し、

q は互いに独立に、0 ~ 4 の整数を表す]

で表されるジアミン由来の構成単位 (b2) (以下、単に、構成単位 (b2) と略すことがある)、式 (2) :

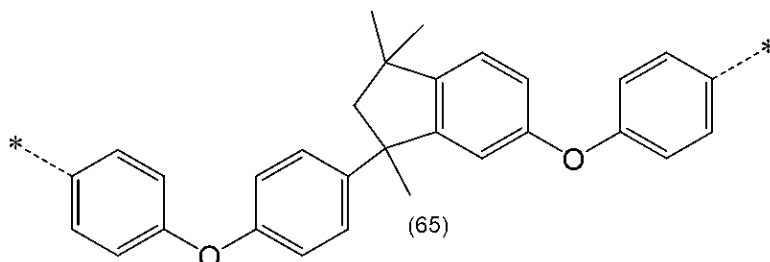
【化17】



40

[式 (2) 中、X は、式 (65) :

【化18】



50

(式(65)中、*は結合手を表す)で表される2価の有機基を表す]で表されるジアミン由来の構成単位等が挙げられる。これらの中でも、得られるPI系フィルムのDfが低減しやすく、屈曲耐性を向上しやすい観点から、構成単位(B2)は構成単位(b2)であることが好ましい。構成単位(B)が構成単位(B2)、特に構成単位(b2)を含むと、得られるPI系フィルムのDfが低減しやすい結果、得られるPI系フィルムを含んでなる電子回路の伝送損失を低減しやすく、また、得られるPI系フィルムの屈曲耐性が向上しやすい。

【0054】

式(b2)において、 R^{b2} は、互いに独立に、ハロゲン原子、ハロゲン原子を有してもよい、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、又はアリールオキシ基を表し、好ましくはハロゲン原子、炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のアルコキシ基、又は炭素数6~12のアリール基を表す。炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のアルコキシ基、及び炭素数6~12のアリール基としては、上記に例示したものが挙げられる。 R^{b2} に含まれる水素原子は、互いに独立に、ハロゲン原子で置換されていてもよく、該ハロゲン原子としては、上記と同様のものが挙げられる。得られるPI系フィルムのDfを低減しやすく、屈曲耐性及び寸法安定性を高めやすい観点から、 R^{b2} は、互いに独立に、炭素数1~6のアルキル基又は炭素数1~6のフッ化アルキル基であることが好ましく、銅箔等の基材との接着性を高めやすい観点から、フッ素を含有しない炭素数1~6のアルキル基であることがより好ましく、フッ素を含有しない炭素数1~3のアルキル基であることがさらに好ましく、メチル基であることが特に好ましい。

【0055】

式(b2)において、qは、互いに独立に、0~4の整数を表し、得られるPI系フィルムのDfを低減しやすく、屈曲耐性及び寸法安定性を高めやすい観点から、好ましくは0~2の整数、より好ましくは0又は1である。

【0056】

式(b2)において、Wは、互いに独立に、-O-、-CH₂-、-CH₂-CH₂-、-CH(CH₃)-、-C(CH₃)₂-、-C(CF₃)₂-、-COO-、-OOC-、-SO₂-、-S-、-CO-又は-N(R^c)-を表し、得られるPI系フィルムのDfを低減しやすく、屈曲耐性及び寸法安定性を高めやすい観点から、好ましくは-O-、-CH₂-、-C(CH₃)₂-、-C(CF₃)₂-、-COO-、-OOC-又は-CO-を表し、さらに銅箔等の基材との接着性を高めやすい観点から、より好ましくは-O-、-CH₂-又は-C(CH₃)₂-、さらに好ましくは-O-又は-C(CH₃)₂-を表す。R^cは水素原子、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1~12の一価の炭化水素基を表す。炭素数1~12の一価の炭化水素基としては、上記に例示のものが挙げられ、これらはハロゲン原子で置換されていてもよい。ハロゲン原子としては、上記と同様のものが挙げられる。

【0057】

式(b2)において、mは1~4の整数であり、得られるPI系フィルムのDfを低減しやすく、屈曲耐性及び寸法安定性を高めやすい観点から、好ましくは1~3の整数、より好ましくは2又は3である。mが2以上の場合、複数のW、 R^{b2} 、及びqは、互いに同一であってもよく、異なってもよく、各ベンゼン環の-NH₂を基準とした-W-の位置も同一であってもよく、異なってもよい。

【0058】

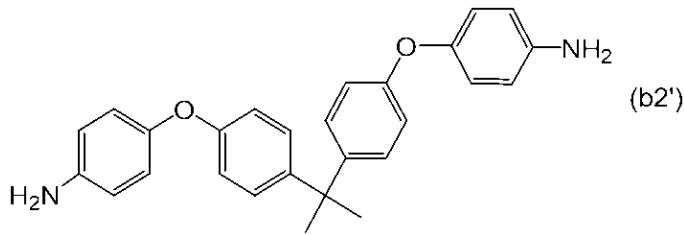
式(b2)において、-W-は、各ベンゼン環の-NH₂を基準に、それぞれ、オルト位、メタ位、又はパラ位、もしくは、位、位、又は位のいずれに結合していてもよく、得られるPI系フィルムのDfを低減しやすく、屈曲耐性及び寸法安定性を高めやすい観点から、好ましくはメタ位又はパラ位、もしくは位又は位、より好ましくはパラ位、もしくは位に結合することができる。

【0059】

本発明の一実施形態において、得られるPI系フィルムのDfを低減しやすく、屈曲耐

性を向上しやすい観点、及び得られるPI系フィルムと銅箔との接着性を向上しやすい観点から、式(b 2)において、mは3であり、Wは互いに独立に、- O - 又は - C (C H 3) 2 - を表すことが好ましく、式(b 2)は、式(b 2 ') :

【化 1 9】



10

で表されることがより好ましい。PI系樹脂が、構成単位(b 2)、特に式(b 2 ')で表されるジアミン由来の構成単位を含むと、Dfが低く、かつ、銅箔との接着性に優れたPI系フィルムを得やすい。さらに、イミド化温度が例えば350以下の低温であってもDfが低くなりやすいため、銅箔との積層構成でPI系樹脂前駆体塗膜を熱イミド化することにより該CCLを製造しても、銅箔表面の劣化を抑制しやすく、優れた高周波特性を有するCCLが得られやすい。

【0060】

本発明の一実施形態において、構成単位(b 2)は、式(b 2 ')で表されるジアミン由来の構成単位に加えて、又は、該構成単位に代えて、式(b 2)においてmが1であり、Wが- O - を表すジアミン由来の構成単位を含んでいてもよい。

20

【0061】

本発明の一実施形態において、構成単位(B 2)の含有量は、構成単位(B)の総量に対して、好ましくは0モル%以上、より好ましくは0.3モル%以上、さらに好ましくは0.5モル%以上、さらにより好ましくは0.8モル%以上、特に好ましくは1モル%以上、特により好ましくは5モル%以上、極めて好ましくは8モル%以上である。構成単位(B 2)の含有量が上記下限以上であると、得られるPI系フィルムの銅箔等の基材との接着性を向上しやすい。また、構成単位(B 2)の含有量の上限は、構成単位(B)の総量に対して好ましくは75モル%以下、より好ましくは60モル%以下、さらに好ましくは40モル%以下、さらにより好ましくは30モル%以下、特に好ましくは20モル%以下である。構成単位(B 2)の含有量が上記上限以下であると、得られるPI系フィルムのCTEなどの機械物性が向上しやすい傾向がある。前記構成単位の割合は、例えば¹H-NMRを用いて測定することができ、又は原料の仕込み比から算出することもできる。

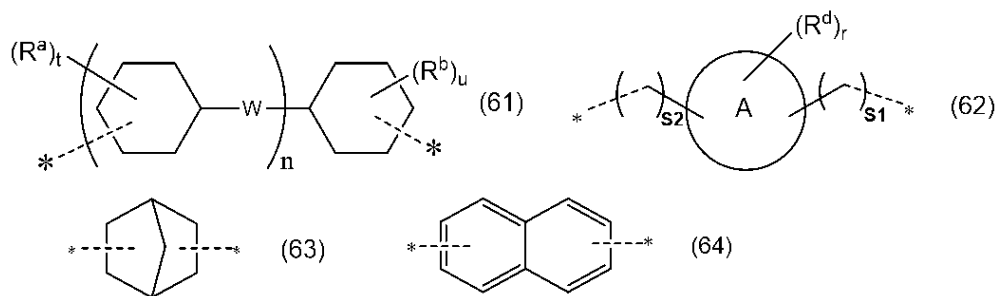
30

【0062】

(構成単位(B 3))

PI系樹脂は、構成単位(B 1)及び構成単位(B 2)以外のジアミン由来の構成単位(B 3) (以下、単に構成単位(B 3)と略すことがある)を含んでもよい。構成単位(B 3)としては、例えば、式(b 2)中のmが0であるジアミン由来の構成単位、式(2)中のXが式(6 1) ~ 式(6 4) :

【化 2 0】



40

[式(6 1)中、R^a、R^b、W、t、u及びnは、互いに独立に、式(6 0)中のR^a、

50

R^b、W、t、u及びnと同様であり、
 式(62)中、環Aは炭素数3～8のシクロアルカン環を表し、
 R^dは炭素数1～20のアルキル基を表し、
 rは0以上であって、(環Aの炭素数-2)以下の整数を表し、
 S1及びS2は、互いに独立に、0～20の整数を表し、
 式(61)～式(64)中、*は結合手を表す。]
 で表されるジアミン由来の構成単位等が挙げられる。

【0063】

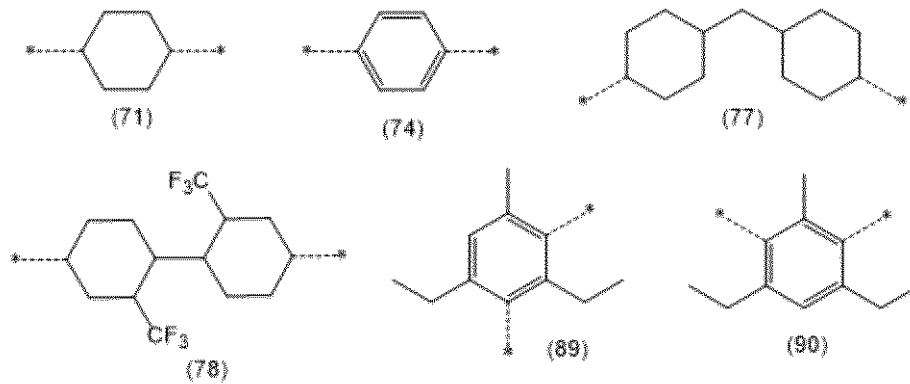
式(62)中のR^dは炭素数1～20のアルキル基を表し、好ましくは炭素数1～10のアルキル基を表し、その例としては上記に例示のアルキル基が挙げられる。式(62)中のrは0以上であって、「環Aの炭素数-2」以下の整数を表す。rは好ましくは0以上であり、好ましくは4以下である。式(62)中のS1及びS2は、互いに独立に、0～20の整数を表す。S1及びS2は、互いに独立に、好ましくは0以上、より好ましくは2以上であり、好ましくは15以下である。

10

【0064】

構成単位(B3)の具体例としては、式(2)中のXが式(71)、式(74)、式(77)、式(78)、式(89)又は式(90)で表されるジアミン由来の構成単位が挙げられる。なお、これらの式中、*は結合手を表す。

【化21】



20

30

【0065】

これらの中でも、式(2)中のXが式(74)で表されるジアミン由来の構成単位、すなわち、p-フェニレンジアミン由来の構成単位であることが好ましい。

【0066】

本発明の一実施形態において、構成単位(B)が構成単位(B3)を含む場合、構成単位(B3)の含有量は、構成単位(B)の総量に対して、好ましくは25モル%以下、より好ましくは20モル%以下、さらに好ましくは10モル%以下であり、好ましくは0.01モル%以上である。

【0067】

本発明の一実施形態において、PI系樹脂は、例えば上記の含ハロゲン原子置換基等によって導入することができる、ハロゲン原子、好ましくはフッ素原子を含有していてもよい。PI系樹脂がフッ素原子を含有する場合、得られるPI系フィルムの比誘電率を低減しやすい。PI系樹脂にフッ素原子を含有させるために好ましい含フッ素置換基としては、例えばフルオロ基及びトリフルオロメチル基が挙げられる。

40

また、本発明の別の一実施形態において、PI系樹脂は、得られるPI系フィルムの銅箔等の基材との接着性を高めやすい観点からは、フッ素原子を含有していないことが好ましい。また、PI系樹脂がフッ素を含有すると分子鎖間の相互作用を弱める傾向があるため、フッ素原子を含有していないと、PI系樹脂が分子回転の抑制された高次構造をとりやすい傾向があるため、結果として本発明のPI系フィルムのDfを低減しやすく、屈曲

