

(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
2016 年 1 月 7 日(07.01.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/002775 A1

- (51) 国際特許分類:
B32B 15/088 (2006.01) *B32B 27/34* (2006.01)
B32B 15/04 (2006.01) *H05K 1/03* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/068815
- (22) 国際出願日: 2015 年 6 月 30 日(30.06.2015)
- (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 2014-137779 2014 年 7 月 3 日(03.07.2014) JP
- (71) 出願人: ダイキン工業株式会社(DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西二丁目 4 番 1 2 号 梅田センタービル Osaka (JP).
- (72) 発明者: 高 明天(KOH Meiten). 横谷 幸治(YOKOTANI Kouji).
- (74) 代理人: 特許業務法人 安富国際特許事務所(YASUTOMI & ASSOCIATES); 〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原 3 丁目 5 番 3 6 号 Osaka (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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: METAL-CLAD LAMINATED PLATE

(54) 発明の名称: 金属張積層板

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a metal-clad laminated plate provided with a layer having low relative permittivity. The present invention is a metal-clad laminated plate characterized in comprising a metal layer and a fluorinated polyimide layer formed on the metal layer, the fluorinated polyimide layer having an ammonium ion content of 100 ppm or less.

(57) 要約: 本発明は、比誘電率の低い層を備える金属張積層板を提供することを目的とする。本発明は、金属層と、上記金属層上に形成されたフッ素化ポリイミド層とからなり、上記フッ素化ポリイミド層のアンモニウムイオンの含有量がフッ素化ポリイミド層について 100 ppm 以下であることを特徴とする金属張積層板である。



WO 2016/002775 A1

明 細 書

発明の名称： 金属張積層板

技術分野

[0001] 本発明は、金属張積層板に関する。

背景技術

[0002] 近年、電気機器や、電子機器、通信機器は、非常にめざましく発展している。現在、これらの機器では、より高周波帯域の周波数が使用される傾向にある。これらの機器には、様々なフレキシブルプリント基板が使用されている。

[0003] 特許文献 1 には、溶剤可溶性であり、耐熱性が良好で可とう性があり、低誘電性である、熱圧着型の接着性ポリイミドフィルムとして、特定の脂環族テトラカルボン酸構造を有するポリイミドを含有する有機溶剤溶液から得られる接着性ポリイミドフィルムが記載されている。また、接着性ポリイミドフィルムと金属箔を加圧ロールなどを使用して連続的に熱圧着することによりフレキシブル金属箔張り積層板を製造する事ができることが記載されている。

[0004] 特許文献 2 には、カールを抑えたフレキシブル配線板として、導体と、直線性の高い酸二無水物及びジアミンを使用し、高いイミド化率としたポリイミド化合物からなるポリイミド層を有するフレキシブル配線板が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開 2004-359941 号公報

特許文献2：特開 2006-206756 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 特許文献 1 及び 2 に記載の技術は、いずれも金属層上に形成する層にポリイ

ミドを使用するものであるが、より高周波帯域の周波数が使用されるに伴い、金属層上に更に比誘電率が低い層を形成できる技術が求められている。

[0007] 本発明は、上記現状に鑑み、比誘電率の低い層を備える金属張積層板を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

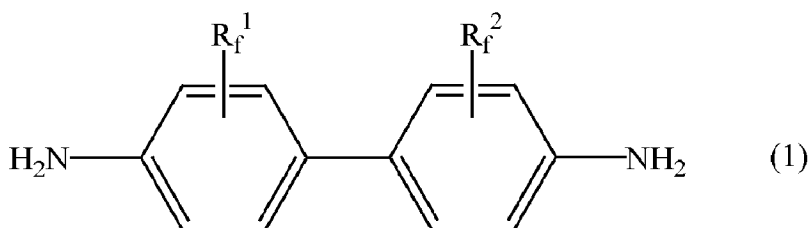
[0008] 本発明者らは、金属張積層板のポリイミド層が含有するアンモニウムイオンを一定の割合以下に調整することによって、比誘電率が驚くほど低下することを見出し、本発明を完成するに見出した。

[0009] すなわち、本発明は、金属層と、上記金属層上に形成されたフッ素化ポリイミド層とからなり、上記フッ素化ポリイミド層のアンモニウムイオンの含有量がフッ素化ポリイミド層について100ppm以下であることを特徴とする金属張積層板である。

[0010] 上記フッ素化ポリイミド層は、フッ素化ジアミンに基づく重合単位（A）とフッ素化酸無水物に基づく重合単位（B）とを含むフッ素化ポリイミドからなることが好ましい。

但し、上記フッ素化ジアミンは、下記式（1）：

[0011] [化1]

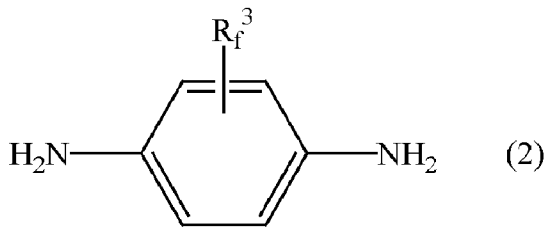


[0012] （式中、 R_f^1 及び R_f^2 は芳香環の置換基を表し、芳香環1つあたり4つの置換可能部位のうちいずれか1つが当該置換基で置換されていることを表す。

R_f^1 及び R_f^2 は、同一又は異なって、フッ素原子、炭素数1～8の含フッ素アルキル基を表す。）で表されるフッ素化ジアミン、及び／又は、下記式（2）：

[0013]

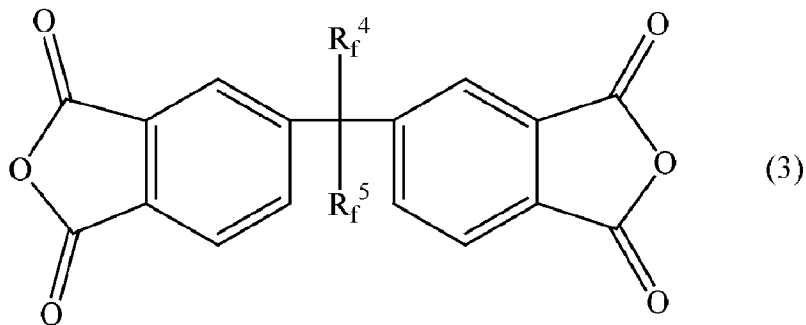
[化2]



[0014] (式中、 R_f^3 は芳香環の置換基を表し、芳香環の4つの置換可能部位のうちいずれか1つが当該置換基で置換されていることを表す。 R_f^3 は、フッ素原子、炭素数1～8の含フッ素アルキル基を表す。)で表されるフッ素化ジアミンであり、

上記フッ素化酸無水物は、下記式(3)：

[0015] [化3]



[0016] (式中、 R_f^4 及び R_f^5 は、同一又は異なって、フッ素原子、炭素数1～8の含フッ素アルキル基を表す。)で表されるフッ素化酸無水物である。

[0017] フッ素化ポリイミドは、重合単位(A)及び(B)が全重合単位の60モル%以上であることが好ましい。

[0018] フッ素化ポリイミドは、重合単位(B)が全重合単位の30モル%以上であることが好ましい。

[0019] フッ素化ポリイミドは、更に、非フッ素化ジアミンに基づく重合単位(C)を含むことが好ましい。

[0020] フッ素化ポリイミドは、更に、他種の酸無水物に基づく重合単位(D)を含むことが好ましい。

[0021] 本発明の金属張積層板は、高周波プリント基板、フレキシブルプリント基板

又はバスバーを形成するために用いることが好ましい。

- [0022] 本発明はまた、アンモニウムイオンの含有量が100ppm以下であることを特徴とするフッ素化ポリイミドでもある。

発明の効果

- [0023] 本発明の金属張積層板は、上記構成からなるので、フッ素化ポリイミド層の比誘電率が低く、フレキシブルプリント基板、高周波プリント基板、バスバー等に好適に利用できる。

