

**(19) 대한민국특허청(KR)**
(12) 공개특허공보(A)**(11) 공개번호** 10-2023-0125265
(43) 공개일자 2023년08월29일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 5/18 (2006.01) *B32B 15/08* (2006.01)
B32B 15/20 (2006.01) *B32B 27/08* (2006.01)
B32B 27/18 (2006.01) *B32B 7/022* (2019.01)
B32B 7/025 (2019.01) *C08J 7/04* (2020.01)
H05K 1/03 (2006.01) *H05K 3/46* (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C08J 5/18 (2021.05)
B32B 15/08 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2023-7025385
(22) 출원일자(국제) 2022년01월27일
심사청구일자 2023년07월25일
(85) 번역문제출일자 2023년07월25일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2022/003167
(87) 국제공개번호 WO 2022/163776
국제공개일자 2022년08월04일
- (30) 우선권주장
JP-P-2021-013762 2021년01월29일 일본(JP)
- (71) 출원인
후지필름 가부시키키가이샤
일본 도쿄도 미나토쿠 니시 아자부 2초메 26방 30고
- (72) 발명자
사사다 야스유키
일본 시즈오카켄 후지노미야시 오오나카자토 200반치 후지필름가부시키키가이샤 나이
모로오카 나오유키
일본 시즈오카켄 후지노미야시 오오나카자토 200반치 후지필름가부시키키가이샤 나이
- (74) 대리인
하영욱

전체 청구항 수 : 총 23 항

(54) 발명의 명칭 폴리머 필름, 및, 적층체 및 그 제조 방법**(57) 요약**

층 A와, 상기 층 A의 적어도 일방의 면에 층 B를 갖고, 상기 층 A가, 유전 탄젠트가 0.01 이하인 폴리머, 혹은, 액정 폴리머, 불소계 폴리머, 환상 지방족 탄화 수소기와 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 기를 갖는 화합물의 중합물, 폴리페닐렌에터 및 방향족 폴리에테르케톤으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 폴리머 A를 포함하며, 상기 층 B가, 첨가제를 포함하고, 상기 층 B가, 온도 변화 혹은 변형 속도 변화에 있어서의 탄성률 변화에 변곡점을 갖거나, 또는, 가압하에서 탄성률이 저하되는 폴리머 필름, 및, 상기 폴리머 필름을 이용한 적층체 및 그 제조 방법.

(52) CPC특허분류

B32B 15/20 (2013.01)
B32B 27/08 (2021.01)
B32B 27/18 (2013.01)
B32B 7/022 (2022.08)
B32B 7/025 (2019.01)
C08J 7/0427 (2022.01)
H05K 1/03 (2019.01)
H05K 3/46 (2019.01)
B32B 2311/24 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

층 A와, 상기 층 A의 적어도 일방의 면에 층 B를 갖고,
 상기 층 A가, 유전 탄젠트가 0.01 이하인 폴리머를 포함하며,
 상기 층 B가, 첨가제를 포함하고,
 상기 층 B가, 온도 변화 혹은 변형 속도 변화에 있어서의 탄성률 변화에 변곡점을 갖거나, 또는, 가압하에서 탄성률이 저하되는 폴리머 필름.

청구항 2

층 A와, 상기 층 A의 적어도 일방의 면에 층 B를 갖고,
 상기 층 A가, 액정 폴리머, 불소계 폴리머, 환상 지방족 탄화 수소기와 에틸렌성 불포화 결합을 갖는기를 갖는 화합물의 중합물, 폴리페닐렌에터 및 방향족 폴리에테르케톤으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 폴리머 A를 포함하며,
 상기 층 B가, 첨가제를 포함하고,
 상기 층 B가, 온도 변화 혹은 변형 속도 변화에 있어서의 탄성률 변화에 변곡점을 갖거나, 또는, 가압하에서 탄성률이 저하되는 폴리머 필름.

청구항 3

층 A와, 상기 층 A의 적어도 일방의 면에 층 B를 갖고,
 상기 층 A가, 유전 탄젠트가 0.01 이하인 폴리머를 포함하며,
 상기 층 B가, 상기 유전 탄젠트가 0.01 이하인 폴리머와 25℃에 있어서 상용하고, 또한, 가열에 의하여 상기 유전 탄젠트가 0.01 이하인 폴리머와 상분리 가능한 첨가제를 포함하는 폴리머 필름.