50

耐性を向上しやすい傾向がある。

【0068】

PI系樹脂がハロゲン原子を含有する場合、PI系樹脂におけるハロゲン原子、特にフッ素原子の含有量は、PI系樹脂の質量を基準として、好ましくは0.1~35質量%、より好ましくは0.1~30質量%、さらに好ましくは0.1~20質量%、とりわけ好ましくは0.1~10質量%である。ハロゲン原子の含有量が上記の下限以上であると、得られるPI系フィルムの耐熱性及び誘電特性を高めやすい。ハロゲン原子の含有量が上記の上限以下であると、コスト面で有利であり、PI系フィルムのCTEを低減しやすく、またPI系樹脂の合成がしやすくなる。誘電特性とは、比誘電率及び誘電正接を含む誘電に関する特性を意味し、誘電特性が高まる又は向上するとは、比誘電率及び/又は誘電正接が低減することを示す。

10

【0069】

本発明の一実施形態において、PI系樹脂のイミド化率は、好ましくは90%以上、より好ましくは93%以上、さらに好ましくは95%以上であり、通常100%以下である。機械物性、熱物性、及び誘電特性を向上しやすい観点から、イミド化率が上記の下限以上であることが好ましい。イミド化率は、PI系樹脂中のテトラカルボン酸化合物に由来する構成単位の本モル量の2倍の値に対する、PI系樹脂中のイミド結合の本モル量の割合を示す。なお、PI系樹脂がトリカルボン酸化合物を含む場合には、PI系樹脂中のテトラカルボン酸化合物に由来する構成単位の本モル量の2倍の値と、トリカルボン酸化合物に由来する構成単位の本モル量との合計に対する、PI系樹脂中のイミド結合の本モル量の割合を示す。また、イミド化率は、IR法、NMR法などにより求めることができる。

20

【0070】

本発明の一実施形態において、PI系樹脂のポリスチレン換算の重量平均分子量（以下、重量平均分子量をMwと記載することがある）は、好ましくは100,000以上、より好ましくは110,000以上、さらに好ましくは120,000以上、特に好ましくは130,000以上であり、好ましくは1,000,000以下、より好ましくは700,000以下、さらに好ましくは500,000以下、特に好ましくは300,000以下である。Mwが上記の下限以上であると、屈曲耐性などの機械物性を向上しやすい。Mwが上記の上限以下であると、製膜時の加工性の観点で有利である。

【0071】

本発明の一実施形態において、PI系樹脂のMwと数平均分子量（以下、数平均分子量をMnと記載することがある）との比（Mw/Mn）は、ポリスチレン換算で、好ましくは4.0以上、より好ましくは4.2以上、さらに好ましくは4.5以上、特に好ましくは4.7以上であり、好ましくは8.0以下、より好ましくは7.0以下、さらに好ましくは6.0以下、特に好ましくは5.5以下である。なお、Mw及びMnは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（以下、GPCと記載することがある）測定を行い、標準ポリスチレン換算により求めることができる。

30

【0072】

本発明の一実施形態において、PI系樹脂のTgは、得られるPI系フィルムのDfを低減しやすく、かつ屈曲耐性を向上しやすい観点から、好ましくは290以下、より好ましくは290未満、さらに好ましくは280以下、さらにより好ましくは275以下、とりわけ好ましくは260以下、特に好ましくは250以下、特により好ましくは240以下である。また、PI系樹脂のTgは、PI系フィルムの耐熱性を高めやすい観点から、好ましくは200以上、より好ましくは202以上、さらに好ましくは205以上である。PI系樹脂のTgは、動的粘弾性測定により測定でき、例えば実施例に記載の方法で測定できる。

40

【0073】

PI系樹脂のTgは、PI系樹脂を構成する構成単位の種類及びそれらの構成、並びに、PI系樹脂の分子量及び製造方法、特にイミド化条件等を、適宜調整することによって調整し得、例えば上述の説明において好ましい態様として記載されている範囲内に調整す

50

ることによって、上記範囲内に調整し得る。

【0074】

本発明の一実施形態において、PI系樹脂の280におけるE'は、得られるPI系フィルムのDfを低減しやすい観点から、好ましくは 3×10^8 Pa以下、より好ましくは 2×10^8 Pa以下、さらに好ましくは 1.5×10^8 Pa以下、さらにより好ましくは 1×10^8 Pa以下、特に好ましくは 0.8×10^8 Pa以下である。また、PI系樹脂の280におけるE'は、PI系フィルムの加工時の変形を抑制しやすい観点から、好ましくは 1×10^4 Pa以上、より好ましくは 1×10^5 Pa以上、さらに好ましくは 1×10^6 Pa以上である。PI系樹脂のE'は、動的粘弾性測定により測定でき、例えば実施例に記載の方法で測定できる。

10

【0075】

本発明の一実施形態において、PI系樹脂の280におけるE'及びTgを上記範囲内とすると、PI系樹脂が回転運動が抑制された好ましい高次構造を形成しやすいため、PI系樹脂中の極性基の回転が抑制され、電気エネルギーが熱運動として失われることが低減されると推定され、これによりPI系フィルムのDfを低減しやすくなる。

また、PI系樹脂前駆体であるポリアミック酸は200程度からイミド化を開始する。一般にポリアミック酸は分子構造の自由度が高いが、イミド化後は、相対的に剛直になって分子構造の自由度が低下する。PI系樹脂のTgが好ましくは200~290であれば、イミド化の進行中に、該熱イミド化温度がPI系樹脂のTgを超え、アミック酸部位と、イミド部位とが同時に動いて高次構造を形成するので、樹脂が全体として回転運動が抑制された好ましい高次構造が形成しやすいと考えられる。また、好ましくは280におけるE'が 3×10^8 Pa未満であると、高次構造を形成する時にイミド部位が十分に柔軟に動くことができるので、特に樹脂が全体として回転運動が抑制された好ましい高次構造を形成しやすいと考えられる。この結果、イミド化温度が例えば350以下の低温であってもDfを低くすることができるため、銅箔との積層構成でPI系樹脂前駆体塗膜を熱イミド化することにより該CCLを製造しても、銅箔表面の劣化を抑制でき、優れた高周波特性を有するCCLを得ることができる。

20

【0076】

PI系樹脂の280におけるE'は、PI系樹脂を構成する構成単位の種類及びそれらの構成、並びに、PI系樹脂の分子量及び製造方法、特にイミド化条件等を、適宜調整することによって調整し得、例えば上述の説明において好ましい態様として記載されている範囲内に調整することによって、上記範囲内に調整し得る。

30

【0077】

〔ポリイミド系樹脂の製造方法〕

本発明のPI系樹脂は、テトラカルボン酸無水物とジアミンとを反応させてPI系樹脂前駆体を得る工程、及び、得られたPI系樹脂前駆体をイミド化する工程を含む方法により製造することが好ましい。なお、テトラカルボン酸化合物の他に、ジカルボン酸化合物、トリカルボン酸化合物を反応させてもよい。

【0078】

PI系樹脂前駆体の合成に用いられるテトラカルボン酸無水物としては、例えば、芳香族テトラカルボン酸二無水物等の芳香族テトラカルボン酸化合物；及び脂肪族テトラカルボン酸二無水物等の脂肪族テトラカルボン酸化合物等が挙げられる。テトラカルボン酸化合物は、単独で用いてもよいし、2種以上を組合せて用いてもよい。テトラカルボン酸化合物は、二無水物の他、酸クロリド化合物等のテトラカルボン酸化合物類縁体であってもよい。

40

【0079】

テトラカルボン酸化合物の具体例としては、無水ピロメリット酸（以下、PMDAと記載することがある）、4,4'-（4,4'-イソプロピリデンジフェノキシ）ジフタル酸無水物（以下、BPADAと記載することがある）、1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ピフェニルテトラカルボン酸二無水物（以下、

50

B P D A と記載することがある)、4, 4' - (ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸二無水物(以下、6 F D A と記載することがある)、4, 4' - オキシジフタル酸無水物(以下、O D P A と記載することがある)、2, 2', 3, 3' -、2, 3, 3', 4' - 又は3, 3', 4, 4' - ベンゾフェノン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、2, 2', 3, 3' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、p - フェニレンビス(トリメリット酸モノエステル酸二無水物)(以下、T A H Q と記載することがある)、無水トリメリット酸と2, 2', 3, 3', 5, 5' - ヘキサメチル - 4, 4' - ビフェノールとのエステル化物(以下、T M P B P と記載することがある)、4, 4' - ビス(1, 3 - ジオキソ - 1, 3 - ジヒドロイソベンゾフラン - 5 - イルカルボニルオキシ)ビフェニル(以下、B P - T M E と記載することがある)、2, 3', 3, 4' - ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、ビス(2, 3 - ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、3, 3", 4, 4" - 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", 3, 3" - 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)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、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、1, 2, 7, 8 -、1, 2, 6, 7 - フェナンスレン - テトラカルボン酸二無水物、1, 2, 9, 10 - フェナンスレン - テトラカルボン酸二無水物、2, 2 - ビス(3, 4 - ジカルボキシフェニル)テトラフルオロプロパン二無水物、1, 2, 4, 5 - シクロヘキサントテトラカルボン酸二無水物(以下、H P M D A と記載することがある)、2, 3, 5, 6 - シクロヘキサントテトラカルボン酸二無水物、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、シクロペンタン - 1, 2, 3, 4 - テトラカルボン酸二無水物、4, 4' - ビス(2, 3 - ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルメタン二無水物、1, 2, 3, 4 - シクロブタンテトラカルボン酸二無水物(以下、C B D A と記載することがある)、ノルボルナン - 2 - スピロ - ' - スピロ - 2" - ノルボルナン - 5, 5', 6, 6' - テトラカルボン酸無水物、p - フェニレンビス(トリメリット酸二無水物)、3, 3', 4, 4' - ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7 - アントラセン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、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、2, 3, 6, 7 - 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、1, 4, 5, 8 - 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, 3, 8, 9 - ペリレン - テトラカルボン酸二無水物、3, 4, 9, 10 - ペリレン - テトラカルボン酸二無水物、4, 5, 10, 11 - ペリレン - テトラカルボン酸二無水物、5, 6, 11, 12 - ペリレン - 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、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)スルホン二無水物などが挙げられる。これらの中でも、得られるP I系フィルムのD fを低減しやすく、屈曲耐性を向上しやすい観点から、B P D A、T A H Q、B P - T M Eが好ましい。これらのテトラカルボン酸化合物は単独又は二種以上組合せて使用できる。

【0080】

P I系樹脂前駆体の合成に用いられるジアミン化合物としては、例えば、脂肪族ジアミン、芳香族ジアミン及びこれらの混合物が挙げられる。なお、本実施形態において「芳香族ジアミン」とは、芳香環を有するジアミンを表し、その構造の一部に脂肪族基又はその

10

20

30

40

50

他の置換基を含んでいてもよい。この芳香環は単環でも縮合環でもよく、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環及びフルオレン環等が例示されるが、これらに限定されるわけではない。これらの中でも、好ましくはベンゼン環である。また「脂肪族ジアミン」とは、脂肪族基を有するジアミンを表し、その構造の一部にその他の置換基を含んでいてもよいが、芳香環は有しない。

【 0 0 8 1 】

ジアミン化合物の具体例としては、1, 4 - ジアミノシクロヘキサン、4, 4' - ジアミノ - 2, 2' - ジメチルピフェニル (以下、m - T b と記載することがある)、4, 4' - ジアミノ - 3, 3' - ジメチルピフェニル、2, 2' - ビス (トリフルオロメチル) - 4, 4' - ジアミノジフェニル (以下、TFMB と記載することがある)、4, 4' - 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 (以下、1, 3 - APB と記載することがある)、1, 4 - ビス (4 - アミノフェノキシ) ベンゼン (以下、1, 4 - APB 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、2, 2' - ビス [4 - (4 - アミノフェノキシ) フェニル] プロパン、2, 2' - ジメチル - 4, 4' - ジアミノピフェニル、3, 3' - ジヒドロキシ - 4, 4' - ジアミノピフェニル、2, 2' - ビス - [4 - (3 - アミノフェノキシ) フェニル] プロパン、ビス [4 - (4 - アミノフェノキシ)] ピフェニル、ビス [4 - (3 - アミノフェノキシ) ピフェニル、ビス [1 - (4 - アミノフェノキシ)] ピフェニル、ビス [1 - (3 - アミノフェノキシ)] ピフェニル、ビス [4 - (4 - 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] メタン、ビス [4 - (4 - 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] エーテル、ビス [4 - (4 - アミノフェノキシ)] ベンゾフェノン、ビス [4 - (3 - アミノフェノキシ)] ベンゾフェノン、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、4, 4' - メチレンジ - o - トルイジン、4, 4' - メチレンジ - 2, 6 - キシリジン、4, 4' - メチレン - 2, 6 - ジエチルアニリン、4, 4' - メチレンジアニリン、3, 3' - メチレンジアニリン、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、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、ベンジジン、3, 3' - ジアミノピフェニル、3, 3' - ジメトキシベンジジン、4, 4' - ジアミノ - p - テルフェニル、3, 3' - ジアミノ - p - テルフェニル、m - フェニレンジアミン、p - フェニレンジアミン (以下、p - PDA と記載することがある)、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)、1, 4 - ビス (4 - 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、レゾルシノール - ビス (3 - アミノフェニル) エーテル、4, 4' - [1, 4 - フェニレンビス (1 - メチルエチリデン)] ビスアニリン、4, 4' - [1, 3 - フェニレンビス (1 - メチルエチリデン)] ビスアニリン、ビス (p - アミノシクロヘキシル) メタン、ビス (p - - アミノ - tert - ブチルフェニル) エーテル、ビス (p - - メチル - - 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 (- アミノ - tert - 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、ピペラジン、4, 4' - ジアミノ - 2, 2' - ビス (トリフルオロメチル) ピシクロヘキサン、4, 4' - ジアミノジシクロヘキシルメタン、4, 4' - ジアミノ - p - ターフェニル、ビス (4 - アミノフェニル) テレフタレート、1, 4 - ビス (4 - アミノフェノキシ) - 2, 5 - ジ - tert - ブチルベンゼン、4, 4' - (1, 3 - フェニレンジイソプロピリデン) ビスアニリン、1, 4 - ビス [2 - (4 - アミノフェニル) - 2 - プロピル] ベンゼン、2, 4 - ジアミノ - 3, 5 - ジエチルトルエン、2, 6 - ジアミノ -