発明を実施するための形態

- [0024] 以下、本発明を具体的に説明する。
- [0025] 本発明の金属張積層板は、金属層とフッ素化ポリイミド層とからなる。上記金属層と上記フッ素化ポリイミド層とは、直接接着していてもよいし又は他の層を介して接着していてもよいが、直接接着していることが好ましい。
- [0026] 上記金属層の形成材料としては、導電性が良好な材料であれば特に制限されず、例えば、銅、アルミニウム、鉄、ステンレス等が挙げられ、なかでも、銅又はアルミニウムが好ましく、銅がより好ましい。
- [0027] 上記他の層は、金属層とフッ素化ポリイミド層とは異なる材料で形成される層であり、例えば、芳香族ポリエーテルケトン樹脂、フッ素樹脂、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリエーテルスルホン、及び、ポリフェニレンスルフィドからなる群より選択される少なくとも1種の樹脂からなる層であってよい。
- [0028] 上記フッ素化ポリイミド層は、アンモニウムイオンの含有量がフッ素化ポリイミド層について100ppm以下である。アンモニウムイオンの含有量は、80ppm以下であることが好ましく、50ppm以下であることがより好ましく、下限は特に限定されないが、0.01ppmであってよい。アンモニウムイオンの含有量が上記の範囲内にあると、フッ素化ポリイミド層の比誘電率が低くなる。従って、本発明の金属張積層板からは、良好な特性を有するプリント基板やバスバーを形成し得る。良好な特性としては、プリント基板においては伝送損失が小さいこと、バスバーにおいては絶縁性が高い

ことなどが挙げられる。

アンモニウムイオンの含有量は、イオンクロマトグラフィーにより測定することができる。具体的には、ポリマー（又は重合体フィルム）を水に入れて超音波で2時間程度処理を行った後、ポリマー（又は重合体フィルム）を濾過し、濾液中に溶解したアンモニウムイオンをイオンクロマトグラフィーで測定することができる。

[0029] 上記フッ素化ポリイミド層は、アンモニウムイオン以外の着色イオンの含有量がフッ素化ポリイミド層について200ppm以下であることが好ましく、50ppm以下であることがより好ましく、10ppm以下であることが更に好ましい。上記着色イオンの含有量が上記の範囲内にあると、フッ素化ポリイミド層の比誘電率が低くなる。

上記着色イオンとしては、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Ni^{2+} 等の遷移金属カチオン、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 等の強酸のアニオン等が挙げられる。

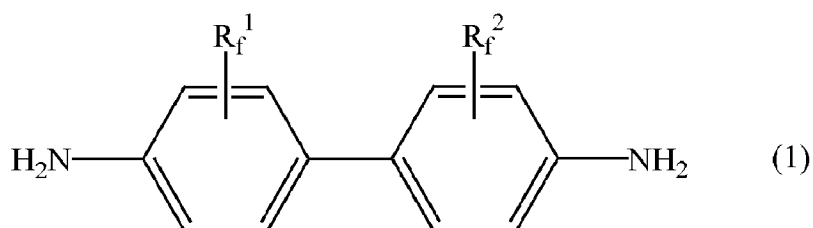
[0030] 上記着色イオンの含有量は、一定量のフッ素化ポリイミド（又はフッ素化ポリイミド層）をNMPなどの溶剤に溶解させ、攪拌した水中に滴下して水中に溶解した着色イオンをイオンクロマトグラフィーで測定してその濃度を変換していく、という方法で測定される値である。

上記着色イオンの含有量は、上記溶剤に含まれる着色イオンの含有量ではなく、フッ素化ポリイミド（又はフッ素化ポリイミド層）自体に含まれる着色イオンの含有量である。

具体的には、10gのフッ素化ポリイミドを50mlのNMPに溶解させて150mlの水に滴下する、という手段をとることができる。

[0031] 上記フッ素化ポリイミド層は、下記式（1）：

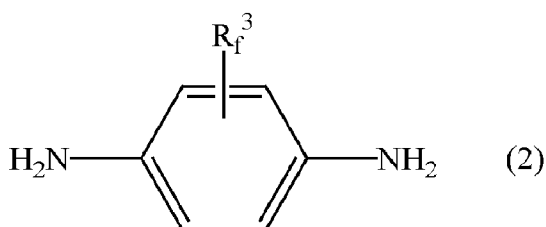
[0032] [化4]



[0033] (式中、 R_f^1 及び R_f^2 は芳香環の置換基を表し、芳香環1つあたり4つの置換可能部位のうちいずれか1つが当該置換基で置換されていることを表す。

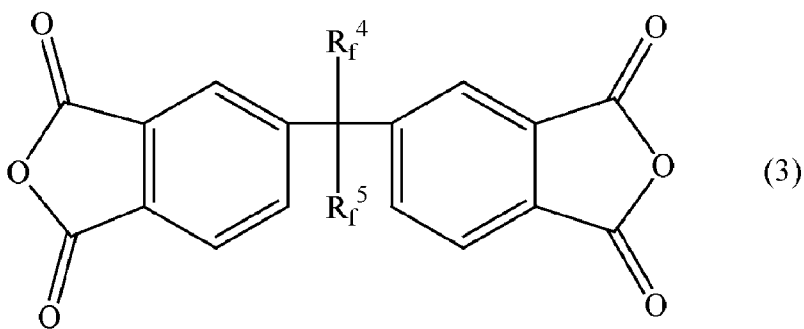
R_f^1 及び R_f^2 は、同一又は異なって、フッ素原子、炭素数1～8の含フッ素アルキル基を表す。) で表されるフッ素化ジアミン、及び／又は、下記式(2) :

[0034] [化5]



[0035] (式中、 R_f^3 は芳香環の置換基を表し、芳香環の4つの置換可能部位のうちいずれか1つが当該置換基で置換されていることを表す。 R_f^3 は、フッ素原子、炭素数1～8の含フッ素アルキル基を表す。) で表されるフッ素化ジアミンに基づく重合単位(A)と、下記式(3) :

[0036] [化6]



[0037] (式中、 R_f^4 及び R_f^5 は、同一又は異なって、フッ素原子、炭素数1～8の含フッ素アルキル基を表す。) で表されるフッ素化酸無水物に基づく重合単位(B)と、を含むフッ素化ポリイミドからなることが好ましい。

[0038] 上記式(1)において、 R_f^1 及び R_f^2 は、同一又は異なって、フッ素原子、炭素数1～8の含フッ素アルキル基を表すが、フッ素原子、炭素数1～4の含フッ素アルキル基が好ましく、フッ素原子、炭素数1～3の含フッ素アルキル基がより好ましい。具体的には、フッ素原子、フルオロメチル基、ジフ

ルオロメチル基、トリフルオロメチル基、 HCF_2CF_2- 、 CF_3CF_2- 、 CF_3CH_2- 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-$ が好ましく、フッ素原子、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、 CF_3CF_2- 、 HCF_2CF_2- がより好ましい。特に好ましくは、トリフルオロメチル基である。

[0039] 上記式(1)で表されるフッ素化ジアミンとしては、具体的には、フッ素化されたビフェニルジアミンが好適な例として挙げられる。これらの中でも、2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2'-ビス(ヘキサフルオロエチル)-4, 4'-ジアミノビフェニルがより好ましく、2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノビフェニルが特に好ましい。

[0040] 上記式(2)において、 R_f^3 は、フッ素原子、炭素数1~8の含フッ素アルキル基を表すが、フッ素原子、炭素数1~4の含フッ素アルキル基が好ましく、フッ素原子、炭素数1~3の含フッ素アルキル基がより好ましい。具体的には、フッ素原子、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、 HCF_2CF_2- 、 CF_3CF_2- 、 CF_3CH_2- 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-$ が好ましく、フッ素原子、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、 HCF_2CF_2- 、 CF_3CF_2- がより好ましい。特に好ましくは、トリフルオロメチル基である。

[0041] 上記式(2)で表されるフッ素化ジアミンとしては、具体的には、2-トリフルオロメチルジアミン、2-ヘキサフルオロエチルジアミンが好適な例として挙げられる。これらの中でも2-トリフルオロメチルジアミンが特に好ましい。

[0042] 上記式(3)において、 R_f^4 及び R_f^5 は、同一又は異なって、フッ素原子、炭素数1~8の含フッ素アルキル基を表すが、フッ素原子、炭素数1~4の含フッ素アルキル基が好ましく、フッ素原子、炭素数1~3の含フッ素アルキル基がより好ましい。具体的には、フッ素原子、フルオロメチル基、ジフ