청구항 4

층 A와, 상기 층 A의 적어도 일방의 면에 층 B를 갖고,
 상기 층 A가, 액정 폴리머, 불소계 폴리머, 환상 지방족 탄화 수소기와 에틸렌성 불포화 결합을 갖는기를 갖는 화합물의 중합물, 폴리페닐렌에터 및 방향족 폴리에테르케톤으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 폴리머 A를 포함하며,
 상기 층 B가, 상기 폴리머 A와 25℃에 있어서 상용하고, 또한, 가열에 의하여 상기 폴리머 A와 상분리 가능한 첨가제를 포함하는 폴리머 필름.

청구항 5

층 A와, 상기 층 A의 적어도 일방의 면에 층 B를 갖고,
 상기 층 A가, 유전 탄젠트가 0.01 이하인 폴리머를 포함하며,
 상기 층 B가, 상기 유전 탄젠트가 0.01 이하인 폴리머와 25℃에 있어서 상분리하고, 또한, 가열에 의하여 상기 유전 탄젠트가 0.01 이하인 폴리머와 상용 가능한 첨가제를 포함하는 폴리머 필름.

청구항 6

층 A와, 상기 층 A의 적어도 일방의 면에 층 B를 갖고,
 상기 층 A가, 액정 폴리머, 불소계 폴리머, 환상 지방족 탄화 수소기와 에틸렌성 불포화 결합을 갖는기를 갖는 화합물의 중합물, 폴리페닐렌에터 및 방향족 폴리에테르케톤으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의

폴리머 A를 포함하며,

상기 층 B가, 상기 폴리머 A와 25℃에 있어서 상분리하고, 또한, 가열에 의하여 상기 폴리머 A와 상용 가능한 첨가제를 포함하는 폴리머 필름.

청구항 7

청구항 1 내지 청구항 6 중 어느 한 항에 있어서,

상기 층 B가, 상기 유전 탄젠트가 0.01 이하인 폴리머를 포함하는 폴리머 필름.

청구항 8

청구항 1 내지 청구항 7 중 어느 한 항에 있어서,

상기 층 B의 160℃에 있어서의 탄성률이, 1GPa 이하인 폴리머 필름.

청구항 9

청구항 1 내지 청구항 8 중 어느 한 항에 있어서,

상기 첨가제의 용점이, 130℃~180℃인 폴리머 필름.

청구항 10

청구항 1 내지 청구항 9 중 어느 한 항에 있어서,

상기 층 B의 300℃에 있어서의 탄성률이, 1GPa 이하인 폴리머 필름.

청구항 11

청구항 1 내지 청구항 8 중 어느 한 항에 있어서,

상기 첨가제의 용점이, 270℃~320℃인 폴리머 필름.

청구항 12

청구항 1 내지 청구항 11 중 어느 한 항에 있어서,

상기 층 B의 160℃에 있어서의 탄성률이, 5MPa로 가압함으로써 저하되는 폴리머 필름.

청구항 13

청구항 12에 있어서,

상기 첨가제가, 상기 유전 탄젠트가 0.01 이하인 폴리머 또는 상기 폴리머 A와 상용하고 있고, 또한, 5MPa로 가압함으로써 상기 유전 탄젠트가 0.01 이하인 폴리머 또는 상기 폴리머 A와 상분리하는 첨가제인 폴리머 필름.

청구항 14

청구항 12에 있어서,

상기 첨가제가, 상기 유전 탄젠트가 0.01 이하인 폴리머 또는 상기 폴리머 A와 상분리하고 있고, 또한, 5MPa로 가압함으로써 상기 유전 탄젠트가 0.01 이하인 폴리머 또는 상기 폴리머 A와 상용하는 첨가제인 폴리머 필름.

청구항 15

청구항 1 내지 청구항 14 중 어느 한 항에 있어서,

상기 유전 탄젠트가 0.01 이하인 폴리머 또는 상기 폴리머 A가, 액정 폴리머인 폴리머 필름.

청구항 16

청구항 1 내지 청구항 15 중 어느 한 항에 있어서,

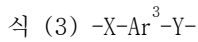
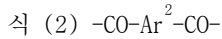
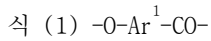
상기 유전 탄젠트가 0.01 이하인 폴리머 또는 상기 폴리머 A의 용점 T_m 또는 5질량% 감량 온도 T_d 가, 200℃ 이

상인 폴리머 필름.