3, 5 - ジエチルトルエン、4, 4' - ビス(3 - アミノフェノキシ)ビフェニル、4, 4' - (ヘキサフルオロプロピリデン)ジアニリン、1, 2 - ジアミノエタン、1, 3 - ジアミノプロパン、1, 4 - ジアミノブタン、1, 5 - ジアミノペンタン、1, 6 - ジアミノヘキサン、1, 2 - ジアミノプロパン、1, 2 - ジアミノブタン、1, 3 - ジアミノブタン、2 - メチル - 1, 2 - ジアミノプロパン、2 - メチル - 1, 3 - ジアミノプロパン、1, 3 - ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1, 4 - ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、ノルボルナンジアミン、2' - メトキシ - 4, 4' - ジアミノベンズアニリド、4, 4' - ジアミノベンズアニリド、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)フェニル]スルホン、9, 9 - ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]フルオレン、9, 9 - ビス[4 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル]フルオレン、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スルホン、2, 5 - ジアミノ - 1, 3, 4 - オキサジアゾール、ビス[4, 4' - (4 - アミノフェノキシ)]ベンズアニリド、ビス[4, 4' - (3 - アミノフェノキシ)]ベンズアニリド、2, 6 - ジアミノピリジン、2, 5 - ジアミノピリジンなどが挙げられる。これらの中でも、得られるPI系フィルムのDfを低減しやすく、屈曲耐性を交渉しやすい観点から、m - Tb、BAPPなどが好ましい。ジアミン化合物は単独又は二種以上組合せて使用できる。

10

【0082】

なお、前記PI系樹脂前駆体は、得られるPI系フィルムの各種物性を損なわない範囲で、上記のPI系樹脂前駆体合成に用いられるテトラカルボン酸化合物に加えて、他のテトラカルボン酸、ジカルボン酸及びトリカルボン酸並びにそれらの無水物及び誘導体をさらに反応させたものであってもよい。

20

【0083】

他のテトラカルボン酸としては、上記テトラカルボン酸化合物の無水物の水付加体が挙げられる。

【0084】

ジカルボン酸化合物としては、芳香族ジカルボン酸、脂肪族ジカルボン酸及びそれらの類縁の酸クロリド化合物、酸無水物等が挙げられ、2種以上を組合せて用いてもよい。具体例としては、テレフタル酸；イソフタル酸；ナフタレンジカルボン酸；4, 4' - ビフェニルジカルボン酸；3, 3' - ビフェニルジカルボン酸；炭素数8以下である鎖式炭化水素、のジカルボン酸化合物及び2つの安息香酸が単結合、-O-、-CH₂-、-C(CH₃)₂-、-C(CF₃)₂-、-SO₂-又はフェニレン基で連結された化合物並びに、それらの酸クロリド化合物が挙げられる。

30

【0085】

トリカルボン酸化合物としては、芳香族トリカルボン酸、脂肪族トリカルボン酸及びそれらの類縁の酸クロリド化合物、酸無水物等が挙げられ、2種以上を組合せて用いてもよい。具体例としては、1, 2, 4 - ベンゼントリカルボン酸の無水物；2, 3, 6 - ナフタレントリカルボン酸 - 2, 3 - 無水物；フタル酸無水物と安息香酸とが単結合、-O-、-CH₂-、-C(CH₃)₂-、-C(CF₃)₂-、-SO₂-又はフェニレン基で連結された化合物が挙げられる。

40

【0086】

PI系樹脂前駆体の製造において、ジアミン化合物、テトラカルボン酸化合物、ジカルボン酸化合物及びトリカルボン酸化合物の使用量は、所望とするPI系樹脂前駆体の各構成単位の比率に応じて適宜選択できる。

本発明において、テトラカルボン酸化合物の総量1モルに対するジアミン化合物の総使用モル数をアミン比として定義する。本発明の好適な一実施形態においては、アミン比は、テトラカルボン酸化合物の総量1モルに対して、好ましくは0.90モル以上、より好ましくは0.999モル以下であり、また、好ましくは1.001モル以上、より好ましくは1.10モル以下である。

50

本発明の一実施形態において、アミン比が1以下である場合、アミン比は好ましくは0.90モル以上0.999モル以下、より好ましくは0.95モル以上0.997モル以下、さらに好ましくは0.97モル以上0.995モル以下である。

本発明の一実施形態において、アミン比が1以上である場合、アミン比は好ましくは1.001モル以上1.1モル以下、より好ましくは1.002モル以上1.05モル以下、さらに好ましくは1.003モル以上1.03モル以下である

アミン比が1.0モルに近いと、合成時に急激に分子量が増大する傾向があり、1.0モルから大きく離れると得られるPI系樹脂の分子量が低下しやすい傾向がある。分子量が急激に増大すると、合成マスの中で不均一に成長して、PI系樹脂前駆体から得られるPI系樹脂の物性が安定しにくい傾向がある。一方、分子量が低すぎると機械物性が低下する傾向がある。

【0087】

ジアミン化合物とテトラカルボン酸化合物との反応温度は、好ましくは50以下、より好ましくは40以下、さらに好ましくは30以下である。反応温度が上記の上限以下であると、得られるPI系フィルムのDfを低減しやすく、かつ、屈曲耐性を向上しやすく、この傾向は、エステル結合を含むPI系樹脂、特に構成単位(A1)を含むPI系樹脂を含むPI系フィルムにおいて特に顕著である。また、ジアミン化合物とテトラカルボン酸化合物との反応温度は、好ましくは5以上、より好ましくは10以上、さらに好ましくは15以上である。反応温度が上記の下限以上であると、反応速度を高めやすく、重合時間を短くできる傾向がある。

反応時間は特に限定されず、例えば0.5~72時間程度、好ましくは3~24時間であってもよい。反応時間が上記の範囲内であると、得られるPI系フィルムのDfを低減しやすく、屈曲耐性を向上しやすい。

【0088】

ジアミン化合物とテトラカルボン酸化合物との反応は、溶媒中で行うことが好ましい。溶媒としては、反応に影響を与えない限り特に限定されないが、例えば、水、メタノール、エタノール、エチレングリコール、イソプロピルアルコール、プロピレングリコール、エチレングリコールメチルエーテル、エチレングリコールブチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、2-ブトキシエタノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル等のアルコール系溶媒；フェノール、クレゾール等のフェノール系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル、エチレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、乳酸エチル等のエステル系溶媒； γ -ブチロラクトン（以下、GBLと記載することがある）、 ϵ -バレロラクトン等のラクトン系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒；ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素溶媒；エチルシクロヘキサン等の脂環式炭化水素溶媒；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素溶媒；アセトニトリル等のニトリル系溶媒；テトラヒドロフラン及びジメトキシエタン等のエーテル系溶媒；クロロホルム及びクロロベンゼン等の塩素含有溶媒；N,N-ジメチルアセトアミド（以下、DMAcと記載することがある）、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）等のアミド系溶媒；ジメチルスルホン、ジメチルスルホキシド、スルホラン等の含硫黄系溶媒；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート系溶媒；N-メチルピロリドン（以下、NMPと記載することがある）等のピロリドン系溶媒；及びそれらの組合せなどが挙げられる。これらの中でも、溶解性の観点から、好ましくはフェノール系溶媒、ラクトン系溶媒、アミド系溶媒、ピロリドン系溶媒、より好ましくはアミド系溶媒を好適に使用できる。

【0089】

本発明の一実施形態において、ジアミン化合物とテトラカルボン酸化合物との反応に用いる溶媒の沸点は、得られるPI系フィルムのDfを低減しやすく、屈曲耐性を向上ししやすい観点から、好ましくは230以下、より好ましくは200以下、さらに好ましくは180以下である。また、前記溶媒の沸点は、得られるPI系フィルムのDfを低減

10

20

30

40

50

しやすく、屈曲耐性を向上しやすい観点から、好ましくは100以上、より好ましくは120以上である。

【0090】

ジアミン化合物とテトラカルボン酸化合物との反応は、必要に応じて、窒素雰囲気、アルゴン雰囲気等の不活性雰囲気下又は減圧の条件下において行ってもよく、不活性雰囲気、例えば、窒素雰囲気又はアルゴン雰囲気等の下、厳密に制御された脱水溶媒中で攪拌しながら行うことが好ましい。

【0091】

得られるPI系樹脂前駆体は、慣用の方法により一旦単離してもよいが、単離することなく、PI系樹脂前駆体の合成により得られたPI系樹脂前駆体を含む反応液を、PI系樹脂の製造に用いてもよい。

【0092】

PI系樹脂は、200以上500以下の熱処理によって、前記PI系樹脂前駆体をイミド化して製造することが好ましい。

【0093】

本発明におけるイミド化温度は、好ましくは500以下、より好ましくは400以下、さらに好ましくは350未満、さらにより好ましくは340以下、特に好ましくは330以下、特により好ましくは310以下、極めて好ましくは300以下である。また、イミド化温度は、十分にイミド化率を向上しやすい観点及びDfを向上しやすい観点から、好ましくは200以上、より好ましくは210以上、さらに好ましくは220以上である。また、加熱は段階的に行ってもよく、例えば、50~150の比較的低温下で加熱して溶媒を除去した後、200以上500以下、好ましくは200以上400未満、より好ましくは200以上350未満の範囲の温度まで段階的に加熱してイミド化を行ってもよい。

【0094】

本発明の一実施形態において、イミド化における反応時間は、好ましくは0.5~2.4時間、より好ましくは1~1.2時間である。また、本発明の一実施形態において、200以上の温度を維持する時間は、好ましくは10~90分、より好ましくは15~70分、さらに好ましくは20~50分である。

【0095】

PI系樹脂は、慣用の方法、例えば、濾過、濃縮、抽出、晶析、再結晶、カラムクロマトグラフィーなどの分離手段や、これらを組合せた分離手段により分離精製して単離できる。

【0096】

〔ポリイミド系フィルム〕

本発明のPI系樹脂を含むPI系フィルムは、低いDfを有することができる。さらに、本発明の好適な態様では、該PI系フィルムは屈曲耐性にも優れる。特に、本発明のPI系樹脂は、イミド化温度が低温であっても、Dfの低いPI系フィルムを形成できる。したがって、本発明は、本発明のPI系樹脂を含むPI系フィルムも包含する。また、本発明は、PI系樹脂前駆体を200以上500以下、好ましくは200以上400未満、より好ましくは200以上350未満の熱処理によりイミド化して得られるPI系樹脂を含むPI系フィルムも包含する。

【0097】

本発明の一実施形態において、PI系フィルム中のPI系樹脂の含有量は、本発明のPI系フィルムの総量に対して、好ましくは60質量%以上、より好ましくは70質量%以上、さらに好ましくは80質量%以上、特に好ましくは90質量%以上である。また、PI系樹脂の含有量の上限は特に制限されず、PI系フィルムの総量に対して、例えば100質量%以下、好ましくは99質量%以下、より好ましくは95質量%以下である。PI系樹脂の含有量が上記範囲であると、機械物性、熱物性及び誘電特性を向上しやすい。

【0098】

10

20

30

40

50

本発明のPI系フィルムは、必要に応じて、フィラーを含むことができる。フィラーとしては、シリカ、アルミナ等の金属酸化物粒子、炭酸カルシウム等の無機塩、フッ素樹脂、シクロオレフィンポリマー等のポリマー粒子等が挙げられる。フィラーは単独または2種以上を組合せて使用することができる。フィラーを含む場合、その含有量は、PI系フィルムの総質量に対して、好ましくは50質量%以下、より好ましくは40質量%以下、さらに好ましくは30質量%以下であり、好ましくは0.01質量%以上である。