ルオロメチル基、トリフルオロメチル基、 HCF_2CF_2- 、 CF_3CF_2- 、 CF_3CH_2- 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-$ が好ましく、フッ素原子、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、 HCF_2CF_2- 、 CF_3CF_2- がより好ましい。特に好ましくは、トリフルオロメチル基である。

[0043] 上記式(3)で表されるフッ素化酸無水物の中でも、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が特に好ましい。

[0044] 上記重合単位(A)は、上記式(1)で表されるフッ素化ジアミン及び／又は上記式(2)で表されるフッ素化ジアミンに基づく重合単位であるが、上記式(1)で表されるフッ素化ジアミンの1種又は2種以上に基づくものであってもよいし、上記式(2)で表されるフッ素化ジアミンの1種又は2種以上に基づくものであってもよいし、上記式(1)で表されるフッ素化ジアミンの1種又は2種以上、及び、上記式(2)で表されるフッ素化ジアミンの1種又は2種以上に基づくものであってもよい。これらの中でも、上記重合単位(A)は、耐熱性、溶剤溶解性の観点から、上記式(1)で表されるフッ素化ジアミンに基づく重合単位であることが好ましい。

[0045] また、上記重合単位(B)は、上記式(3)で表されるフッ素化酸無水物に基づく重合単位であるが、上記式(3)で表されるフッ素化酸無水物の1種又は2種以上に基づくものであってもよい。

[0046] 上記フッ素化ポリイミドにおいて、重合単位(A)及び(B)の構成比率((A):(B)(モル比))は、55:45~45:55であることが好ましい。重合単位(A)及び(B)の構成比率がこのような範囲であると、フッ素化ポリイミド層の比誘電率が低いものとなる。重合単位(A)及び(B)の構成比率((A):(B)(モル比))としては、52:48~48:52であることがより好ましく、51:49~49:51であることが更に好ましい。

[0047] 上記フッ素化ポリイミドは、重合単位(A)及び(B)を含むものであれば

、その他の重合単位を含んでいてもよいが、重合単位（A）及び（B）が全重合単位の60モル%以上であることが好ましい。

上記フッ素化ポリイミドにおける全重合単位中の重合単位（A）及び（B）の合計割合が、60モル%以上であることにより、フッ素化ポリイミド層の比誘電率が低く、金属層の導電率が高く、金属層とフッ素化ポリイミド層とが強固に密着している金属張積層板が実現できる。該重合単位（A）及び（B）の合計割合としては、65モル%以上が好ましく、70モル%以上がより好ましく、80モル%以上が更に好ましい。上限は、100モル%とすることができる。

[0048] 上記フッ素化ポリイミドは、重合単位（A）が全重合単位の30モル%以上であることが好ましい。フッ素化ポリイミドの全重合単位中の重合単位（A）の割合がこのような範囲であることによって、フッ素化ポリイミド層の比誘電率が低く、金属層の導電率が高く、金属層とフッ素化ポリイミド層とが強固に密着している金属張積層板が実現できる。より好ましくは、重合単位（A）が全重合単位の40モル%以上であり、更に好ましくは、50モル%以上である。

[0049] 上記フッ素化ポリイミドは、重合単位（B）が全重合単位の30モル%以上であることが好ましい。フッ素化ポリイミドの全重合単位中の重合単位（B）の割合がこのような範囲であることによって、フッ素化ポリイミド層の比誘電率が低く、金属層の導電率が高く、金属層とフッ素化ポリイミド層とが強固に密着している金属張積層板が実現できる。より好ましくは、重合単位（B）が全重合単位の40モル%以上であり、更に好ましくは、50モル%以上である。

[0050] 上記その他の重合単位としては、非フッ素化ジアミン、非フッ素化酸無水物、フッ素化酸無水物（ただし、上記式（3）で表されるフッ素化酸無水物は除く。）などに基づく重合単位が挙げられる。この中でも、上記フッ素化ポリイミドが、更に、非フッ素化ジアミンに基づく重合単位（C）を含むこともまた、本発明の好適な実施形態の1つである。上記フッ素化ポリイミドが

、上記重合単位（C）を含むものであると、金属張積層板の製造コストを低減できる可能性がある。また、上記フッ素化ポリイミドが、更に、非フッ素化酸無水物や、上記式（3）で表されるフッ素化酸無水物を除くフッ素化酸無水物などの他種の酸無水物に基づく重合単位（D）を含むこともまた、本発明の好適な実施形態の1つである。上記フッ素化ポリイミドが、上記重合単位（D）を含むものであると、金属張積層板の製造コストを低減できる可能性がある。

[0051] 上記フッ素化ポリイミドは、重合単位（C）及び（D）を任意の量含有できるが、該重合単位（C）及び（D）の合計割合としては、40モル%以下であることが好ましい。該重合単位（C）及び（D）の合計割合が、40モル%を超える場合、溶剤溶解性が悪くなり、所望の光学特性を発揮し辛くなる。

更に、重合単位（D）が全重合単位の20モル%以下であることが好ましい。重合単位（D）が20モル%を超えると、溶剤溶解性が低くなり、所望の光学特性を発揮し辛くなる。

[0052] 上記非フッ素化ジアミンとしては、例えば、ジアミノジフェニルエーテル、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルプロパン、ジアミノジフェニルスルホン、ジアミノビフェニルなどが挙げられる。

[0053] また、上記他種の酸無水物としては、例えば、ピロメリット酸二無水物、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、フェニレンビス（トリメリット酸モノエステル酸無水物）、2, 2'-ビス（3, 4-ジカルボキシフェニル）プロパン酸二無水物などの非フッ素化酸無水物；2, 2'-ビス（3, 4-ジカルボキシシクロヘキシル）ヘキサフルオロプロパン酸二無水物や、ピロメリット酸二無水物やビフェニルテトラカルボン酸二無水物の芳香環にトリフルオロメチル基やフルオロ基が置換した酸無水物などのフッ素化酸無水物；などが挙げられる。

[0054] 上記フッ素化ポリイミドのイミド化率は、高ければ高いほど好ましく、上限は100%である。イミド化率が低いと比誘電率が低下してしまうおそれがある。

あるため、下限は70%であることが好ましい。イミド化率は、IR分析により測定する。

[0055] 上記フッ素化ポリイミド層は、耐電圧が0.1KV以上であることが好ましく、0.5KV以上であることがより好ましく、1KV以上であることが更に好ましく、2KV以上であることが特に好ましい。上限は特に限定されないが、50KVであってよい。

[0056] 耐電圧は、例えば、耐電圧測定機（菊水電子工業株式会社製 TOS9201）を用いて、10V/sで昇圧し、漏れ電流が10mAを超えた電圧として求める。

[0057] 本発明は、アンモニウムイオンの含有量が100ppm以下であることを特徴とするフッ素化ポリイミドでもある。アンモニウムイオンの含有量は、80ppm以下であることが好ましく、50ppm以下であることがより好ましく、下限は特に限定されないが、0.01ppmであってよい。アンモニウムイオンの含有量が上記の範囲内にあると、得られるフッ素化ポリイミド層の比誘電率が低くなる。

[0058] また、本発明の金属張積層板としては、上記フッ素化ポリイミド層の欠陥数が少ないことも必要である。フッ素化ポリイミド層の欠陥とは、フッ素化ポリイミド層の表面の欠陥やフッ素化ポリイミド層内部の欠陥を言う。フッ素化ポリイミド層の表面の欠陥としては、表面のキズや汚れやゴミ等が挙げられる。また、フッ素化ポリイミド層の内部の欠陥としては、フッ素化ポリイミド層内部のケバ、ボイドやクラック等が挙げられる。上記フッ素化ポリイミド層は、欠点検査計で観察した直径0.15mm以上の欠陥が10個/m²以下であることが好ましく、より好ましくは5個/m²以下、更に好ましくは1個/m²以下である。

[0059] 欠陥数は、例えば、上記フッ素化ポリイミド層にアルミを蒸着し、500Vを印加した後、欠点検査計を用いて直径0.15mm以上の欠陥の数を確認した。

[0060] 上記フッ素化ポリイミド層は、室温、300Vでの体積抵抗率が 1×10^{10}

$\Omega \cdot \text{cm}$ 以上であることが好ましく、 $1 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上であることがより好ましく、 $1 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上であることが更に好ましい。上限は特に限定されないが、 $1 \times 10^{17} \Omega \cdot \text{cm}$ であってよい。