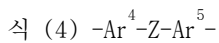
청구항 17

청구항 1 내지 청구항 16 중 어느 한 항에 있어서,

상기 유전 탄젠트가 0.01 이하인 폴리머 또는 상기 폴리머 A가, 식 (1)~식 (3) 중 어느 하나로 나타나는 구성 단위를 갖는 액정 폴리머인 폴리머 필름.



식 (1)~식 (3) 중, Ar^1 은, 페닐렌기, 나프틸렌기 또는 바이페닐릴렌기를 나타내고, Ar^2 및 Ar^3 은 각각 독립적으로, 페닐렌기, 나프틸렌기, 바이페닐릴렌기 또는 하기 식 (4)로 나타나는 기를 나타내며, X 및 Y는 각각 독립적으로, 산소 원자 또는 이미노기를 나타내고, Ar^1 ~ Ar^3 에 있어서의 수소 원자는, 각각 독립적으로, 할로젠 원자, 알킬기 또는 아릴기로 치환되어 있어도 된다.



식 (4) 중, Ar^4 및 Ar^5 는 각각 독립적으로, 페닐렌기 또는 나프틸렌기를 나타내고, Z는, 산소 원자, 황 원자, 카보닐기, 설폰일기 또는 알킬렌기를 나타낸다.

청구항 18

청구항 1 내지 청구항 17 중 어느 한 항에 있어서,

층 C를 더 가지며,

상기 층 B와, 상기 층 A와, 상기 층 C를 이 순서로 갖고,

상기 층 C가, 상기 첨가제를 포함하는 폴리머 필름.

청구항 19

청구항 1 내지 청구항 18 중 어느 한 항에 기재된 폴리머 필름과, 상기 폴리머 필름의 적어도 일방의 면에 배치된 구리층 또는 구리 배선을 갖는 적층체.

청구항 20

청구항 16에 있어서,

상기 폴리머 필름과 상기 구리층의 박리 강도가, 0.5kN/m 이상인 적층체.

청구항 21

청구항 1 내지 청구항 18 중 어느 한 항에 기재된 폴리머 필름과, 상기 첨가제의 융점 $-30^{\circ}C$ 이상 융점 $+30^{\circ}C$ 이하의 온도에서 구리층 또는 구리 배선을 적층시키는 적층 공정을 포함하는 적층체의 제조 방법.

청구항 22

청구항 1 내지 청구항 18 중 어느 한 항에 기재된 폴리머 필름과, 상기 층 B의 탄성률이 변화하는 압력 $-5MPa$ 이상 상기 층 B의 탄성률이 변화하는 압력 $+10MPa$ 이하의 압력으로 구리층 또는 구리 배선을 적층시키는 적층 공정을 포함하는 적층체의 제조 방법.

청구항 23

청구항 1 내지 청구항 18 중 어느 한 항에 기재된 폴리머 필름과, 상기 첨가제의 융점 $-30^{\circ}C$ 이상 융점 $+30^{\circ}C$ 이하의 온도, 또한, 상기 층 B의 탄성률이 변화하는 압력 $-5MPa$ 이상 상기 층 B의 탄성률이 변화하는 압력

+10MPa 이하의 압력으로 구리층 또는 구리 배선을 적층시키는 공정을 포함하는 적층체의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 개시는, 폴리머 필름, 및, 적층체 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근, 통신 기기에 사용되는 주파수는 매우 높아지는 경향이 있다. 고주파 대역에 있어서의 전송 손실을 억제하기 위하여, 회로 기판에 이용되는 절연 재료의 비유전율과 유전 탄젠트를 낮게 할 것이 요구되고 있다.

[0003] 종래, 회로 기판에 이용되는 절연 재료로서, 폴리이미드가 많이 이용되어 왔지만, 고내열성 및 저흡수성이며, 또한, 고주파 대역에서의 손실이 작은 액정 폴리머가 주목받고 있다.