【0099】

また、本発明の一実施形態において、本発明のPI系フィルムは、必要に応じて、添加剤を含むことができる。添加剤としては、例えば酸化防止剤、難燃剤、架橋剤、界面活性剤、相溶化剤、イミド化触媒、耐候剤、滑剤、抗ブロッキング剤、帯電防止剤、防曇剤、無滴剤、顔料などが挙げられる。添加剤は単独又は二種以上組合せて使用できる。各種添加剤の含有量は、本発明の効果を損なわない範囲で適宜選択でき、各種添加剤を含む場合、その合計含有量は、PI系フィルムの総質量に対して、好ましくは7質量%以下、より好ましくは5質量%以下、さらに好ましくは4質量%以下であり、好ましくは0.001質量%以上である。なお、本発明のPI系樹脂が、前記フィラー及び前記添加剤を含んでいてもよい。

10

【0100】

本発明の一実施形態において、本発明のPI系フィルムは、下記式1に定義される面内配向指数（以下、単に面内配向指数と記載することがある）が58以上であることが好ましい。面内配向指数が58以上であると、PI系フィルムのDfを低減しやすい。

20

X線回折測定における回折ピークは、その回折角 2θ に対応する距離の周期的な構造を有することを示しており、そのピーク強度が強い場合、周期的な構造を有する成分が多い、または、当該成分の周期性がより高い規則性を有していることを示している。また、その回折ピークが特定の方角に強く検出される場合、周期的な構造がその方角方向に形成、あるいは分子鎖が方位角に垂直な方向に配向していることを示している。

PI系フィルムのX線測定においては、PI系樹脂の分子鎖の高次構造における複数の周期性を反映し、例えば図4に示すような多くの回折ピークが検出されることが知られている。

式1に定義される面内配向指数が58以上であると、フィルム平面に沿って配向したPI系樹脂が一定程度存在し、それらがフィルム垂直方向に回折角 $2\theta = 16^\circ$ に相当する距離を保って分布していることになる。PI系樹脂がそのような規則的な高次構造を形成した場合、何らかの理由で樹脂の分子鎖の回転運動が抑制され、PI系フィルムのDfが低減されると推定される。

30

一方、式1に定義される面内配向指数が58未満であると、樹脂の分子鎖の回転運動が十分に抑制されず、PI系フィルムのDfを十分に低減できない。

【0101】

$$\text{面内配向指数} = (180 - \text{FWHM}) / 180 \times 100 \quad (\text{式1})$$

[式1中、FWHMは、前記フィルムのTD方向と平行にX線を入射して測定した、透過法X線回折測定の2次元回折像の解析で得られる、 $2\theta = 16^\circ$ における方位角プロファイルにおいて、前記フィルムのND方向に対応する方位角に現れるピークの半値幅を表す。]

40

【0102】

面内配向指数は、透過法X線測定によりFWHMを測定し、得られたFWHMの値を式(1)に代入して求めることができる。

【0103】

図1及び図2を用いて、FWHMの測定方法を以下に説明する。図1は、透過法X線回折測定により面内配向指数を求める方法を説明するための概略図である。なお、図1において、測定用試験片における例えば縦横比等の大きさ等は説明をわかりやすくするために調整されたものであり、限定されるものではない。

【0104】

50

まず、フィルムを切削及び/又は重ねて測定用試験片を準備する。測定用試験片の大きさは、十分な分解能及び回折強度が得られる大きさであれば限定されないが、好ましくは、MD方向の幅が0.5~3cm、TD方向の幅が0.5~2mm、ND方向の厚さが100 μ m以上であってよい。ND方向の厚さの上限は好ましくは2mmである。該厚さは、フィルムを複数枚重ねることにより得ることができる。次いで、図1に示されるように、X線の照射方向がフィルムのTD方向と平行となるように、X線装置に測定用試験片1aをセットする。そして、X線源2aから測定用試験片1aにX線を入射し、検出器3aにより2次元回折像を得る。得られる2次元回折像を、測定用試験片1aを設置せず取得した2次元回折像(エアブランク)を用いて補正する。さらに、2次元回折像より、方位角プロファイルの0°と180°が測定用試験片1aのMD方向に、方位角プロファイルの90°と270°が測定用試験片1aのND方向に対応するように2 θ = 16°における方位角プロファイルを得る。各方位角の回折強度は2 θ = 15.5~16.5°の範囲の回折強度の平均値を用いる。

10

【0105】

得られる方位角プロファイル(2 θ = 0~360°)において、90°と270°に存在するピークの半値幅を求め、2つの半値幅の平均値をFWHMとする。なお、半値幅は、90°又は270°に存在するピーク強度と、該ピーク強度の方位角-90°~該ピーク強度の方位角+90°の範囲における最小強度の半分の強度となる位置のピークの幅を示す。例えば、図2に示す方位角プロファイルでは、ND方向に対応する270°に存在するピークの半値幅は、180~360°の範囲における最小強度の半分の強度となる図2中の4で示される位置の、図2中の5で示されるピークの幅となる。

20

なお、本明細書において、MD方向は、フィルム面内において製造時の機械流れ方向に平行な方向であり、TD方向は、前記機械流れ方向に垂直な方向であり、ND方向は、フィルムの厚み方向、すなわち、フィルム面内に対して垂直な方向である。フィルム面内のMD方向及びTD方向は、その方向が不明な場合、以下の方法により決定する。

透過法X線測定でND方向からX線を照射して測定した2 θ = 16°における方位各プロファイルにおいて、散乱強度が最も強い方位角をMD方向とする。

【0106】

また、上記X線装置は以下の測定条件に設定できる。

- ・ X線源：Cu-K線
- ・ 電圧：40kV
- ・ 電流：20mA
- ・ カメラ長：70mm
- ・ 露光時間：10分
- ・ ビーム直径：0.25mm

30

【0107】

ND方向に現われるピークがシャープになるほどFWHMの値が小さくなり、式中の面内配向指数は大きくなり得る。

【0108】

本発明のPI系フィルムにおいて、面内配向指数は、好ましくは60以上、より好ましくは62以上、さらに好ましくは64以上、さらにより好ましくは66以上、特に好ましくは68以上、特により好ましくは69以上である。面内配向指数が上記の下限以上であると、PIフィルムのDfを低減しやすい。面内配向指数の上限は好ましくは95以下、より好ましくは90以下、さらに好ましくは85以下、さらにより好ましくは80以下である。面内配向指数が上記の上限以下であると、分子配向に伴う機械物性の異方性を抑制しやすい。面内配向指数は、上記の方法により求めることができ、例えば実施例に記載の方法により求めてもよい。

40

【0109】

面内配向指数は、PI系樹脂を構成する構成単位の種類及びそれらの構成、並びに、PI系樹脂の分子量、及び塗工条件やイミド化条件等の製造方法を適宜調整することによつ

50

て調整し得、例えば本明細書における好ましい態様、特に誘電特性を向上させると記載された態様を採用等することによって上記範囲内に調整してもよい。例えば、好ましいPI系樹脂の構成単位及びその含有量、好ましいPI系樹脂前駆体溶液に含まれる溶媒、好ましいイミド化条件を用いること等により適宜調整してもよい。

PI系樹脂にエステル結合を含有させると面内配向指数が高くなる傾向があり、PI系樹脂中に柔軟な成分が多くなると、面内配向指数が低下しやすい傾向がある。

【0110】

(分子周期性指数)

本発明の一実施形態において、本発明のPI系フィルムは、下記式2で表される分子周期性指数が7.0以上であることが好ましい。

$$\text{分子周期性指数} = I(16^\circ) / I(\text{min}) \quad (\text{式2})$$

[I(16°)は、反射法X線回折測定で得られる回折強度プロファイルにおいて、2θ = 15.5 ~ 16.5°での回折強度の最大値を表し、

I(min)は、反射法X線回折測定で得られる回折強度プロファイルにおいて、2θ = 20 ~ 30°での回折強度の最小値を表す。]

【0111】

分子周期性指数は、反射法X線回折測定により、I(16°)及びI(min)を測定し、式2に代入して求められる。

【0112】

図3及び図4を用いて、I(16°)及びI(min)の測定方法を以下に説明する。図3は、反射法X線回折測定により分子周期性指数を求める方法を説明するための概略図である。なお、図3において、測定用試験片の大きさ等(例えば縦横比等)は説明をわかりやすくするために調整されたものであり、限定されるものではない。

【0113】

まず、フィルムを切削及び/又は重ねて測定用試験片を準備する。測定用試験片の大きさは、十分な分解能及び回折強度が得られる大きさであれば限定されないが、好ましくは、MD方向の幅が0.5 ~ 5 cm、TD方向の幅が0.5 ~ 5 cmであってよい。次いで、図3に示されるように、フィルムのND方向が試料ホルダー6表面の法線方向、すなわち該表面に対して垂直な方向に平行となり、かつ、試料ホルダー6をX線装置に設置した際に、X線源2bと検出器3bの検出位置とを結んだ線7と、フィルムのMD方向が平行となるように測定用試料1bを試料ホルダー6に貼り付ける。次いで、線7とMD方向とが平行となるように維持しつつ、2θ = 5 ~ 30°の範囲でフィルム表面の反射測定を実施し、フィルムの回折プロファイルAを得る。

さらにフィルムをMD方向に2.5 cm、TD方向に3 cmに切断して測定用試料1bを得る。次いで、図3に示されるように、フィルムのND方向が試料ホルダー6表面の法線方向、すなわち該表面に対して垂直な方向に平行となり、かつ、試料ホルダー6をX線装置に設置した際に、X線源2bと検出器3bの検出位置とを結んだ線7と、フィルムのTD方向が平行となるように測定用試料1bを試料ホルダー6に貼り付ける。次いで、2θ = 5 ~ 30°の範囲でフィルム表面の反射測定を実施し、フィルムの回折プロファイルBを得る。反射測定では、線7とTD方向とが平行となるように維持しつつローランド円上に、X線源と検出器とを2θ = 5 ~ 30°の範囲に移動させればよい。

各回折プロファイルはバックグラウンドを差し引いてブランク補正を行う。ブランク補正した回折プロファイルAと回折プロファイルBの平均値をそのフィルムの回折強度プロファイルとする。フィルムの回折強度プロファイルより、2θ = 15.5 ~ 16.5°の範囲における回折強度の最大値をI(16°)とし、2θ = 20 ~ 30°における回折強度の最小値をI(min)とする。例えば、図4に示す回折強度プロファイルでは、I(16°)は2θ = 15.5 ~ 16.5°の範囲における回折強度の最大値(図中の8)となり、I(min)は2θ = 20 ~ 30°における回折強度の最小値(図中の9)となる。

また、上記X線装置は以下の測定条件に設定できる。

・ X線源：Cu-K線

10

20

30

40

50

- ・管電圧：40 kV
- ・管電流：150 mA
- ・発散スリット：1°
- ・散乱スリット：1°
- ・受光スリット：0.15 mm
- ・発散縦制限スリット：10 mm
- ・測定範囲： $2\theta = 5 \sim 30^\circ$
- ・測定ステップ：0.02°
- ・スキャンスピード：0.5°/分
- ・試料ホルダー：アルミ試料板

10

【0114】

式2で表される分子周期性指数が7.0以上であると、PI系フィルムのDfをより低減しやすい。

PI系樹脂が回折角 $2\theta = 16^\circ$ に相当する距離を保って分布していると、何らかの理由で樹脂の分子鎖の回転運動が抑制され、PI系フィルムのDfが低減されると推定されるが、分子周期性指数が7.0以上になると、分子鎖の向きによらず、そのような一定距離を持って配列した成分が多くなるため、低いDfになると推定される。

【0115】

本発明のPI系フィルムにおいて、分子周期性指数は、好ましくは7.1以上、より好ましくは7.3以上、さらに好ましくは7.5以上、さらにより好ましくは7.7以上、特に好ましくは7.8以上である。分子周期性指数が上記の下限以上であると、PI系フィルムのDfを低減しやすい。分子周期性指数の上限は好ましくは20以下、より好ましくは15以下、さらに好ましくは12以下、さらにより好ましくは10以下である。分子周期性指数は、上記の方法により求めることができ、例えば実施例に記載の方法により求めてもよい。

20

【0116】

分子周期性指数は、PI系樹脂を構成する構成単位の種類及びそれらの構成、並びに、PI系樹脂の分子量、及びイミド化条件等の製造方法を適宜調整することによって調整し得、例えば本明細書において好ましい態様、特に誘電特性を向上させる態様を採用等することによって上記範囲内に調整してもよい。例えば、好ましいPI系樹脂の構成単位及びその含有量、好ましいPI系樹脂前駆体溶液に含まれる溶媒、好ましいイミド化条件を用いること等により適宜調整してもよい。