[0061] 体積抵抗率は、例えば、デジタル超絶縁計／微小電流計にて、体積抵抗率（ $\Omega \cdot \text{cm}$ ）を85℃、ドライエアー雰囲気下、DC500Vで測定する。

[0062] 上記フッ素化ポリイミド層は、5GHz、25℃での比誘電率が3.2以下であることが好ましく、3.0以下であることがより好ましく、2.8以下であることが更に好ましい。下限は特に規定されないが、1.8以上であってよい。

[0063] 比誘電率は、例えば、5GHzにおいて摂動法空洞共振器誘電率測定装置（株）関東電子応用開発製）を用いて測定する。

[0064] 本発明の金属張積層板は、

フッ素化ジアミンとフッ素化酸無水物とを重付加反応させてポリアミド酸の溶液を得る工程（1）、

得られたポリアミド酸の溶液から脱水環化反応によりフッ素化ポリイミドの溶液を得る工程（2）、

得られた溶液を貧溶媒に滴下して上記フッ素化ポリイミドを沈殿させ、粉末状のフッ素化ポリイミドを回収する工程（3）、

上記粉末状のフッ素化ポリイミドを良溶媒に溶解させた後、得られた溶液を貧溶媒に滴下して上記フッ素化ポリイミドを沈殿させ、精製された粉末状のフッ素化ポリイミドを回収する精製工程（4）、

上記フッ素化ポリイミドを溶剤に溶解させてワニスを得る工程（5）、及び、

上記ワニスを金属基材に塗布した後、乾燥させて金属張積層板を得る工程（6）

を含むことを特徴とする製造方法により好適に製造できる。

[0065] 上記製造方法は、上記構成からなるので、比誘電率の低いフッ素化ポリイミド層及び導電性の高い金属層を備え、フッ素化ポリイミド層と金属層とが強

固に接着している金属張積層板を製造することができる。

- [0066] 工程（１）における重付加反応は、通常行われる方法により行うことができるが、例えば、上記原料モノマーを溶剤中で攪拌して反応を行う方法などが挙げられる。フッ素化ジアミン及びフッ素化酸無水物については上述したとおりである。フッ素化ジアミン及びフッ素化酸無水物に加えて、上述したその他のジアミン又は酸無水物を重合することも可能である。
- [0067] 上記重付加反応は、反応中、不活性ガス、好ましくは窒素ガス、で置換しながら行ってもよい。また、反応温度、及び、反応時間は、適宜設定することができるが、例えば、 $0 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは室温（ 25°C ） $\sim 100^{\circ}\text{C}$ 、及び、 $2 \sim 24$ 時間、好ましくは、 $2 \sim 12$ 時間とすることができる。
- [0068] 上記重付加反応は溶剤中で実施することができる。上記重付加反応に使用する溶剤としては、例えば、*N*-メチル-2-ピロリドン、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミドなどのアミド類；ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド類；トルエン、キシレンなど芳香族溶媒、ジグライム、トリグライムなどのエーテル類またはこれらの混合溶媒を使用することができる。
- [0069] 工程（１）では、上記重付加反応に使用した溶剤にポリアミド酸が溶解した溶液が得られる。得られるポリアミド酸は、フッ素化ジアミンに基づく重合単位（Ａ）とフッ素化酸無水物に基づく重合単位（Ｂ）とを含む。
- [0070] 工程（１）で得られるポリアミド酸において、重合単位（Ａ）及び（Ｂ）の構成比率（（Ａ）：（Ｂ）（モル比））は、 $55 : 45 \sim 45 : 55$ であることが好ましい。重合単位（Ａ）及び（Ｂ）の構成比率がこのような範囲であると、ポリアミド酸をイミド化することにより得られるフッ素化ポリイミドの比誘電率が低いものとなる。重合単位（Ａ）及び（Ｂ）の構成比率（（Ａ）：（Ｂ）（モル比））としては、 $52 : 48 \sim 48 : 52$ であることがより好ましく、 $51 : 49 \sim 49 : 51$ であることが更に好ましい。
- [0071] 上記ポリアミド酸は、重合単位（Ａ）及び（Ｂ）を含むものであれば、その他の重合単位を含んでいてもよいが、重合単位（Ａ）及び（Ｂ）が全重合単位の 60 モル％以上であることが好ましい。

上記ポリアミド酸における全重合単位中の重合単位（A）及び（B）の合計割合が、60モル%以上であることにより、上記ポリアミド酸をイミド化することにより得られるフッ素化ポリイミドが溶剤に溶解しやすくなる。従って、フッ素化ポリイミド層を塗布により形成することができ、塗布後にイミド化のために高温で焼成する必要がないことから、比誘電率が低いフッ素化ポリイミド層を形成でき、導電率の高い金属層を形成でき、金属層とフッ素化ポリイミド層との密着性が高い金属張積層板を得ることができる。該重合単位（A）及び（B）の合計割合としては、65モル%以上がより好ましく、70モル%以上が更に好ましく、80モル%以上が特に好ましい。上限は、100モル%とすることができる。

[0072] 上記ポリアミド酸は、重合単位（A）が全重合単位の30モル%以上であることが好ましい。上記ポリアミド酸における全重合単位中の重合単位（A）の割合がこのような範囲であることによって、上記ポリアミド酸をイミド化することにより得られるフッ素化ポリイミドが溶剤に溶解しやすくなる。従って、フッ素化ポリイミド層を塗布により形成することができ、塗布後にイミド化のために高温で焼成する必要がないことから、比誘電率が低いフッ素化ポリイミド層を形成でき、導電率の高い金属層を形成でき、金属層とフッ素化ポリイミド層との密着性が高い金属張積層板を得ることができる。より好ましくは、重合単位（A）が全重合単位の40モル%以上であり、更に好ましくは、50モル%以上である。

[0073] 上記ポリアミド酸は、重合単位（B）が全重合単位の30モル%以上であることが好ましい。上記ポリアミド酸における全重合単位中の重合単位（B）の割合がこのような範囲であることによって、上記ポリアミド酸をイミド化することにより得られるフッ素化ポリイミドが溶剤に溶解しやすくなる。従って、フッ素化ポリイミド層を塗布により形成することができ、塗布後にイミド化のために高温で焼成する必要がないことから、比誘電率が低いフッ素化ポリイミド層を形成でき、導電率の高い金属層を形成でき、金属層とフッ素化ポリイミド層との密着性が高い金属張積層板を得ることができる。より

好ましくは、重合単位（B）が全重合単位の40モル%以上であり、更に好ましくは、50モル%以上である。

[0074] 工程（2）では、脱水環化反応を利用して、工程（1）で得られたポリアミド酸からフッ素化ポリイミドを得る。

工程（1）で得られたポリアミド酸の溶液を使用して脱水環化反応を実施してもよいし、工程（1）で得られたポリアミド酸の溶液からポリアミド酸を単離して、単離されたポリアミド酸を脱水環化反応に供してもよいが、工程（1）で得られたポリアミド酸の溶液を脱水環化反応に供することが生産性に優れる点で好ましい。

工程（1）と連続工程でもよく、工程（1）で生成した化合物を取り出して工程（2）に持ち込んでもよい。生産性の観点から工程（1）の連続工程として取り扱うほうがよい。

上記脱水環化反応は、通常行われる方法により行うことができるが、例えば、上記重付加反応により得られたポリアミド酸を加熱処理する方法、または上記重付加反応により得られたポリアミド酸を化学的に脱水処理する方法等が挙げられる。

[0075] 上記ポリアミド酸を加熱処理する方法としては、具体的には、ポリアミド酸を不活性ガスの雰囲気下、20～300℃、好ましくは50～200℃の反応温度で、1～48時間、好ましくは2～24時間、加熱する方法等が挙げられる。

上記不活性ガスとしては、例えば、アルゴンガス、ヘリウムガス、窒素ガス等が挙げられる。この際、リン酸等の脱水剤を用いてもよい。

[0076] 上記ポリアミド酸を化学的に脱水処理する方法としては、具体的には、ポリアミド酸を、脱水剤、イミド化剤で処理する方法などが挙げられる。当該イミド化剤による処理の方法は、通常行われる方法により行うことができる。上記処理方法としては、例えば、脱水剤として無水酢酸、無水プロピオン酸、無水トリフルオロ酢酸等の酸無水物と脱水触媒としてピリジン、コリジン、ルチジン、トリエチルアミン等の第三級アミン類を用いる方法などが挙げ