[0004] 종래의 폴리머 필름으로서, 예를 들면, 특허문헌 1에는, 적어도 액정 폴리에스터를 포함하는 액정 폴리에스터 필름으로서, 제1 배향도를, 상기 액정 폴리에스터 필름의 주면(主面)에 평행한 제1 방향에 대한 배향도로 하고, 제2 배향도를, 상기 주면에 평행하며, 또한 상기 제1 방향과 직교하는 제2 방향에 대한 배향도로 했을 때, 상기 제1 배향도와 상기 제2 배향도의 비인 제1 배향도/제2 배향도가 0.95 이상 1.04 이하이고, 상기 주면에 평행한 방향에 있어서 광각 X선 산란법에 의하여 측정되는 상기 액정 폴리에스터의 제3 배향도가 60.0% 이상인, 액정 폴리에스터 필름이 기재되어 있다.

[0005] 또, 종래의 박리성 적층 필름으로서, 특허문헌 2에 기재된 것이 알려져 있다.

[0006] 특허문헌 2에는, 셀룰로스에스터를 포함하는 A층과 상기 셀룰로스에스터와는 상이한 용액 제막 가능한 수지를 포함하는 B층을 포함하는 적층체를 가지며, A층과 B층의 밀착력이 5N/cm 이하인 것을 특징으로 하는 박리성 적층 필름이 기재되어 있다.

[0007] 특허문헌 1: 일본 공개특허공보 2020-26474호

[0008] 특허문헌 2: 일본 공개특허공보 2013-46992호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명의 일 실시형태가 해결하고자 하는 과제는, 배선 왜곡 억제에 유효한 폴리머 필름을 제공하는 것이다.

[0010] 또, 본 발명의 다른 실시형태가 해결하고자 하는 과제는, 상기 폴리머 필름을 이용한 적층체 및 그 제조 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 상기 과제를 해결하기 위한 수단에는, 이하의 양태가 포함된다.

[0012] <1> 층 A와, 상기 층 A의 적어도 일방의 면에 층 B를 갖고, 상기 층 A가, 유전 탄젠트가 0.01 이하인 폴리머를 포함하며, 상기 층 B가, 첨가제를 포함하고, 상기 층 B가, 온도 변화 혹은 변형 속도 변화에 있어서의 탄성률 변화에 변곡점을 갖거나, 또는, 가압하에서 탄성률이 저하되는 폴리머 필름.

[0013] <2> 층 A와, 상기 층 A의 적어도 일방의 면에 층 B를 갖고, 상기 층 A가, 액정 폴리머, 불소계 폴리머, 환상 지방족 탄화 수소기와 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 기를 갖는 화합물의 중합물, 폴리페닐렌에터 및 방향족 폴리에테르케톤으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 폴리머 A를 포함하며, 상기 층 B가, 첨가제를 포함하고, 상기 층 B가, 온도 변화 혹은 변형 속도 변화에 있어서의 탄성률 변화에 변곡점을 갖거나, 또는, 가압하에서 탄성률이 저하되는 폴리머 필름.

[0014] <3> 층 A와, 상기 층 A의 적어도 일방의 면에 층 B를 갖고, 상기 층 A가, 유전 탄젠트가 0.01 이하인 폴리머를 포함하며, 상기 층 B가, 상기 유전 탄젠트가 0.01 이하인 폴리머와 25℃에 있어서 상용(相容)하고, 또한, 가열에 의하여 상기 유전 탄젠트가 0.01 이하인 폴리머와 상분리(相分離) 가능한 첨가제를 포함하는 폴리머 필름.

[0015] <4> 층 A와, 상기 층 A의 적어도 일방의 면에 층 B를 갖고, 상기 층 A가, 액정 폴리머, 불소계 폴리머, 환상 지

방향족 탄화 수소기와 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 기를 갖는 화합물의 중합물, 폴리페닐렌에터 및 방향족 폴리 에터케톤으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 폴리머 A를 포함하며, 상기 층 B가, 상기 폴리머 A 와 25℃에 있어서 상용하고, 또한, 가열에 의하여 상기 폴리머 A와 상분리 가능한 첨가제를 포함하는 폴리머 필 림.