30

PI系樹脂にエステル結合を含有させると分子周期性指数が高くなる傾向があり、PI系樹脂中に柔軟な成分が多くなると、分子周期性指数が低下しやすい傾向がある。

【0117】

(面内異方性指数)

本発明の一実施形態において、本発明のPI系フィルムは、下記式3で定義される面内異方性指数Aが0.8以上1.2以下であり、下記式4で定義される面内異方性指数Bが1.1より大きいことが好ましい。

$$\text{面内異方性指数 A} = I(\text{MD}) / I(\text{TD}) \quad (\text{式3})$$

40

$$\text{面内異方性指数 B} = I(\text{MAX}) / I(\text{MIN}) \quad (\text{式4})$$

[式3及び式4中、前記フィルムのND方向と平行にX線を入射して測定した、透過法X線回折測定 of 2次元回折像の解析で得られる、 $2\theta = 16^\circ$ における方位角プロファイルにおいて、I(MD)は前記フィルムのMD方向に対応する回折強度を表し、I(TD)はTD方向に対応する回折強度を表し、I(MAX)は回折強度の最大値を表し、I(MIN)は回折強度の最小値を表す。]

【0118】

面内異方性指数A及びBは、透過法X線回折測定によりI(MD)、I(TD)、I(MAX)及びI(MIN)を測定し、式3及び式4に代入することで求められる。

【0119】

50

図5及び図6を用いて、 $I(MD)$ 、 $I(TD)$ 、 $I(MAX)$ 及び $I(MIN)$ の測定方法を以下に説明する。図5は、透過法X線回折測定により面内異方性指数を求める方法を説明するための概略図である。なお、図5において、測定用試験片の大きさ等(例えば縦横比等)は説明をわかりやすくするために調整されたものであり、限定されるものではない。

【0120】

まず、フィルムを切削及び/又は重ねて測定用試験片を準備する。測定用試験片の大きさは、十分な分解能及び回折強度が得られる大きさであれば限定されないが、好ましくは、MD方向の幅が0.5cm~3cm、TD方向の幅が0.5cm~3cmであってよい。ND方向の幅は好ましくは0.1mm~2mmに調整するとよい。次いで、図5に示されるように、X線の照射方向がフィルムのND方向と平行となるように、X線装置に測定用試験片1cをセットする。そして、X線源2cから測定用試験片1cにX線を入射し、検出器3cにより2次元回折像を得る。得られる2次元回折像を、測定用試験片1cを設置せず取得した2次元回折像(エアプランク)を用いて補正する。さらに、2次元回折像より、方位角プロファイルの 0° と 180° が測定用試験片1cのMD方向に、方位角プロファイルの 90° と 270° とが測定用試験片1cのTD方向に対応するように $2\theta = 16^\circ$ における方位角プロファイルを得る。各方位角の回折強度は $2\theta = 15.5 \sim 16.5^\circ$ の範囲の回折強度の平均値を用いる。

得られる方位角プロファイル($2\theta = 0 \sim 360^\circ$)において、 0° と 180° との回折強度を求め、その平均値を $I(MD)$ とし、 90° と 270° の回折強度を求め、その平均値を $I(TD)$ とする。また、上記得られる方位角プロファイル($2\theta = 0 \sim 360^\circ$)において、 $0 \sim 360^\circ$ の範囲における回折強度の最大値を $I(MAX)$ とし、回折強度の最小値を $I(MIN)$ とする。例えば、図4に示す方位角プロファイルでは、 $I(MD)$ は、 0° における回折強度10と 180° における回折強度12との平均値となり、 $I(TD)$ は、 90° における回折強度11と 270° における回折強度14との平均値となり、 $I(MAX)$ は $0 \sim 360^\circ$ の範囲における最大値(図中の15)となり、 $I(MIN)$ は、 $0 \sim 360^\circ$ の範囲における最小値(図中の13)となる。

また、上記X線装置は以下の測定条件に設定できる。

- ・ X線源：Cu - K 線
- ・ カメラ長：70 mm
- ・ 露光時間：10分
- ・ 電圧：40 kV
- ・ 電流：20 mA
- ・ ビーム直径：0.25 mm

【0121】

テトラカルボン酸無水物由来の構成単位(A)とジアミン由来の構成単位(B)とを含むPI系樹脂を含むPI系フィルムにおいて、式3に定義される面内異方性指数Aが0.8以上1.2以下であり、式4で定義される面内異方性指数Bが1.1より大きいと、PI系フィルムのDfをより低減しやすい。

【0122】

面内異方性指数Aは、MD方向とTD方向の樹脂の分子鎖の配向及びその規則性の度合いの比率を表し、面内異方性指数Aが1に近いほどMDとTDの異方性の差が小さいことを表す。面内異方性指数Aが0.8以上1.2以下である場合、フィルムの面内に等方的な物性を有するフィルムとなり、熱的、機械的にも等方的なフィルム物性になりやすい傾向があり、プリント基板として加工する際の取扱いが容易となる。一方で、面内異方性指数Bは、方位角プロファイルにおいて、最も回折強度の強い方向と弱い方向の回折強度の比率を表す。面内異方性指数Aが0.8以上1.2以下であるにも関わらず、面内異方性指数Bが1.1より大きくなるのは、PI系樹脂自体の性質として、回折角 $2\theta = 16^\circ$ に相当する距離を有する高次構造を形成しているからだと考えられ、そのような構造では樹脂の分子鎖の回転運動が抑制されやすいため、PI系フィルムのDfが低減されると推

定される。

【 0 1 2 3 】

本発明の P I 系フィルムにおいて、面内異方性指数 A は、好ましくは 0 . 8 以上、より好ましくは 0 . 8 3 以上、さらに好ましくは 0 . 8 7 以上、さらにより好ましくは 0 . 9 以上、特に好ましくは 0 . 9 3 以上、特により好ましくは 0 . 9 7 以上であり、好ましくは 1 . 2 以下、より好ましくは 1 . 1 7 以下、さらに好ましくは 1 . 1 3 以下、さらにより好ましくは 1 . 1 以下、特に好ましくは 1 . 0 7 以下、特により好ましくは 1 . 0 3 以下である。面内異方性指数 A が上記の範囲内であると、熱的、機械的にも等方的なフィルム物性になりやすく、プリント基板として加工する際の取扱い性を高めやすい。

【 0 1 2 4 】

本発明の P I 系フィルムにおいて、面内異方性指数 B は、好ましくは 1 . 1 2 以上、より好ましくは 1 . 1 5 以上、さらに好ましくは 1 . 1 7 以上、さらにより好ましくは 1 . 2 以上である。面内異方性指数 B が上記の下限以上であると、P I 系フィルムの D f を低減しやすい。面内異方性指数 B の上限は、好ましくは 3 . 0 以下、より好ましくは 2 . 5 以下、さらに好ましくは 2 . 0 以下、さらにより好ましくは 1 . 7 以下、特に好ましくは 1 . 5 以下である。面内異方性指数は、上記の方法により求めることができ、例えば実施例に記載の方法により求めてもよい。

【 0 1 2 5 】

面内異方性指数 A 及び B は、P I 系樹脂を構成する構成単位の種類及びそれらの構成、並びに、P I 系樹脂の分子量、及びイミド化条件等の製造方法を適宜調整することによって調整し得、例えば本明細書における好ましい態様、特に誘電特性を向上させる態様を採用等することによって上記範囲内に調整してもよい。例えば、好ましい P I 系樹脂の構成単位及びその含有量、好ましい P I 系樹脂前駆体溶液に含まれる溶媒、好ましいイミド化条件を用いること等により適宜調整してもよい。P I 系樹脂にエステル結合を含有させると面内異方性指数 B が高くなる傾向があり、P I 系樹脂中に柔軟な成分が多くなると、面内異方性指数 B が低下しやすい傾向がある。

【 0 1 2 6 】

本発明の一実施形態において、P I 系フィルムの C T E は、好ましくは 5 0 p p m / K 以下、より好ましくは 4 0 p p m / K 以下、さらに好ましくは 3 0 p p m / K 以下、さらにより好ましくは 2 5 p p m / K 以下であり、好ましくは 0 p p m / K 以上、より好ましくは 5 p p m / K 以上、さらに好ましくは 8 p p m / K 以上、さらにより好ましくは 1 2 p p m / K 以上である。上記の範囲とすることによって、銅箔と P I 層の C T E が近くなるため、積層フィルムの剥がれを抑制することができる。なお、C T E は、例えば T M A により測定でき、実施例に記載の方法により求められる。

【 0 1 2 7 】

プリント回路には、伝送損失が小さくなることが求められる。伝送損失は、誘電体で生じる電界によって発生する損失である誘電損失と、導体を流れる電流に起因して発生する損失である導体損失との和で表される。そして、誘電損失は、近似的に式 (i) で表される指標 E に比例することが知られている。

$$E = D f \times (D k) ^ { 1 / 2 } \quad (i)$$

[式 (i) 中、D f は誘電正接を表し、D k は比誘電率を表す]

5 G 用 F P C で用いられる高周波数域では、誘電損失が大きくなる傾向にあるため、前記指標 E の値が小さく、誘電損失を抑制できる材料が特に求められている。

一方、高周波信号は導体のごく表面に電流が集中する。したがって、導体損失は接する誘電体の誘電特性に関連し、近似的に $(D k) ^ { 1 / 2 }$ に比例することが知られている。

【 0 1 2 8 】

本発明の P I 系樹脂を含む本発明の P I 系フィルムは、上記の通り、P I 系樹脂において、構成単位 (A 1)、(A 2) 及び (B 1) の含有量が所定の範囲を満たすため、D f 及び D k が小さくなることで、誘電損失の指標 E 及び導体損失も小さくなり、該 P I 系フィルムを含む回路では伝送損失が低減できる。

10

20

30

40

50

【 0 1 2 9 】

本発明の一実施形態において、P I系フィルムの10GHzにおける誘電損失の指標Eは、好ましくは0.01以下、より好ましくは0.009以下、さらに好ましくは0.008以下、さらにより好ましくは0.007以下、特に好ましくは0.006以下である。前記指標Eが小さければ小さいほどP I系フィルムを含んでなる電子回路の伝送損失は低くなるため、前記指標Eの下限は特に制限されず、例えば0以上であってよい。

【 0 1 3 0 】

本発明の一実施形態において、P I系フィルムの10GHzにおけるDfは、P I系フィルムを含んでなる電子回路の伝送損失を低減しやすい観点から、好ましくは0.004未満、より好ましくは0.0038以下、さらに好ましくは0.0035以下、さらにより好ましくは0.0033以下、とりわけ好ましくは0.003以下、とりわけより好ましくは0.0027以下、特に好ましくは0.0024以下である。前記Dfが小さければ小さいほどP I系フィルムを含んでなる電子回路の伝送損失は低くなるため、前記Dfの下限は特に制限されず、例えば0以上であってよい。

10

【 0 1 3 1 】

本発明の一実施形態において、P I系フィルムの10GHzにおけるDkは、好ましくは3.50未満、より好ましくは3.45以下、さらに好ましくは3.40以下、さらにより好ましくは3.38以下、とりわけ好ましくは3.36以下である。

【 0 1 3 2 】

P I系フィルムのDf及びDkは、ベクトルネットワークアナライザ及び共振器を用いて測定でき、例えば実施例に記載の方法で測定できる。

20

【 0 1 3 3 】

本発明の一実施形態において、本発明のP I系樹脂を含む本発明のP I系フィルムは、上記の通り、P I系樹脂において、構成単位(A1)、(A2)及び(B1)の含有量が所定の範囲を満たすため、優れた屈曲耐性、特に折曲耐性を有する。本発明のP I系フィルムのASTM規格D2176-16に準拠したMIT耐折疲労試験における破断までの折曲回数は、好ましくは20,000回以上、より好ましくは50,000回以上、さらに好ましくは100,000回以上、さらにより好ましくは150,000回以上、特に好ましくは200,000回以上である。前記折曲回数が上記の下限以上であると、繰返し折曲げてもクラック、割れ、折り皺等の発生を有効に抑制できる。また、前記折曲回数の上限は特に制限されず、例えば10,000,000回以下であってもよい。なお、MIT耐折疲労試験は、MIT耐折疲労試験機を用いて測定できる。

30

【 0 1 3 4 】

本発明のP I系フィルムの厚さは、用途に応じて適宜選択でき、好ましくは5µm以上、より好ましくは10µm以上、さらに好ましくは20µm以上であり、好ましくは500µm以下、より好ましくは300µm以下、さらに好ましくは100µm以下、特に好ましくは80µm以下、特により好ましくは50µm以下である。フィルムの厚さは、膜厚計等を用いて測定できる。なお、本発明のフィルムが多層フィルムである場合、上記厚さは単層部分の厚さを表す。