られる。また、リン酸などの脱水剤を用いて、ポリアミド酸とともに加熱する手法でもよい。リン酸は、酸無水物やイミド化剤と併用してもよい。

上記化学的に脱水処理する方法における反応温度は、10～200℃程度であってよい。

[0077] 上記脱水環化反応は、比誘電率が低いフッ素化ポリイミド層を形成できることから、化学的に脱水処理する方法により行うことが好ましい。ポリアミド酸を加熱処理することによりポリイミドを生成させるためには、比較的高温で長時間加熱する必要があるが、高温での長時間の加熱処理により、得られるフッ素化ポリイミド層の比誘電率を大きくしてしまう。すなわち、工程（2）は、ポリアミド酸を150℃超に加熱することなく、化学的に脱水処理する方法によりフッ素化ポリイミドを得る工程であることが好ましい。

[0078] イミド化率は高ければ高いほど好ましく、上限は100%である。イミド化率が低いと比誘電率が低下してしまうおそれがあるため、下限は70%であることが好ましい。

[0079] イミド化率は、IR分析により測定する。

[0080] 工程（3）では、工程（2）で得られた溶液を貧溶媒に滴下して上記フッ素化ポリイミドを沈殿させ、粉末状のフッ素化ポリイミドを回収する。上記貧溶媒としては、例えば、水、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、シクロヘキサノール、トルエン等が挙げられる。

[0081] 工程（4）では、工程（3）で得られた粉末状のフッ素化ポリイミドを良溶媒に溶解させた後、得られた溶液を貧溶媒に滴下して上記フッ素化ポリイミドを沈殿させ、精製された粉末状のフッ素化ポリイミドを回収する。

上記良溶媒としては、例えば、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド等のアミド類；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類；γ-ブチロラクトン、酢酸ブチル、酢酸エチル、乳酸エチル等のエステル類；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトン、シクロヘキサノン等のケトン類；等が挙げられる。これらの中でも、ケトン類及び／又はエステル類の合計が全溶剤の40質量%以上を

占める溶剤が好ましく、より好ましくはケトン類及び／又はエステル類の合計が全溶剤の50質量%以上を占める溶剤であり、更に好ましくはケトン類及び／又はエステル類の合計が全溶剤の75質量%以上を占める溶剤である。

上記貧溶媒としては、例えば、水、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、シクロヘキサノール、トルエン等が挙げられる。

[0082] 工程（４）は上記製造方法において重要な工程の１つである。上記製造方法は、フッ素化ポリイミドを精製するための工程（４）を含むことから、最終的に得られるフッ素化ポリイミド層におけるアンモニウムイオンを所望の含有量に調整することができ、フッ素化ポリイミド層の比誘電率を低下させることができる。

[0083] 工程（４）は任意の回数を繰り返すことが可能であり、アンモニウムイオンを所望の量にまで低減できるまで繰り返すことが好ましく、３回以上繰り返すことがより好ましく、５回以上繰り返すことが更に好ましい。得られた粉末状のフッ素化ポリイミドを乾燥させてもよい。

上記粉末状のフッ素化ポリイミドは、アンモニウムイオンの含有量が100ppm以下であることが好ましい。アンモニウムイオンの含有量は、80ppm以下であることがより好ましく、50ppm以下であることが更に好ましく、下限は特に限定されないが、0.01ppmであってよい。アンモニウムイオンの含有量が上記の範囲内にあると、得られるフッ素化ポリイミド層の比誘電率が低くなる。

アンモニウムイオンの含有量は、イオンクロマトグラフィーにより測定することができる。具体的には、ポリマー（又は重合体フィルム）を水に入れて超音波で２時間程度処理を行った後、ポリマー（又は重合体フィルム）を濾過し、濾液中に溶解したアンモニウムイオンをイオンクロマトグラフィーで測定することができる。

上記粉末状のフッ素化ポリイミドは、アンモニウムイオン以外の着色イオンの含有量が200ppm以下であることが好ましく、50ppm以下である

ことがより好ましく、10 ppm以下であることが更に好ましい。上記着色イオンの含有量が上記の範囲内にあると、得られるフッ素化ポリイミド層の比誘電率が低くなる。

上記着色イオンとしては、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Ni^{2+} 等の遷移金属カチオン、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 等の強酸のアニオン等が挙げられる。

上記着色イオンの含有量は、一定量の粉末状のフッ素化ポリイミドをNMPなどの溶剤に溶解させ、攪拌した水中に滴下して水中に溶解した着色イオンをイオンクロマトグラフィーで測定してその濃度を変換していく、という方法で測定される値である。

具体的には、10 gの粉末状のフッ素化ポリイミドを50 mlのNMPに溶解させて150 mlの水に滴下する、という手段をとることができる。

[0084] 工程（5）では、工程（4）で得られたフッ素化ポリイミドを溶剤に溶解させてワニスを得る。

[0085] 上記ワニスを得るための溶剤としては、例えば、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド等のアミド類；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類； γ -ブチロラクトン、酢酸ブチル、酢酸エチル、乳酸エチル等のエステル類；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトン、シクロヘキサノン等のケトン類；等を使用することができる。

[0086] これらの中でも、ケトン類及び／又はエステル類の合計が全溶剤の40質量%以上を占める溶剤が好ましく、より好ましくはケトン類及び／又はエステル類の合計が全溶剤の50質量%以上を占める溶剤であり、更に好ましくはケトン類及び／又はエステル類の合計が全溶剤の75質量%以上を占める溶剤である。

通常、ポリイミドは閉環後溶剤不溶であり、また、閉環後溶剤に可溶にした溶剤可溶ポリイミドもアミド類を主溶剤とするものであった。しかしながら、アミド類は金属層との濡れ性が悪いことがあるため、アミドに溶解させた閉環ポリイミドを金属層に塗布すると、大きな膜厚差が生じたり、塗膜に欠

陥が生じたりすることによって、耐電圧や部分放電開始電圧にばらつきが発生することがあった。また、金属層とポリイミド層との密着性も充分ではなかった。

ケトン類及び／又はエステル類を多量に含む溶剤にフッ素化ポリイミドを溶解させることによって、ワニスが金属層にはじかれず、なおかつ、低温での乾燥及び焼付けが可能になることから、比誘電率が低いフッ素化ポリイミド層を形成でき、導電率の高い金属層を形成でき、金属層とフッ素化ポリイミド層との密着性が高い金属張積層板を得ることができる。

[0087] 上記ワニスの濃度としては、上記フッ素化ポリイミドが溶剤中に均一に分散するような濃度であればよく、特に制限されないが、固形分濃度として1～40モル%、より好ましくは5～30モル%であることが望ましい。

[0088] 上記ワニスは、上記フッ素化ポリイミド及び溶剤を含む限り、その他の成分を含んでいてもよく、例えば、顔料、染料、無機フィラー、有機フィラー、潤滑剤、密着向上剤等の添加剤や反応性低分子、相溶化剤等を含んでいてもよい。更には、本発明の効果を損ねない範囲で他の樹脂を含んでいてもよい。

上記ワニスは、アンモニウムイオンの含有量がフッ素化ポリイミドに対して100ppm以下であることが好ましい。アンモニウムイオンの含有量は、80ppm以下であることがより好ましく、50ppm以下であることが更に好ましく、下限は特に限定されないが、0.01ppmであってよい。アンモニウムイオンの含有量が上記の範囲内にあると、得られるフッ素化ポリイミド層の比誘電率が低くなる。

ワニス中のアンモニウムイオンの含有量は、一定量のワニスを攪拌した水中に滴下して水中に溶解したアンモニウムイオンをイオンクロマトグラフィーで測定してその濃度を変換していく、という方法で測定される値である。

具体的には、ワニスのフッ素化ポリイミドの濃度を20質量%に調整した後、100mlのワニスを150mlの水に添加する、という手段をとることができる。

上記ワニスは、アンモニウムイオン以外の着色イオンの含有量がフッ素化ポリイミドに対して200ppm以下であることが好ましく、50ppm以下であることがより好ましく、10ppm以下であることが更に好ましい。上記着色イオンの含有量が上記の範囲内にあると、得られるフッ素化ポリイミド層の比誘電率が低くなる。