- [0016] <5> 층 A와, 상기 층 A의 적어도 일방의 면에 층 B를 갖고, 상기 층 A가, 유전 탄젠트가 0.01 이하인 폴리머를 포함하며, 상기 층 B가, 상기 유전 탄젠트가 0.01 이하인 폴리머와 25℃에 있어서 상분리하고, 또한, 가열에 의 하여 상기 유전 탄젠트가 0.01 이하인 폴리머와 상용 가능한 첨가제를 포함하는 폴리머 필름.
- [0017] <6> 층 A와, 상기 층 A의 적어도 일방의 면에 층 B를 갖고, 상기 층 A가, 액정 폴리머, 불소계 폴리머, 환상 지 방향족 탄화 수소기와 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 기를 갖는 화합물의 중합물, 폴리페닐렌에터 및 방향족 폴리 에터케톤으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 폴리머 A를 포함하며, 상기 층 B가, 상기 폴리머 A 와 25℃에 있어서 상분리하고, 또한, 가열에 의하여 상기 폴리머 A와 상용 가능한 첨가제를 포함하는 폴리머 필 림.
- [0018] <7> 상기 층 B가, 상기 유전 탄젠트가 0.01 이하인 폴리머를 포함하는 <1> 내지 <6> 중 어느 하나에 기재된 폴 리머 필름.
- [0019] <8> 상기 층 B의 160℃에 있어서의 탄성률이, 1GPa 이하인 <1> 내지 <7> 중 어느 하나에 기재된 폴리머 필름.
- [0020] <9> 상기 첨가제의 용점이, 130℃~180℃인 <1> 내지 <8> 중 어느 하나에 기재된 폴리머 필름.
- [0021] <10> 상기 층 B의 300℃에 있어서의 탄성률이, 1GPa 이하인 <1> 내지 <9> 중 어느 하나에 기재된 폴리머 필름.
- [0022] <11> 상기 첨가제의 용점이, 270℃~320℃인 <1> 내지 <8> 중 어느 하나에 기재된 폴리머 필름.
- [0023] <12> 상기 층 B의 160℃에 있어서의 탄성률이, 5MPa로 가압함으로써 저하되는 <1> 내지 <11> 중 어느 하나에 기 재된 폴리머 필름.
- [0024] <13> 상기 첨가제가, 상기 유전 탄젠트가 0.01 이하인 폴리머 또는 상기 폴리머 A와 상용하고 있고, 또한, 5MPa 로 가압함으로써 상기 유전 탄젠트가 0.01 이하인 폴리머 또는 상기 폴리머 A와 상분리하는 첨가제인 <12>에 기 재된 폴리머 필름.
- [0025] <14> 상기 첨가제가, 상기 유전 탄젠트가 0.01 이하인 폴리머 또는 상기 폴리머 A와 상분리하고 있고, 또한, 5MPa로 가압함으로써 상기 유전 탄젠트가 0.01 이하인 폴리머 또는 상기 폴리머 A와 상용하는 첨가제인 <12>에 기재된 폴리머 필름.
- [0026] <15> 상기 유전 탄젠트가 0.01 이하인 폴리머가, 액정 폴리머인 <1> 내지 <14> 중 어느 하나에 기재된 폴리머 필름.
- [0027] <16> 상기 유전 탄젠트가 0.01 이하인 폴리머 또는 상기 폴리머 A의 용점 Tm 또는 5질량% 감량 온도 Td가, 200 ℃ 이상인 <1> 내지 <15> 중 어느 하나에 기재된 폴리머 필름.
- [0028] <17> 상기 유전 탄젠트가 0.01 이하인 폴리머 또는 상기 폴리머 A가, 식 (1)~식 (3) 중 어느 하나로 나타나는 구성 단위를 갖는 액정 폴리머인 <1> 내지 <16> 중 어느 하나에 기재된 폴리머 필름.
- [0029] 식 (1) $-O-Ar^1-CO-$
- [0030] 식 (2) $-CO-Ar^2-CO-$
- [0031] 식 (3) $-X-Ar^3-Y-$
- [0032] 식 (1)~식 (3) 중, Ar¹은, 페닐렌기, 나프틸렌기 또는 바이페닐릴렌기를 나타내고, Ar² 및 Ar³은 각각 독립적으 로, 페닐렌기, 나프틸렌기, 바이페닐릴렌기 또는 하기 식 (4)로 나타나는 기를 나타내며, X 및 Y는 각각 독립적 으로서, 산소 원자 또는 이미노기를 나타내고, Ar¹~Ar³에 있어서의 수소 원자는, 각각 독립적으로, 할로젠 원자, 알킬기 또는 아릴기로 치환되어 있어도 된다.
- [0033] 식 (4) $-Ar^4-Z-Ar^5-$