【 0 1 3 5 】

本発明のP I系フィルムは、通常工業的に採用されている方法によって、コロナ放電処理、プラズマ処理、オゾン処理等の表面処理が施されていてもよい。

40

【 0 1 3 6 】

本発明のP I系フィルムは、Dfが低いため、高周波帯域用のプリント回路基板やアンテナ基板に対応可能な基板材料などに好適に利用できる。FPCに用いられるCCLは、単層または複数層のP I系樹脂の片面または両面に銅箔層を有する積層体が広く用いられている。本発明のP I系フィルムを樹脂層として使用する場合、本発明のP I系フィルムはイミド化温度が例えば350以下のような低温であってもDfを低くすることができるため、銅箔上でP I系樹脂前駆体塗膜を熱イミド化することにより該CCLを製造しても、銅箔表面の劣化を抑制し得るため、優れた高周波特性を有するCCLを得ることがで

50

きる。

【0137】

〔ポリイミド系フィルムの製造方法〕

本発明のPI系フィルムは、例えば、以下の工程：

本発明のPI系樹脂前駆体を含むPI系樹脂前駆体溶液を基材上に塗工する工程、及び200以上500以下の熱処理によって、PI系樹脂前駆体をイミド化する工程を含む方法によって製造することができる。

【0138】

<ポリイミド系樹脂前駆体溶液の塗工工程>

(PI系樹脂前駆体溶液の調製)

PI系樹脂前駆体溶液は、前記PI系樹脂前駆体と溶媒とを含み、該PI系樹脂前駆体と溶媒とを混合することによって調製できる。また、本発明の一実施形態において、PI系樹脂前駆体の合成により得られたPI系樹脂前駆体を含む反応液を、必要に応じて溶媒で適宜希釈し、PI系樹脂前駆体溶液として使用してもよい。

10

【0139】

PI系樹脂前駆体溶液に含まれる溶媒は、PI系樹脂前駆体の製造におけるジアミン化合物とテトラカルボン酸化合物との反応に用いる溶媒として例示のものが挙げられ、好ましくはラクトン系溶媒、アミド系溶媒、ピロリドン系溶媒、より好ましくはアミド系溶媒である。また、本発明の一実施形態において、PI系樹脂前駆体溶液に含まれる溶媒の沸点は、イミド化温度が低温であっても、得られるPI系フィルムのDfを低減しやすく、屈曲耐性を向上しやすい観点から、好ましくは230以下、より好ましくは200以下、さらに好ましくは180以下、特に好ましくは170以下である。また、前記溶媒の沸点は、得られるPI系フィルムのDfを低減しやすく、屈曲耐性を向上しやすい観点から、好ましくは100以上、より好ましくは120以上である。

20

【0140】

PI系樹脂前駆体溶液に含まれるPI系樹脂前駆体の含有量は、PI系樹脂前駆体溶液の総量に対して、好ましくは8質量%以上、より好ましい10質量%以上、さらに好ましくは12質量%以上、特に好ましくは13質量%以上であり、また、好ましくは30質量%以下、より好ましくは25質量%以下、さらに好ましくは23質量%以下、特に好ましくは20質量%以下である。PI系樹脂前駆体の含有量が上記の範囲内であると、製膜時の加工性に優れる。

30

【0141】

(ポリイミド系樹脂前駆体溶液の塗工)

PI系樹脂前駆体溶液の塗工工程は、PI系樹脂前駆体溶液を基材上に塗工し、塗膜を形成する工程である。

【0142】

塗工工程において、公知の塗工方法又は塗布方法により、基材上に組成物を塗工して塗膜を形成する。公知の塗工方法としては、例えばワイヤーバーコーティング法、リバースコーティング、グラビアコーティング等のロールコーティング法、ダイコート法、カンマコート法、リップコート法、スピンコーティング法、スクリーン印刷コーティング法、ファウンテンコーティング法、ディッピング法、スプレー法、カーテンコート法、スロットコート法、流涎成形法等が挙げられる。PI系樹脂前駆体の溶液を基材上に塗工又は塗布するときは、基材上に単層のPI系樹脂前駆体を塗工しても、複数層のPI系樹脂前駆体を基材上に塗工してもよい。基材上に複数層のPI系樹脂前駆体を塗工する場合、複数回に分けて塗工し乾燥してもよく、複数層を同時に塗工してもよい。

40

【0143】

基材の例としては、銅箔等の銅板、SUS箔、SUSベルト等のSUS板、ガラス基板、PETフィルム、PENフィルム、本発明のPI系フィルム以外の他のPI系樹脂フィルム、ポリアミド系樹脂フィルム等が挙げられる。中でも、耐熱性に優れる観点から、好ましくは銅板、SUS板、ガラス基板、PETフィルム、PENフィルム等が挙げられ、

50

フィルムとの密着性及びコストの観点から、より好ましくは銅板、SUS板、ガラス基板又はPETフィルム等が挙げられる。

【0144】

<イミド化工程>

イミド化工程は、200以上500以下の熱処理によって、基材上に塗工されたPI系樹脂前駆体をイミド化する工程である。

本発明の一実施形態において、イミド化工程は、PI系樹脂前駆体のイミド化の前に、基材上に塗工されたPI系樹脂前駆体溶液を例えば300未満の比較的低温下で加熱して乾燥し、得られたPI系樹脂前駆体の乾燥膜を、200以上500以下の熱処理によって、イミド化する工程であることが好ましい。

10

また、本発明の一実施形態において、基材上のPI系樹脂前駆体の乾燥膜をイミド化してPI系フィルムを得てもよく、PI系樹脂前駆体の乾燥膜を基材から剥離し、基材から剥離された該乾燥膜をイミド化してPI系フィルムを得てもよい。

【0145】

本発明の一実施形態において、基材上に塗工されたPI系樹脂前駆体の乾燥温度は、溶媒が乾燥して固化する温度範囲であれば特に制限されないが、急激な乾燥で面荒れを生じることを避ける観点および加工時に発生するしわやよれ等を抑制する観点からは、好ましくは300未満、より好ましくは260以下、さらに好ましくは200以下、さらにより好ましくは180以下であり、また、生産性の観点から、好ましくは50以上、より好ましくは80以上、さらに好ましくは100以上である。

20

【0146】

本発明におけるPI系樹脂前駆体は、低温でイミド化しても、得られるPI系フィルムのDfを低減でき、かつ、屈曲耐性を向上できる。イミド化工程における熱処理温度、すなわち、イミド化温度は、好ましくは500以下、より好ましくは400以下、さらに好ましくは350未満、さらにより好ましくは340以下、特に好ましくは330以下、特により好ましくは310以下、極めて好ましくは300以下である。イミド化温度が上記の上限以下であると、基材として銅箔を使用した場合においても、銅箔の熱劣化を抑制し得るため、高周波特性に優れたCCLを得やすい。また、イミド化温度は、十分にイミド化率を向上しやすい観点及びDfを低減しやすい観点から、好ましくは200以上、より好ましくは210以上、さらに好ましくは220以上である。また、平滑なフィルムを得やすい観点からは、段階的に加熱を行うことが好ましい。例えば、50～150の比較的低温下で加熱して溶媒を除去した後、200以上500以下、好ましくは200以上400以下、より好ましくは200以上350未満の範囲の温度まで段階的に加熱してイミド化を行ってもよい。

30

【0147】

本発明の一実施形態において、イミド化における反応時間は、好ましくは30分～24時間、より好ましくは1～12時間である。また、本発明の一実施形態において、200以上の温度を維持する時間は、好ましくは5分～90分、より好ましくは15分～70分、さらに好ましくは20分～50分である。

【0148】

イミド化後、基材上に形成された塗膜を基材から剥離することによって、PI系フィルムを得ることができる。本発明の一実施形態において、基材が銅箔の場合には、塗膜を銅箔から剥離することなくPI系フィルムを形成し、得られた銅箔上にPI系フィルムが積層された積層フィルムをCCLに用いることもできる。

40

【0149】

本発明のフィルムが多層フィルムである場合には、例えば、共押出加工法、押出ラミネート法、熱ラミネート法、ドライラミネート法等の多層フィルム形成法により製造することができる。

【0150】

{積層フィルム}

50

本発明のPI系フィルムは、Dfが低いため、FPCに用いられる金属張積層板の形成に好適に使用し得る。したがって、本発明は、本発明のPI系フィルムをPI層として用いて、PI層と金属箔層とを含む積層フィルムを包含する。本発明の一実施形態において、本発明の積層フィルムは、金属箔層をPI層の片面のみに含んでいてもよく、両面に含んでいてもよい。

【0151】

本発明の一実施形態において、金属箔としては、例えば、銅箔、SUS箔、アルミニウム箔等が挙げられるが、導電性及び金属加工性の観点からは、銅箔が好ましい。

【0152】

本発明のPI系フィルムは、熱イミド化温度が低温であっても、Dfが低く、高周波特性及び好ましくは屈曲耐性に優れたCCLの形成に好適に使用し得るため、本発明の好適な一実施形態において、本発明の積層フィルムは、本発明のPI系フィルムの片面又は両面に銅箔層を含む積層フィルムであることが好ましい。

10

【0153】

本発明の一実施形態において、金属箔層、特に銅箔層の厚さは、好ましくは1 μ m以上、より好ましくは5 μ m以上であり、また、回路の微細化をしやすい、屈曲耐性を向上しやすい観点から、好ましくは100 μ m以下、より好ましくは50 μ m以下、さらに好ましくは30 μ m以下、特に好ましくは20 μ m以下である。金属箔層、特に銅箔層の厚さは、膜厚計等を用いて測定できる。なお、PI系フィルムの両面に金属箔層、特に銅箔層を含む場合、各金属箔層、特に各銅箔層の厚さは互いに同じであっても異なってもよい。

20

【0154】

本発明の一実施形態において、積層フィルムの厚さは、好ましくは5 μ m以上、より好ましくは10 μ m以上、さらに好ましくは15 μ m以上であり、好ましくは100 μ m以下、より好ましくは80 μ m以下、さらに好ましくは60 μ m以下である。積層フィルムの厚さは、膜厚計等を用いて測定できる。

【0155】

本発明の積層フィルムは、PI系フィルム及び金属箔層、特に銅箔層に加えて、機能層等の他の層を含んでいてもよい。機能層としては上記例示の層が挙げられ、例えば、熱可塑性PI系樹脂を含む熱可塑性PI系樹脂層や接着層などであってよい。機能層は単独又は二種以上組合せて使用できる。

30

【0156】

本発明の一実施形態において、本発明の積層フィルムは、金属箔層及びPI層から構成される2層金属張積層板であっても、金属箔層、PI層及び接着層から構成される3層金属張積層板であってもよいが、耐熱性、寸法安定性及び軽量化の観点からは、接着層を含まない2層金属張積層板であることが好ましい。

また、本発明のPI系フィルムは、イミド化温度が低温であってもDfが低いため、銅箔上でPI系樹脂前駆体塗膜の熱イミド化を行うことにより金属箔が銅箔である積層フィルムを製造しても、銅箔表面の劣化を抑制できる。したがって、本発明の積層フィルムは、接着層を含んでいなくとも、優れた高周波特性を有する。

40

【0157】

また、本発明の一実施形態において、本発明のPI系フィルムと金属箔層、特に銅箔層とは直接接していてもよく、PI系フィルムと金属箔層、特に銅箔層との間に機能層が挿入され、これらが機能層を介して接していてもよいが、機械物性及び熱物性を向上しやすい観点からは、PI系フィルムと金属箔層、特に銅箔層とが直接接していることが好ましい。

本発明のPI系フィルムと金属箔層との間に挿入されていてもよい機能層は、熱可塑性PI層であってもよい。機械物性及び熱物性を向上しやすい観点からは、金属箔層、特に銅箔層と直接接している層は、本発明のPIフィルム又は機能層としての熱可塑性PI層であることが好ましい。

50

【 0 1 5 8 】

[積層フィルムの製造方法]

本発明の積層フィルムは、例えば、以下の工程：

テトラカルボン酸無水物由来の構成単位 (A) とジアミン由来の構成単位 (B) とを含む P I 系樹脂前駆体溶液を基材上に塗工する工程、及び

2 0 0 以上 5 0 0 以下の熱処理によって、P I 系樹脂前駆体をイミド化して、本発明の P I 系フィルムを基材上に形成する工程を含む方法により製造できる。

【 0 1 5 9 】

本発明の積層フィルムの製造方法における「P I 系樹脂前駆体を含む P I 系樹脂前駆体溶液を基材上に塗工する工程」及び「2 0 0 以上 5 0 0 以下の熱処理によって、P I 系樹脂前駆体をイミド化して、本発明の P I 系フィルムを基材上に形成する工程」については、[ポリイミド系フィルムの製造法] の項に記載の各工程に関する説明が同様にあてはまる。

10

【 0 1 6 0 】

本発明の一実施形態において、基材は金属箔であることが好ましく、銅箔であることが特に好ましい。金属箔、特に銅箔に関する記載は、[積層フィルム] の項に記載の金属箔に関する記載が同様にあてはまる。