上記着色イオンとしては、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Ni^{2+} 等の遷移金属カチオン、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 等の強酸のアニオン等が挙げられる。

ワニス中の着色イオンの含有量は、一定量のワニスを攪拌した水中に滴下して水中に溶解した着色イオンをイオンクロマトグラフィーで測定してその濃度を変換していく、という方法で測定される値である。

具体的には、ワニスのフッ素化ポリイミドの濃度を20質量%に調整した後、100mlのワニスを150mlの水に添加する、という手段をとることができる。

[0089] 工程（6）では、フッ素化ポリイミドを含むワニスを金属基材に塗布した後、乾燥させて金属張積層板を得る。

[0090] ポリイミドをフィルム加工して金属層と貼り合わせることも可能であるが、金属層とポリイミド層との間に空隙が生じやすく、耐電圧や部分放電開始電圧にばらつきが発生することがあった。また、金属層とポリイミド層との密着性も充分ではなかった。

[0091] 工程（6）は、フッ素化ポリイミドを含むワニスを金属基材に塗布して積層体を得るものであることから、膜厚公差及び塗膜欠陥が発生せず、均一性の高いフッ素化ポリイミド層を形成できる。また、金属層とフッ素化ポリイミド層とを強固に接着できる。従って、上記製造方法によれば、耐電圧や部分放電開始電圧に優れるプリント基板及びバスバーを形成することが可能な金属張積層板を製造することができる。

[0092] また、工程（6）では、従来と異なり、フッ素化ポリイミドを含むワニスを塗布するものであり、塗布後にポリアミド酸をイミド化してポリイミドとする必要がない。そのため、上記乾燥温度は、イミド化を行うほどの高温であ

る必要がなく、250℃以下とすることができ、下限は80℃とすることができる。上記乾燥温度が上記範囲であることから、上記製造方法は、従来の製造方法のように金属層を酸化させることがなく、導電性に優れた金属層を備える金属張積層板を製造することができる。また、高温に加熱すると、金属層とポリイミド層との熱膨張係数の相違に起因して、金属層とポリイミド層とが剥離することがあるが、上記製造方法によれば、熱膨張係数の相違に起因する剥離を抑制でき、金属層とフッ素化ポリイミド層とが強固に接着した金属張積層板を製造できる。更に、溶剤が低温で穏やかに揮発することから均質性の高いフッ素化ポリイミド層が形成できるので、比誘電率が低いフッ素化ポリイミド層を形成でき、金属層とフッ素化ポリイミド層との密着性が高い金属張積層板を得ることができる。

[0093] 低温で乾燥することが可能な観点からも、ワニスの溶剤は、ケトン類及び／又はエステル類の合計が全溶剤の40質量%以上を占める溶剤が好ましく、より好ましくはケトン類及び／又はエステル類の合計が全溶剤の50質量%以上を占める溶剤であり、更に好ましくはケトン類及び／又はエステル類の合計が全溶剤の75質量%以上を占める溶剤である。

ワニスの溶剤としては、具体的には、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）等が挙げられる。

[0094] 工程（6）における乾燥温度は、好ましくは200℃以下であり、下限は80℃超とすることが好ましく、より好ましい下限は100℃である。200℃以下で乾燥させることが、比誘電率が低いフッ素化ポリイミド層を形成でき、導電率の高い金属層を形成でき、金属層とフッ素化ポリイミド層との密着性が高い金属張積層板を得ることができることから、特に有利である。

[0095] 工程（6）における乾燥は、ワニスを塗布した金属基材を、設定温度を上記範囲の温度とした炉内を1パスあたり2～240秒間通過させることにより行うことが好ましい。また、低温から高温にゆっくりと昇温させることができるように設定した炉内を通過させることにより行うことが好ましい。乾燥を40～80℃で開始し、100～250℃まで昇温することがより好まし

い。最高乾燥温度に到達するまでの時間が、180秒以下であることが好ましく、150秒以下であることがより好ましく、5秒以上であることが好ましく、10秒以上であることがより好ましく、30秒以上であることが更に好ましい。このように、多段的にゆっくりと昇温させることにより、塗膜に欠陥を生じさせることなく乾燥を完了させることができる。従って、比誘電率が低いフッ素化ポリイミド層を形成でき、導電率の高い金属層を形成でき、金属層とフッ素化ポリイミド層との密着性が高い金属張積層板を得ることができる。総乾燥時間は240秒以下であることが好ましく、150秒以下であることがより好ましく、120秒以下であることが更に好ましく、2秒以上であることが好ましく、5秒以上であることがより好ましく、30秒以上であることが更に好ましい。

工程（6）における乾燥は、3パス以上通すことが好ましく、4パス以上通すことがより好ましく、5パス以上通すことが更に好ましい。

[0096] 上記製造方法では、200℃超に30分以上加熱することなく金属張積層板を製造することが好ましい。

[0097] 上記フッ素化ポリイミド層は、膜厚公差が±20%以内であることが好ましい。膜厚公差が上記範囲内にあると、被覆材料の膜厚の均一性が高く、部分放電開始電圧の高いものである。上記フッ素化ポリイミド層の膜厚公差としては、±15%以内がより好ましく、±10%以内が更に好ましい。

上記膜厚公差は、連続して上記フッ素化ポリイミド層の膜厚を測定し、その平均値と上下限值との差から算出することができる。

[0098] 上記フッ素化ポリイミド層の膜厚は、500μm以下であることが好ましく、300μm以下であることがより好ましく、0.1μm以上であることが好ましく、1μm以上であることがより好ましい。

高電圧が印加されるバスバーのような用途では耐電圧を保つために膜厚が厚いほうが好ましく、高周波プリント基板のような用途では膜厚が薄いほうが好ましい。

上記フッ素化ポリイミド層の膜厚は、接触式膜厚測定機、光学式膜厚測定機

、またはそれらの組み合わせにより測定することができる。

[0099] 上記製造方法は、上記の構成よりなるので、比誘電率の低いフッ素化ポリイミド層及び導電性の高い金属層を備え、フッ素化ポリイミド層と金属層とが強固に接着している金属張積層板を製造することができる。得られた金属張積層板上に回路を形成する処理を施すことにより、高周波プリント基板又はフレキシブルプリント基板を製造することができる。また、得られた金属張積層板は、バスバーとしても好適に利用することができる。

[0100] 本発明の金属張積層板は、上記の構成からなるので、高周波プリント基板に好適に利用可能である。高周波プリント基板では、使用する周波数が高くなると伝送損失が大きくなることから、高周波プリント基板の絶縁体基材の誘電率を小さくする必要がある。また、電子デバイスの小型化に伴い、高周波プリント基板の厚みを小さくすることが求められている。本発明の金属張積層板は、上記の構成を有することから、フッ素化ポリイミド層の薄膜化と低誘電率化を両立できる。例えば、フッ素化ポリイミド層の1GHzでの比誘電率を2.5以下とし、同時にフッ素化ポリイミド層の膜厚を12 μ m以下とすることが可能である。従って、本発明の金属張積層板は、5GHz以上の高周波帯域で使用され、かつ、小型である高周波プリント基板にも利用できるものである。

[0101] 本発明の金属張積層板は、上記の構成からなるので、柔軟性を有し、かつ、フッ素化ポリイミド層の比誘電率が小さい。従って、本発明の金属張積層板は、フレキシブルプリント基板にも好適に利用できるものである。また、本発明の金属張積層板が高周波帯域で使用されるフレキシブルプリント基板にも好適に利用できることは当然である。

[0102] 本発明の金属張積層板は、上記の構成からなるので、バスバーとしても利用可能である。典型的なバスバーは、金属層（導体）の表面に絶縁材料が被覆されている。電気自動車等に使用されるモーターには高電圧で送電する必要があり、絶縁材料には高度な絶縁性が求められるが、本発明の金属張積層板は、上記の構成からなることから、高度な絶縁性を実現でき、かつ、絶縁層