- [0034] 식 (4) 중, Ar⁴ 및 Ar⁵는 각각 독립적으로, 페닐렌기 또는 나프틸렌기를 나타내고, Z는, 산소 원자, 황 원자, 카보닐기, 설폰일기 또는 알킬렌기를 나타낸다.
- [0035] <18> 층 C를 더 갖고,
- [0036] 상기 층 B와, 상기 층 A와, 상기 층 C를 이 순서로 가지며,
- [0037] 상기 층 C가, 상기 첨가제를 포함하는 <1> 내지 <17> 중 어느 하나에 기재된 폴리머 필름.
- [0038] <19> <1> 내지 <18> 중 어느 하나에 기재된 폴리머 필름과, 상기 폴리머 필름의 적어도 일방의 면에 배치된 구리층 또는 구리 배선을 갖는 적층체.
- [0039] <20> 상기 폴리머 필름과 상기 구리층의 박리 강도가, 0.5kN/m 이상인 <16>에 기재된 적층체.
- [0040] <21> <1> 내지 <18> 중 어느 하나에 기재된 폴리머 필름과, 상기 첨가제의 용점 -30℃ 이상 용점 +30℃ 이하의 온도에서 구리층 또는 구리 배선을 적층시키는 적층 공정을 포함하는 적층체의 제조 방법.
- [0041] <22> <1> 내지 <18> 중 어느 하나에 기재된 폴리머 필름과, 상기 층 B의 탄성률이 변화하는 압력 -5MPa 이상 상기 층 B의 탄성률이 변화하는 압력 +10MPa 이하의 압력으로 구리층 또는 구리 배선을 적층시키는 적층 공정을 포함하는 적층체의 제조 방법.
- [0042] <23> <1> 내지 <18> 중 어느 하나에 기재된 폴리머 필름과, 상기 첨가제의 용점 -30℃ 이상 용점 +30℃ 이하의 온도, 또한, 상기 층 B의 탄성률이 변화하는 압력 -5MPa 이상 상기 층 B의 탄성률이 변화하는 압력 +10MPa 이하의 압력으로 구리층 또는 구리 배선을 적층시키는 공정을 포함하는 적층체의 제조 방법.

발명의 효과

- [0043] 본 발명의 일 실시형태에 의하면, 배선 왜곡 억제에 유효한 폴리머 필름을 제공할 수 있다.
- [0044] 또, 본 발명의 다른 실시형태에 의하면, 상기 폴리머 필름을 이용한 적층체 및 그 제조 방법을 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0045] 이하에 있어서, 본 개시의 내용에 대하여 상세하게 설명한다. 이하에 기재하는 구성 요건의 설명은, 본 개시의 대표적인 실시형태에 근거하여 이루어지는 경우가 있지만, 본 개시는 그와 같은 실시형태에 한정되는 것은 아니다.
- [0046] 또한, 본 명세서에 있어서, 수치 범위를 나타내는 "~"란 그 전후에 기재되는 수치를 하한값 및 상한값으로서 포함하는 의미로 사용된다.
- [0047] 본 개시 중에 단계적으로 기재되어 있는 수치 범위에 있어서, 하나의 수치 범위로 기재된 상한값 또는 하한값은, 다른 단계적인 기재의 수치 범위의 상한값 또는 하한값으로 치환해도 된다. 또, 본 개시 중에 기재되어 있는 수치 범위에 있어서, 그 수치 범위의 상한값 또는 하한값은, 실시예에 나타나 있는 값으로 치환해도 된다.
- [0048] 또, 본 명세서에 있어서의 기(원자단)의 표기에 있어서, 치환 및 무치환을 기재하고 있지 않은 표기는, 치환기를 갖지 않는 것과 함께 치환기를 갖는 것도 포함하는 것이다. 예를 들면 "알킬기"란, 치환기를 갖지 않는 알킬기(무치환 알킬기)뿐만 아니라, 치환기를 갖는 알킬기(치환 알킬기)도 포함하는 것이다.
- [0049] 본 명세서에 있어서, "(메트)아크릴"은, 아크릴 및 메타크릴의 양방을 포함하는 개념으로 이용되는 용어이며, "(메트)아크릴로일"은, 아크릴로일 및 메타크릴로일의 양방을 포함하는 개념으로서 이용되는 용어이다.
- [0050] 또, 본 명세서 중의 "공정"이라는 용어는, 독립적인 공정뿐만 아니라, 다른 공정과 명확하게 구별할 수 없는 경우이더라도, 그 공정의 소기의 목적이 달성되면 본 용어에 포함된다. 또, 본 개시에 있어서, "질량%"와 "중량%"는 동일한 의미이며, "질량부"와 "중량부"는 동일한 의미이다.
- [0051] 또한, 본 개시에 있어서, 2 이상의 바람직한 양태의 조합은, 보다 바람직한 양태이다.
- [0052] 또, 본 개시에 있어서의 중량 평균 분자량(Mw) 및 수평균 분자량(Mn)은, 특별히 설명이 없는 한, TSKgel SuperHM-H(도소(주)제의 상품명)의 칼럼을 사용한 젤 퍼미에이션 크로마토그래피(GPC) 분석 장치에 의하여, 용제 PFP(펜타플루오로페놀)/클로로폼=1/2(질량비), 시차 굴절계에 의하여 검출하고, 표준 물질로서 폴리스타이렌