【 0 1 6 1 】

本発明の積層フィルムは、上記方法以外の方法、例えば、積層フィルムに含まれる金属箔以外の別の基材上にテトラカルボン酸無水物由来の構成単位 (A) とジアミン由来の構成単位 (B) とを含む P I 系樹脂前駆体溶液を塗工及び乾燥することにより得られる P I 系樹脂前駆体の乾燥膜を、前記基材から剥離し、剥離された前記 P I 系樹脂前駆体の乾燥膜を金属箔に貼合せる方法により製造してもよい。P I 系樹脂前駆体の乾燥膜と金属箔とを貼合せる方法としては、プレスによる方法、熱ロールを使用したラミネート方法等を採用してよく、貼合せる工程において、P I 系樹脂前駆体のイミド化を同時に行ってもよい。しかし、本発明の P I 系フィルムは、イミド化温度が低温であっても D f が低いため、例えば銅箔上で P I 系樹脂前駆体塗膜の熱イミド化を行うことにより金属箔が銅箔である積層フィルムを製造しても、銅箔表面の劣化を抑制できる。したがって、本発明の積層フィルムは、上記のような貼合工程を経ることなく製造しても、優れた高周波特性を有する。

20

30

【 0 1 6 2 】

[フレキシブルプリント回路基板]

本発明の P I 系フィルムは、D f が低く、優れた屈曲耐性を有しているため、F P C 基板材料として好適に利用できる。したがって、本発明は本発明の P I 系フィルムを含む F P C 基板も包含する。

【 実施例 】

【 0 1 6 3 】

以下、実施例及び比較例に基づいて本発明をより具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【 0 1 6 4 】

実施例及び比較例で使用した略号は、以下の化合物を示す。

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

T A H Q : p - フェニレンビス (トリメリット酸モノエステル酸二無水物)

B P - T M E : 4 , 4 ' - ビス (1 , 3 - ジオキソ - 1 , 3 - ジヒドロイソベンゾフラン - 5 - イルカルボニルオキシ) ビフェニル

m - T b : 2 , 2 ' - ジメチル 4 , 4 ' - ジアミノビフェニル

B A P P : 2 , 2 - ビス (4 - アミノフェノキシフェニル) プロパン

【 0 1 6 5 】

[ポリイミド樹脂前駆体の合成]

(実施例 1)

40

50

m - T b 17.93 g (84.4 mmol)、及びBAPP 0.35 g (0.9 mmol)をDMAc 284 gに溶解させた後、TAHQ 19.35 g (42.2 mmol)を加えて窒素雰囲気下20℃で1時間攪拌した。その後BPDA 12.42 g (42.2 mmol)を加えて窒素雰囲気下20℃で24時間攪拌し、PI樹脂前駆体組成物を得た。用いた酸二無水物モノマーに対するジアミンモノマーのモル比は1.01であった。
【0166】

(実施例2～6及び比較例1)

用いるモノマー種類及びモノマー組成をそれぞれ表1に示す通り変更した以外は、実施例1と同様にPI樹脂前駆体組成物を得た。モノマーを加える順序は、特に記載がなければ、ジアミン、酸二無水物の順とし、ジアミンは、構成単位(B1)、(B2)、(B3)を誘導するジアミンの順序、酸二無水物は構成単位(A1)、(A2)、(A3)を誘導する酸二無水物の順序で加えた。

10

【0167】

[ポリイミドフィルムの製造]

PI樹脂前駆体の合成で使用した溶媒を用い、実施例2～6及び比較例1で得られたPI樹脂前駆体組成物を、PI樹脂前駆体の含有量が10質量%以上になる範囲で適宜希釈して粘度を40,000 cps以下に調整してPI樹脂前駆体溶液を調製した。PI樹脂前駆体溶液を、それぞれ表1に示す通り、下記製膜条件1及び2のいずれかの条件で製膜し、PI樹脂からなるPIフィルムを得た。実施例4において、面内配向指数の測定における方位角プロファイルを図2に示し、分子周期性指数の測定における回折強度プロファイルを図4に示し、面内異方性指数の測定における方位角プロファイルを図6に示す。

20

【0168】

<製膜条件1>

PI樹脂前駆体溶液を、ガラス基板上に流涎成形し、アプリケーションを用いて、線速0.4 m/分でPI樹脂前駆体溶液の塗膜を成形した。前記塗膜を120℃で30分間加熱し、得られたフィルムをガラス基板から剥離した後、金枠にフィルムを固定した。金枠に固定したフィルムを酸素濃度7%雰囲気下で、19分間かけて30℃から270℃まで昇温した後、35分かけて200℃まで冷却し、PIフィルムを作製した。220℃以上の温度を維持した時間は23分であった。また、200℃以上の温度を維持した時間は34分であった。

30

【0169】

<製膜条件2>

PI樹脂前駆体溶液を、ガラス基板上に流涎整形し、アプリケーションを用いて、線速0.4 m/分で樹脂前駆体溶液の塗膜を成形した。前記塗膜を120℃で30分間加熱して乾燥させた。得られたフィルムをガラス基板から剥離した後、金枠にフィルムを固定した。金枠に固定したフィルムを酸素濃度1%雰囲気下で、9分かけて30℃から320℃まで昇温した後、320℃で6分間加熱し、15分かけて200℃まで冷却してPIフィルムを作製した。220℃以上の温度を維持した時間は21分であった。また、200℃以上の温度を維持した時間は25分であった。

40

【0170】

<ガラス転移温度Tgの測定>

実施例及び比較例で得られたPI樹脂のTgは、以下のようにPIフィルムを測定することにより求めた。

動的粘弾性測定装置(アイティー計測制御(株)製、DVA-220)を用い、次のような試料及び条件下で測定して、各測定温度に対して貯蔵弾性率(Storage modulus、E')と損失弾性率(Loss modulus、E'')の値の比であるtanを求め、tan曲線を得た。tan曲線のピークの最大値を示す温度をTgとした。

試験片：長さ40 mm、幅5 mm、厚さ50 μm(なお、厚さは用いるフィルムにより変動する)の直方体

実験モード：単一周波数、定速昇温

50

実験様式：引張

サンプルつかみ間長：15 mm

測定温度範囲：室温から開始し、342 まで昇温

昇温速度：5 /分

周波数：10 Hz

静/動応力比：1.8

主な収集データ：

(1) 貯蔵弾性率 (Storage modulus、 E')

(2) 損失弾性率 (Loss modulus、 E'')

(3) $\tan (\mathbf{E}'' / \mathbf{E}')$

10

【0171】

<貯蔵弾性率 (E') の測定>

実施例及び比較例で得られたPI樹脂の280 における E' は、 T_g の測定と同様にして動的粘弾性測定を行うことにより求めた。

【0172】

<X線の測定>

(1) 面内配向指数

実施例及び比較例で得られたPIフィルムについて、以下の条件で透過法広角X線回折測定を行った。

- ・装置名：(株)リガク製 小角・広角X線散乱/回折装置 Nanoviewer
- ・検出器：Pilatus 100k
- ・X線源：Cu-K 線
- ・電圧：40 kV
- ・電流：20 mA
- ・カメラ長：70 mm
- ・露光時間：10分
- ・ビーム直径：0.25 mm

20

【0173】

具体的には、フィルムをMD方向が一致するようにND方向に4枚重ねた。重ねたフィルムのMD方向の幅が1 cm、TD方向の幅が1 mmとなるようにトリミングナイフを用いて切削し測定用試験片を得た。次いで、図1に示されるように、X線の照射方向がフィルムのTD方向と平行となるように、X線装置に測定用試験片1aをセットし、X線源2aから測定用試験片1aにX線を入射し、検出器3aにより2次元回折像を得た。得られた2次元回折像を、測定用試験片1aを設置せずに取得した2次元回折像(エアブランク)を用いて補正した。さらに、2次元回折像より、方位角プロファイルの 0° と 180° が測定用試験片1aのMD方向に、方位角プロファイルの 90° と 270° が測定用試験片1aのND方向に対応するように $2\theta = 16^\circ$ における方位角プロファイルを得た。各方位角の回折強度は $2\theta = 15.5 \sim 16.5^\circ$ の範囲の回折強度の平均値を用いた。得られた方位角プロファイル($2\theta = 0 \sim 360^\circ$)において、 90° と 270° に存在するピークの半値幅を求め、2つの半値幅の平均値をFWHMとし、これを式1に代入して面内配向指数を求めた。なお、 90° に存在するピークの半値幅は、 90° に存在するピーク強度と、 $0 \sim 180^\circ$ の範囲における最小強度との間の中央の強度位置におけるピーク幅(すなわち、該最小強度を基準としたときに、 90° に存在するピーク強度の半分の強度となる位置のピーク幅)を示し、 270° に存在するピークの半値幅は、 270° に存在するピーク強度と、 $180 \sim 360^\circ$ の範囲における最小強度との間の中央の強度位置におけるピーク幅(すなわち、該最小強度を基準としたときに、 270° に存在するピーク強度の半分の強度となる位置のピーク幅)を示す。

30

40

【0174】

(2) 分子周期性指数

実施例及び比較例で得られたPIフィルムについて、以下の条件で反射法広角X線回折

50

測定を行った。

- ・装置名：(株)リガク製 X線回折装置 R I N T - 2 0 0 0
- ・X線源：C u - K 線
- ・管電圧：4 0 k V
- ・管電流：1 5 0 m A
- ・発散スリット：1 °
- ・散乱スリット：1 °
- ・受光スリット：0 . 1 5 m m
- ・発散縦制限スリット：1 0 m m
- ・測定範囲：2 θ = 5 ~ 3 0 °
- ・測定ステップ：0 . 0 2 °
- ・スキャンスピード：0 . 5 ° / 分
- ・試料ホルダー：(株)リガク製 アルミ試料板(底なし)
- ・検出器：(株)リガク製、シンチレーションカウンター
【 0 1 7 5 】

10

具体的には、フィルムをMD方向に3 c m、TD方向に2 . 5 c mに切断して測定用試料1 bを得た。次いで、図3に示されるように、フィルムのND方向が試料ホルダー6表面の法線方向、すなわち該表面に対して垂直な方向に平行となり、かつ、試料ホルダー6をX線装置に設置した際に、X線源2 bと検出器3 bの検出位置とを結んだ線7と、フィルムのMD方向が平行となるように測定用試料1 bを試料ホルダー6に貼り付けた。次いで、線7とMD方向とが平行となるように維持しつつ、2 θ = 5 ~ 3 0 °の範囲でフィルム表面の反射測定を実施し、フィルムの回折プロファイルAを得た。

20

さらにフィルムをMD方向に2 . 5 c m、TD方向に3 c mに切断して測定用試料1 bを得た。次いで、図3に示されるように、フィルムのND方向が試料ホルダー6表面の法線方向、すなわち該表面に対して垂直な方向に平行となり、かつ、試料ホルダー6をX線装置に設置した際に、X線源2 bと検出器3 bの検出位置とを結んだ線7と、フィルムのTD方向が平行となるように測定用試料1 bを試料ホルダー6に貼り付けた。次いで、線7とTD方向とが平行となるように維持しつつ、2 θ = 5 ~ 3 0 °の範囲でフィルム表面の反射測定を実施し、フィルムの回折プロファイルBを得た。

各回折プロファイルはバックグラウンドを差し引いてブランク補正を行った。ブランク補正した回折プロファイルAと回折プロファイルBの平均値をそのフィルムの回折強度プロファイルとした。フィルムの回折強度プロファイルより、2 θ = 1 5 . 5 ~ 1 6 . 5 °の範囲における回折強度の最大値をI (1 6 °) とし、2 θ = 2 0 ~ 3 0 °における回折強度の最小値をI (m i n) とし、これを式2に代入して分子周期性指数を求めた。

30

【 0 1 7 6 】

(3) 面内異方性指数 A、B

実施例及び比較例で得られたPIフィルムについて、以下の条件で透過法広角X線回折測定を行った。

- ・装置名：(株)リガク製 小角・広角X線散乱/回折装置 N a n o v i w e r
- ・検出器：P i l a t u s 1 0 0 k
- ・X線源：C u - K 線
- ・カメラ長：7 0 m m
- ・露光時間：1 0 分
- ・電圧：4 0 k V
- ・電流：2 0 m A
- ・ビーム直径：0 . 2 5 m m

40

【 0 1 7 7 】

具体的には、フィルムをMD方向が一致するようにND方向に4枚重ねた。重ねたフィルムのMD方向の幅が2 c m、TD方向の幅が2 c mとなるようにトリミングナイフを用いて切削し測定用試験片を得た。次いで、図5に示されるように、X線の照射方向がフィ

50

ルムのND方向と平行となるように、X線装置に測定用試験片1cをセットした。そして、X線源2cから測定用試験片1cにX線を入射し、検出器3cにより2次元回折像を得た。得られた2次元回折像を、測定用試験片1cを設置せずに取得した2次元回折像であるエアプランクを用いて補正した。さらに、2次元散乱像より、方位角プロファイルの0°と180°が測定用試験片1cのMD方向に、方位角プロファイルの90°と270°が測定用試験片1cのTD方向に対応するように $2\theta = 16^\circ$ における方位角プロファイルを得た。各方位角の回折強度は $2\theta = 15.5 \sim 16.5^\circ$ の範囲の回折強度の平均値を用いた。