（フッ素化ポリイミド層）の薄膜化も可能である。

- [0103] 電気自動車等に使用されるモーターには高電圧で送電するため、大口径のケーブルを使用したり、大面積のバスバーを使用したりする必要がある。大面積のバスバーを製造するには、フッ素化ポリイミドを含むワニスが大面積の金属層上に塗布してフッ素化ポリイミド層を形成する必要があるが、面積が大きくなるほど塗膜に欠陥が発生したり、密着強度が不十分となる部分が生じたりしやすい。上記製造方法によれば、仮に塗膜に欠陥が発生したり、密着強度が充分でなかったりしても、フッ素化ポリイミド層を溶剤に溶解させて、金属基材とフッ素化ポリイミド溶液とを回収し、製造し直すことができるので、経済的にも有利である。

実施例

- [0104] つぎに本発明を実施例をあげて説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。

- [0105] 実施例の各数値は以下の方法により測定した。

- [0106] （膜厚）

膜厚は、フィルメトリックス社製 F-20 を用いて測定した。

- [0107] （アンモニウムイオンの含有量）

アンモニウムイオンの含有量は、イオンクロマトグラフィーにより測定した。具体的には、ポリマー（又は重合体フィルム）を水に入れて超音波で2時間程度処理を行った後、ポリマー（又は重合体フィルム）を濾過し、濾液中に溶解したアンモニウムイオンをイオンクロマトグラフィーで測定した。イオンクロマトグラフは、ダイオネクス株式会社製 DX500 を用いた。

- [0108] （耐電圧）

耐電圧測定機（菊水電子工業株式会社製 TOS9201）を用いて、10 V/s で昇圧し、漏れ電流が10 mA を超えた電圧を耐電圧とした。

- [0109] （欠陥数）

Max eye, impact（ヒューテック（株）製）を用いて映像回路による欠点検査を行った。直径0.15 mm以上の欠点（映像回路と差分回

路の両方で検出)をカウントした。

[0110] (体積抵抗率)

デジタル超絶縁計／微小電流計にて、体積抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$) を 85°C 、ドライエアー雰囲気下、DC 500 V で測定した。

[0111] (比誘電率)

比誘電率は、5 GHz において摂動法空洞共振器誘電率測定装置 ((株) 関東電子応用開発製) を用いて測定した。

[0112] 合成例 1

還流管、温度計をつけた 500 ml 三口フラスコに窒素気流下、N-メチル-2-ピロリドン (NMP) を 300 ml 入れ、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酸二無水物 (6FDA) を 50 g、および 2, 2'-ビス (トリフルオロメチル) -4, 4'-ジアミノビフェニル (PFMB) を 37.4 g 入れた。続いて、 120°C に加温しピリジンを 40 g 入れた。続いて、無水トリフルオロ酢酸を 50 g 加え 150°C で 8 時間攪拌した。最後にキャッピングのため、無水安息香酸を 3 g 入れ、1 時間攪拌し、ポリマー 1 を含む溶液を得た。

得られるポリマー 1 を含む溶液を後述する精製法 1 を用いて精製したポリマー 1 は、IR 分析により 6FDA に基づく重合単位 / PFMB に基づく重合単位 = 50 / 50 (モル比) の共重合体であることが分かった。ポリマー 1 は、表 1 に示す量のアンモニウムイオンを含有していた。また、IR 分析からすべて閉環されており、イミド化率 100% であることが分かった。

[0113] 合成例 2

合成例 1 同様の手法で、6FDA と PFMB、それと 4, 4'-ジアミノビフェニルをモル比で 50 / 40 / 10 で入れ、重合及び脱水環化反応を行い、ポリマー 2 を含む溶液を得た。

[0114] 合成例 3

合成例 1 と同様の方法で、6FDA と 2, 2'-ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) プロパン酸二無水物と PFMB と 4, 4'-ジアミノビフェニル

ルをモル比で40／10／40／10で入れ、重合及び脱水環化反応を行い、ポリマー3を含む溶液を得た。

[0115] 合成例4

合成例1と同様の方法で、6FDAと2, 2'-ビス(3, 4-ジカルボキシシクロヘキシル)ヘキサフルオロプロパン酸二無水物とPFMBと4, 4'-ジアミノビフェニルをモル比で40／10／40／10で入れ、重合及び脱水環化反応を行い、ポリマー4を含む溶液を得た。

[0116] 精製法1

各合成例で得られた溶液を攪拌している2Lの水中に滴下する再沈操作を行った。滴下後、ポリマーが沈殿してくる。濾過によりポリマーの粉末を取り出した。

更に取り出した粉末を100gのNMPに溶解させ、再沈操作を5回行った。

[0117] 精製法2（ポリマーを精製せず回収する方法）

各合成例で得られた溶液を攪拌している2Lの水中に滴下する再沈操作を行った。滴下後、ポリマーが沈殿してくる。濾過によりポリマーの粉末を取り出した。

[0118] 精製法3

各合成例で得られた溶液を攪拌している2Lの水中に滴下する再沈操作を行った。滴下後、ポリマーが沈殿してくる。濾過によりポリマーの粉末を取り出した。

更に取り出した粉末を100gのNMPに溶解させ、再沈操作を2回行った。

[0119] 実施例1

合成例1で得られた溶液を精製法1を用いて精製し、得られたポリマーをNMP／MEK＝2／8の溶液に固形分15質量％で溶解させ、塗料を得た。続いて、得られた塗料を孔径3μmのデプスプリーツタイプのフィルターで濾過し、濾過した塗料をダイコーターを用いてスチールベルト上に流延（キ

ヤスティング) し、乾燥を行って、膜厚 $12\ \mu\text{m}$ の重合体フィルムを調製した。

この際、乾燥は、乾燥装置を 1 ゾーン 2 m として 4 ゾーンに分割し、それぞれの乾燥温度を、入り口側から 80°C 、 120°C 、 150°C 、及び 180°C に設定し、各ゾーンの通過速度を周速 8 m/min に設定して、フィルム（又は流延された塗料）を通過させることによって、実施した。得られた重合体フィルムについて、アンモニウムイオンの含有量、比誘電率、耐電圧、欠陥数及び体積抵抗率を測定した。結果を表 1 に示す。

[0120] 実施例 2 ～ 4、6 及び比較例 1 ～ 3

用いたポリマーの種類と精製法を表 1 に示すものに変更した以外は、実施例 1 と同様の方法で、重合体フィルムを調製した。得られた重合体フィルムについて、アンモニウムイオンの含有量、比誘電率、耐電圧、欠陥数及び体積抵抗率を測定した。結果を表 1 に示す。

[0121]

[表1]

	ポリマーの種類	精製法	精製したポリマーの アンモニウムイオン の含有量(ppm)	重合体フィルムの アンモニウムイオ ンの含有量(ppm)	比誘電率(5GHz)	耐電圧(KV)	欠陥数(個/m ²)	体積抵抗率($\Omega \cdot \text{cm}$)
実施例1	1	1	25	25	2.4	2以上	0	1.00×10^{16} 以上
実施例2	2	1	32	32	2.5	2以上	0	1.00×10^{16} 以上
実施例3	3	1	41	41	2.6	2以上	0	1.00×10^{16} 以上
実施例4	4	1	34	34	2.6	2以上	0.1	1.00×10^{16} 以上
実施例6	4	3	83	83	2.6	2以上	0.1	1.00×10^{16} 以上
比較例1	1	2	242	242	2.8	1.8	1.2	2.00×10^{15}
比較例2	2	2	454	454	2.8	1.8	1.8	7.00×10^{14}
比較例3	3	2	462	462	2.8	1.8	1.7	8.00×10^{14}

[0122] このように、アンモニウムイオンの含有量が多い場合、比誘電率が上昇し、耐電圧が低下し、欠陥数が増加し、絶縁性能が低下することが分かり望ましくない。

[0123] 実施例 5

合成例 1 で得られた溶液を精製法 1 を用いて精製し、得られたポリマーを NMP/MEK = 2/8 の溶液に固形分 15 質量%で溶解させ、塗料を得た。続いて、得られた塗料を孔径 3 μm のデプスプリーツタイプのフィルターで濾過し、濾過した塗料をダイコーターを用いてスチールベルト上に流延（キャスト）し、乾燥を行って、膜厚 12 μm の重合体フィルムを調製した。