을 이용하여 환산한 분자량이다.

- [0053] (폴리머 필름)
- [0054] 본 개시에 관한 폴리머 필름의 제1 실시형태는, 층 A와, 상기 층 A의 적어도 일방의 면에 층 B를 갖고, 상기 층 A가, 유전 탄젠트가 0.01 이하인 폴리머를 포함하며, 상기 층 B가, 첨가제를 포함하고, 상기 층 B가, 온도 변화 혹은 변형 속도 변화에 있어서의 탄성률 변화에 변곡점을 갖거나, 또는, 가압하에서 탄성률이 저하된다.
- [0055] 본 개시에 관한 폴리머 필름의 제2 실시형태는, 층 A와, 상기 층 A의 적어도 일방의 면에 층 B를 갖고, 상기 층 A가, 액정 폴리머, 불소계 폴리머, 환상 지방족 탄화 수소기와 에틸렌성 불포화 결합을 갖는기를 갖는 화합물의 중합물, 폴리페닐렌에터 및 방향족 폴리에테르케톤으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 폴리머 A를 포함하며, 상기 층 B가, 첨가제를 포함하고, 상기 층 B가, 온도 변화 혹은 변형 속도 변화에 있어서의 탄성률 변화에 변곡점을 갖거나, 또는, 가압하에서 탄성률이 저하된다.
- [0056] 본 개시에 관한 폴리머 필름의 제3 실시형태는, 층 A와, 상기 층 A의 적어도 일방의 면에 층 B를 갖고, 상기 층 A가, 유전 탄젠트가 0.01 이하인 폴리머를 포함하며, 상기 층 B가, 상기 유전 탄젠트가 0.01 이하인 폴리머와 25℃에 있어서 상용하고, 또한, 가열에 의하여 상기 유전 탄젠트가 0.01 이하인 폴리머와 상분리 가능한 첨가제를 포함한다.
- [0057] 본 개시에 관한 폴리머 필름의 제4 실시형태는, 층 A와, 상기 층 A의 적어도 일방의 면에 층 B를 갖고, 상기 층 A가, 액정 폴리머, 불소계 폴리머, 환상 지방족 탄화 수소기와 에틸렌성 불포화 결합을 갖는기를 갖는 화합물의 중합물, 폴리페닐렌에터 및 방향족 폴리에테르케톤으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 폴리머 A를 포함하며, 상기 층 B가, 상기 폴리머 A와 25℃에 있어서 상용하고, 또한, 가열에 의하여 상기 폴리머 A와 상분리 가능한 첨가제를 포함한다.
- [0058] 본 개시에 관한 폴리머 필름의 제5 실시형태는, 층 A와, 상기 층 A의 적어도 일방의 면에 층 B를 갖고, 상기 층 A가, 유전 탄젠트가 0.01 이하인 폴리머를 포함하며, 상기 층 B가, 상기 유전 탄젠트가 0.01 이하인 폴리머와 25℃에 있어서 상분리하고, 또한, 가열에 의하여 상기 유전 탄젠트가 0.01 이하인 폴리머와 상용 가능한 첨가제를 포함한다.
- [0059] 본 개시에 관한 폴리머 필름의 제6 실시형태는, 층 A와, 상기 층 A의 적어도 일방의 면에 층 B를 갖고, 상기 층 A가, 액정 폴리머, 불소계 폴리머, 환상 지방족 탄화 수소기와 에틸렌성 불포화 결합을 갖는기를 갖는 화합물의 중합물, 폴리페닐렌에터 및 방향족 폴리에테르케톤으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 폴리머 A를 포함하며, 상기 층 B가, 상기 폴리머 A와 25℃에 있어서 상분리하고, 또한, 가열에 의하여 상기 폴리머 A와 상용 가능한 첨가제를 포함한다.