得られる方位角プロファイル($2\theta = 0 \sim 360^\circ$)において、0°と180°の回折強度を求め、その平均値を $I(MD)$ とし、90°と270°の回折強度を求め、その平均値を $I(TD)$ とした。また、上記得られる方位角プロファイル($2\theta = 0 \sim 360^\circ$)において、0~360°の範囲における回折強度の最大値を $I(MAX)$ とし、回折強度の最小値を $I(MIN)$ とした。最後に、これらの式3及び式4に代入し、面内異方性指数A及び面内異方性指数Bを求めた。

10

【0178】

<重量平均分子量 M_w 及び数平均分子量 M_n の測定>

合成で得られたPI樹脂前駆体のポリスチレン換算の M_w 及び M_n は、GPCを用いて測定した。GPC測定は下記条件で行った。

(1) 前処理方法

試料をDMFにて希釈後、 $0.45 \mu m$ メンブランフィルターでろ過したものを測定溶液とした。

20

(2) 測定条件

カラム：TSK gel Super AWM-H (内径6.0mm、長さ150mm)を2本連結

溶離液：DMF (10mmol/L臭化リチウム添加、30mmol/Lリン酸添加)

流量：0.6mL/分

検出器：RI検出器

カラム温度：40

注入量：20 μ L

分子量標準：標準ポリスチレン

30

【0179】

<線熱膨張係数(CTE)の測定>

実施例及び比較例で得られたPIフィルムのCTEは、TMAを用いて、下記条件で測定を行い、2サイクル目の昇温時の50 から100 におけるCTEを算出した。

装置：(株)日立ハイテクサイエンス製 TMA/SS7100

荷重：50.0mN

温度プログラム：20 から130 まで5 /分の速度で昇温して130 で30分保持し、130 から20 まで10 /分の速度で降温して20 で10分保持(1サイクル目)。その後、20 から130 まで5 /分の速度で昇温して130 で10分保持し、130 から20 まで5 /分の速度で降温(2サイクル目)。試験片：長さ40mm、幅5mm、厚さ50 μ m(なお、厚さは用いるフィルムにより変動あり)の直方体

40

実験様式：引張

雰囲気：空気雰囲気下

【0180】

<誘電損失の指標Eの評価>

実施例及び比較例で得られたPIフィルムの誘電損失の指標Eを下記式で算出した。

$$E = D f \times (D k)^{1/2} (i)$$

D f：誘電正接

D k：比誘電率

50

【 0 1 8 1 】

(D f 及び D k の測定)

実施例及び比較例で得られた P I フィルムの D f 及び D k を以下の条件で測定した。 2
3 / 5 0 % R H で 2 4 時間以上サンプルを調湿した後に、測定を行った。

装置：アンリツ(株)製 コンパクト U S B ベクトルネットワークアナライザ(製品名
: M S 4 6 1 2 2 B)

(株)エーイーティー製空洞共振器(T E モード 1 0 G H z タイプ)

測定周波数： 1 0 G H z

測定雰囲気： 2 3 / 5 0 % R H

【 0 1 8 2 】

実施例及び比較例で得られた P I フィルムについての各測定及び評価結果を表 1 に示す。

【 0 1 8 3 】

10

20

30

40

50

【表 1】

	モノマー組成		7ミシ 比	製膜 条件	Tg (°C)	E' (Pa) @280°C	膜厚 (µm)	CTE (ppm/K)	Dk	Df	指標 E	面内 配向 指数	分子周 期性指 数	面内 異方性 指数A	面内 異方性 指数B
	酸二無水物	ジ7ミシ													
実施例 1	BPDA/TAHQ =50/50	m-TB/BAPP =99/1	1.01	条件 1	231	1.61 × 10 ⁸	30	20	3.37	0.0027	0.0050	72.2	7.48	1.0	1.2
実施例 2	BPDA/TAHQ =50/50	m-TB =100	1.01	条件 1	233	0.99 × 10 ⁸	30	18.5	3.37	0.0026	0.0048	72.8	7.86	1.1	1.2
実施例 3	BPDA/TAHQ =50/50	m-TB/BAPP =90/10	1.01	条件 1	228	0.39 × 10 ⁸	30	21.8	3.35	0.0027	0.0049	67.7	7.24	1.1	1.2
実施例 4	BPDA/TAHQ =70/30	m-TB/BAPP =90/10	1.01	条件 1	244	1.90 × 10 ⁸	30	30.5	3.35	0.0037	0.0068	62.4	7.55	1.1	1.1
実施例 5	BPDA/TAHQ =75/25	m-TB =100	1.01	条件 1	233	1.05 × 10 ⁸	30	21.7	3.34	0.0026	0.0048	69.3	8.5	0.9	1.3
実施例 6	BPDA/BP-TIME =50/50	m-TB/BAPP =90/10	1.01	条件 2	228	0.60 × 10 ⁸	30	18.3	3.40	0.0023	0.0042	72.7	8.14	1.1	1.2
比較例 1	BPDA/TAHQ =90/10	m-TB/BAPP =90/10	1.01	条件 1	290	9.46 × 10 ⁸	30	41.4	3.32	0.0051	0.0093	56.8	6.88	1.0	1.1

10

20

30

40

【0184】

表 1 に示されるように、実施例 1 ~ 6 で得られた P I 系フィルムは、比較例 1 と比べ、D f が低く、誘電損失の指標 E が低いことが確認された。したがって、本発明の P I 系樹脂は、D f が低く、誘電損失の指標 E が低い P I 系フィルムを形成できる。

【符号の説明】

【0185】

- 1 a、1 b、1 c・・・測定用試験片
- 2 a、2 b、2 c・・・X線源
- 3 a、3 b、3 c・・・検出器

50

- 4 . . . 1 8 0 ~ 3 6 0 ° の 範 囲 における 最小 強度 の 半分 の 強度 となる 位置
- 5 . . . 4 の 位置 の ピーク の 幅
- 6 . . . 試 料 ホルダー
- 7 . . . 2 b と 3 b の 検 出 位置 と を 結 んだ 線
- 8 . . . 2 = 1 5 . 5 ~ 1 6 . 5 ° の 範 囲 における 回 折 強度 の 最大 値
- 9 . . . 2 = 2 0 ~ 3 0 ° における 回 折 強度 の 最小 値
- 1 0 . . . 0 ° における 回 折 強度
- 1 1 . . . 9 0 ° における 回 折 強度
- 1 2 . . . 1 8 0 ° における 回 折 強度
- 1 3 . . . 0 ~ 3 6 0 ° の 範 囲 における 最小 値
- 1 4 . . . 2 7 0 ° における 回 折 強度
- 1 5 . . . 0 ~ 3 6 0 ° の 範 囲 における 最大 値
- 1 6 . . . 3 6 0 ° における 回 折 強度

10

【要約】

【課題】高周波帯域での伝送損失の低いCCLを形成し得る、Dfの低いポリイミド系フィルムを形成可能なポリイミド系樹脂を提供する。

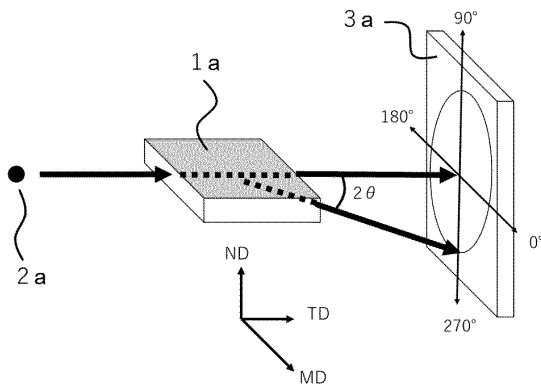
【解決手段】テトラカルボン酸無水物由来の構成単位(A)とジアミン由来の構成単位(B)とを含有し、テトラカルボン酸無水物由来の構成単位(A)が、エステル結合含有テトラカルボン酸無水物由来の構成単位(A1)及びビフェニル骨格含有テトラカルボン酸無水物由来の構成単位(A2)を含み、ジアミン由来の構成単位(B)が、ビフェニル骨格含有ジアミン由来の構成単位(B1)を含み、前記構成単位(A1)の含有量が15~75モル%であり、前記構成単位(A2)の含有量が25~85モル%であり、前記構成単位(A1)と前記構成単位(A2)との合計含有量が60モル%以上であり、前記構成単位(B1)の含有量が30モル%を超える、ポリイミド系樹脂。

20

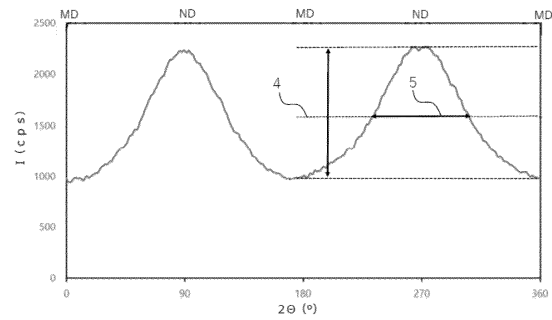
【選択図】なし

【図面】

【図1】



【図2】

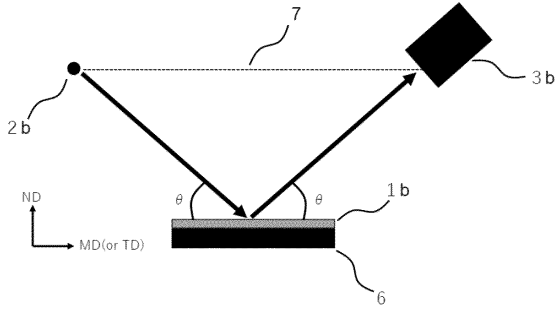


30

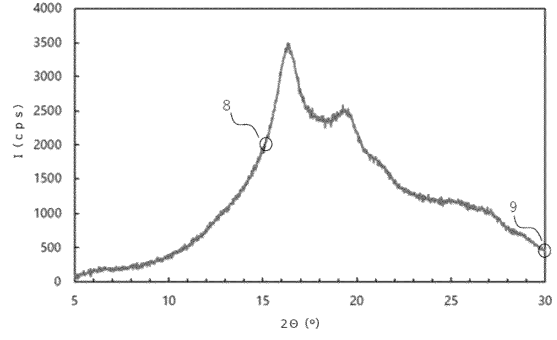
40

50

【 図 3 】

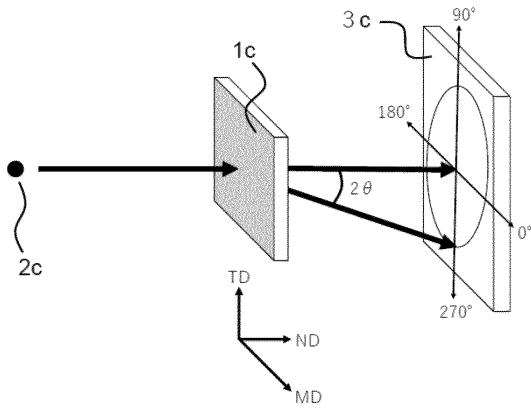


【 図 4 】

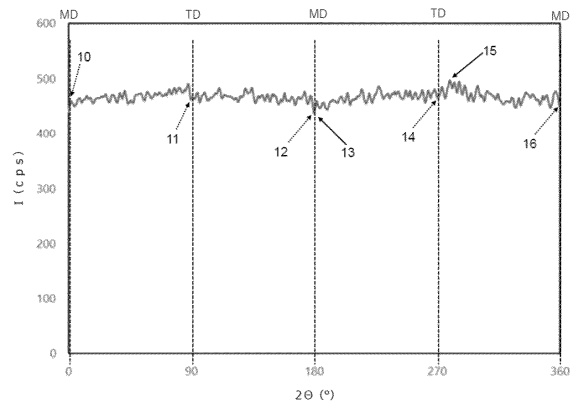


10

【 図 5 】



【 図 6 】



20

30

40

50

フロントページの続き

- (72)発明者 高田 敦弘
大阪府大阪市此花区春日出中三丁目1番98号 住友化学株式会社内
- (72)発明者 高岡 裕太
大阪府大阪市此花区春日出中三丁目1番98号 住友化学株式会社内
- (72)発明者 宮本 皓史
大阪府大阪市此花区春日出中三丁目1番98号 住友化学株式会社内
- 審査官 宮内 弘剛
- (56)参考文献 特開2014-208793(JP,A)
中国特許出願公開第106543720(CN,A)
中国特許出願公開第112409621(CN,A)
特開2005-146025(JP,A)
中国特許出願公開第112940316(CN,A)
中国特許出願公開第112375221(CN,A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
B32B 15/088
B32B 15/20
B32B 27/34
C08G 73/00-73/26
C08J 5/18
CAplus/REGISTRY(STN)