この際、乾燥は、乾燥装置を 1 ゾーン 2 m として 4 ゾーンに分割し、それぞれの乾燥温度を、入り口側から 60℃、90℃、120℃、及び 150℃に設定し、各ゾーンの通過速度を周速 8 m/min に設定して、フィルム（又は流延された塗料）を通過させることによって、実施した。得られた重合体フィルムについて、アンモニウムイオンの含有量、比誘電率、耐電圧、欠陥数及び体積抵抗率を測定した。結果を表 2 に示す。

[0124] 実施例 7

合成例 1 で得られた溶液を精製法 1 を用いて精製し、得られたポリマーを NMP/MEK = 2/8 の溶液に固形分 15 質量%で溶解させ、塗料を得た。続いて、得られた塗料を孔径 3 μm のデプスプリーツタイプのフィルターで濾過し、濾過した塗料をアプリケーターを用いて銅板上にキャストし、乾燥を行って、膜厚 15 μm の重合体フィルムを有する金属張積層板を作製した。

この際、乾燥は、送風乾燥装置で 150℃に設定し、5 分間乾燥させることにより、実施した。得られた金属張積層板について、アンモニウムイオンの含有量、比誘電率、耐電圧、欠陥数及び体積抵抗率を測定した。結果を表 2 に示す。

[0125]

[表2]

	精製したポリマーの アンモニウムイオン の含有量(ppm)	乾燥温度	重合体フィルムの アンモニウムイオ ンの含有量(ppm)	比誘電率(5GHz)	耐電圧(KV)	欠陥数(個/m ²)	体積抵抗率($\Omega \cdot \text{cm}$)
実施例5	25	60°C-90°C-120°C-150°C	25	2.4	2以上	0	1.00×10^{16} 以上
実施例7	25	150°C	25	2.4	2以上	0	1.00×10^{16} 以上

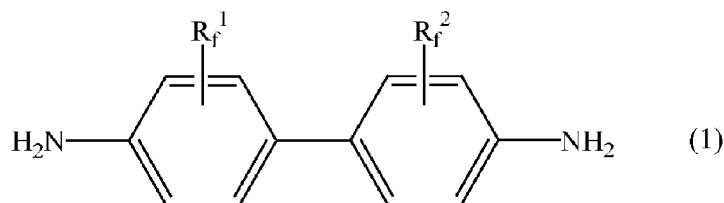
請求の範囲

【請求項1】 金属層と、
前記金属層上に形成されたフッ素化ポリイミド層とからなり、
前記フッ素化ポリイミド層のアンモニウムイオンの含有量がフッ素化ポリイミド層について100ppm以下である
ことを特徴とする金属張積層板。

【請求項2】 フッ素化ポリイミド層は、フッ素化ジアミンに基づく重合単位（A）
とフッ素化酸無水物に基づく重合単位（B）とを含むフッ素化ポリイミドからなる請求項1記載の金属張積層板。

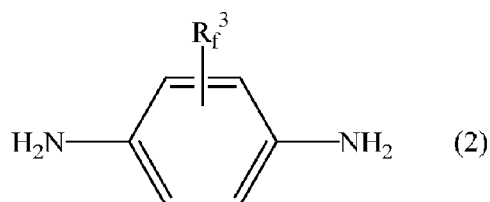
但し、前記フッ素化ジアミンは、下記式（1）：

【化1】



（式中、 R_f^1 及び R_f^2 は芳香環の置換基を表し、芳香環1つあたり4つの置換可能部位のうちいずれか1つが当該置換基で置換されていることを表す。 R_f^1 及び R_f^2 は、同一又は異なって、フッ素原子、炭素数1～8の含フッ素アルキル基を表す。）で表されるフッ素化ジアミン、及び／又は、下記式（2）：

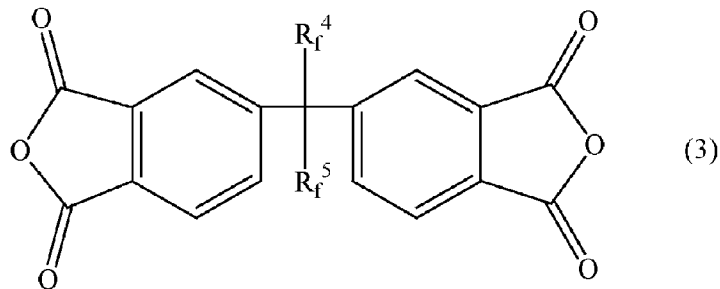
【化2】



（式中、 R_f^3 は芳香環の置換基を表し、芳香環の4つの置換可能部位のうちいずれか1つが当該置換基で置換されていることを表す。 R_f^3 は、フッ素原子、炭素数1～8の含フッ素アルキル基を表す。）

で表されるフッ素化ジアミンであり、
前記フッ素化酸無水物は、下記式（３）：

[化3]



（式中、 R_f^4 及び R_f^5 は、同一又は異なって、フッ素原子、炭素数 1～8 の含フッ素アルキル基を表す。）で表されるフッ素化酸無水物である。

- [請求項3] フッ素化ポリイミドは、重合単位（Ａ）及び（Ｂ）が全重合単位の 60 モル％以上である請求項 2 記載の金属張積層板。
- [請求項4] フッ素化ポリイミドは、重合単位（Ｂ）が全重合単位の 30 モル％以上である請求項 2 又は 3 記載の金属張積層板。
- [請求項5] フッ素化ポリイミドは、更に、非フッ素化ジアミンに基づく重合単位（Ｃ）を含む請求項 2～4 のいずれかに記載の金属張積層板。
- [請求項6] フッ素化ポリイミドは、更に、他種の酸無水物に基づく重合単位（Ｄ）を含む請求項 2～5 のいずれかに記載の金属張積層板。
- [請求項7] 高周波プリント基板、フレキシブルプリント基板又はバスバーを形成するために用いる請求項 1～6 のいずれかに記載の金属張積層板。
- [請求項8] アンモニウムイオンの含有量が 100 ppm 以下であることを特徴とするフッ素化ポリイミド。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/068815

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B15/088(2006.01)i, B32B15/04(2006.01)i, B32B27/34(2006.01)i, H05K1/03(2006.01)i

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)

B32B1/00-43/00, C08G73/00-73/26, H05K1/03

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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 A	JP 2004-99827 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 02 April 2004 (02.04.2004), paragraphs [0002], [0004], [0007] to [0009], [0029], [0031] to [0032], [0035] to [0037], [0049], [0051] to [0052], [0054] to [0056], [0060] to [0062]; table 1 (Family: none)	1-2, 4-8 3
X A	JP 8-184718 A (Hoechst Japan Ltd.), 16 July 1996 (16.07.1996), paragraphs [0017] to [0018], [0036] & US 5694513 A & EP 720030 A1	8 1-7
A	JP 2-208324 A (Nitto Denko Corp.), 17 August 1990 (17.08.1990), entire text (Family: none)	1-8

☐ 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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
24 September 2015 (24.09.15)

Date of mailing of the international search report
06 October 2015 (06.10.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. B32B15/088(2006.01)i, B32B15/04(2006.01)i, B32B27/34(2006.01)i, H05K1/03(2006.01)i			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. B32B1/00-43/00, C08G73/00-73/26, H05K1/03			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 日本国公開実用新案公報 1 9 7 1 - 2 0 1 5 年 日本国実用新案登録公報 1 9 9 6 - 2 0 1 5 年 日本国登録実用新案公報 1 9 9 4 - 2 0 1 5 年			
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	
X A	JP 2004-99827 A (信越化学工業株式会社) 2004.04.02, 段落【0002】, 【0004】, 【0007】 - 【0009】, 【0029】, 【0031】 - 【0032】, 【0035】 - 【0037】, 【0049】, 【0051】 - 【0052】, 【0054】 - 【0056】, 【0060】 - 【0062】, 【表 1】 (ファミリーなし)	1-2, 4-8 3	
X A	JP 8-184718 A (ヘキストジャパン株式会社) 1996.07.16, 段落【0017】 - 【0018】, 【0036】 & US 5694513 A & EP 720030 A1	8 1-7	
☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日 2 4 . 0 9 . 2 0 1 5		国際調査報告の発送日 0 6 . 1 0 . 2 0 1 5	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A / J P） 郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官（権限のある職員） 加賀 直人 電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 4	4 S 5 8 1 5

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2-208324 A (日東電工株式会社) 1990.08.17, 全文 (ファミリーなし)	1-8