- [0060] 또한, 본 명세서에 있어서, 특별히 설명하지 않고, 간단히 "본 개시에 관한 폴리머 필름" 또는 "폴리머 필름"이라고 하는 경우는, 상기 제1 실시형태~제6 실시형태의 모두에 대하여 설명하는 것으로 한다.
- [0061] 종래의 폴리머 필름은, 배선(특히 금속 배선)에 대하여 접합을 행한 경우에, 접합 시의 응력에 의하여, 배선에 왜곡이 발생하는 경우가 많은 것을 본 발명자는 발견했다.
- [0062] 본 발명자가 예의 검토한 결과, 상기 구성을 취함으로써, 배선 접합 시에 있어서의 배선 왜곡의 억제성이 우수한 폴리머 필름을 제공할 수 있는 것을 발견했다.
- [0063] 상기 효과가 얻어지는 상세한 메커니즘은 불명확하지만, 이하와 같이 추측된다.
- [0064] 상기 층 B가, 상기 층 B가, 온도 변화 혹은 변형 속도 변화에 있어서의 탄성률 변화에 변곡점을 갖거나, 상기 층 B가, 가압하에서 탄성률이 저하되거나, 상기 층 B가, 상기 유전 탄젠트가 0.01 이하인 폴리머 또는 상기 폴리머 A와 25℃에 있어서 상용하고, 또한, 가열에 의하여 상기 유전 탄젠트가 0.01 이하인 폴리머 또는 상기 폴리머 A와 상분리 가능한 첨가제를 포함하거나, 또는, 상기 층 B가, 상기 유전 탄젠트가 0.01 이하인 폴리머 또는 상기 폴리머 A와 25℃에 있어서 상분리하며, 또한, 가열에 의하여 상기 유전 탄젠트가 0.01 이하인 폴리머 또는 상기 폴리머 A와 상용 가능한 첨가제를 포함함으로써, 배선 접합 시의 온도, 압력, 및, 변형 응력에 있어서, 배선과 접하는 상기 층 B가 급격하게 연화(軟化)되고, 형상 추종성(요철 추종성)이 우수하며, 배선 접합 시에 있어서의 응력을 작게 할 수 있어, 배선 왜곡을 억제할 수 있다고 추정하고 있다.
- [0065] <층 B>
- [0066] 본 개시에 관한 폴리머 필름의 제1 또는 제2 실시형태는, 층 A와, 상기 층 A의 적어도 일방의 면에 층 B를

갖고, 상기 층 B가, 첨가제를 포함하며, 상기 층 B가, 온도 변화, 압력 변화 및 변형 속도 변화로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 변화에 있어서의 탄성률 변화의 변곡점을 갖는다.

- [0067] 본 개시에 관한 폴리머 필름의 제3 또는 제4 실시형태는, 층 A와, 상기 층 A의 적어도 일방의 면에 층 B를 갖고, 상기 층 B가, 상기 유전 탄젠트가 0.01 이하인 폴리머 또는 상기 폴리머 A와 25℃에 있어서 상용하며, 또한, 가열에 의하여 상기 유전 탄젠트가 0.01 이하인 폴리머 또는 상기 폴리머 A와 상분리 가능한 첨가제를 포함한다.
- [0068] 본 개시에 관한 폴리머 필름의 제5 또는 제6 실시형태는, 층 A와, 상기 층 A의 적어도 일방의 면에 층 B를 갖고, 상기 층 B가, 상기 유전 탄젠트가 0.01 이하인 폴리머 또는 상기 폴리머 A와 25℃에 있어서 상분리하며, 또한, 가열에 의하여 상기 유전 탄젠트가 0.01 이하인 폴리머 또는 상기 폴리머 A와 상용 가능한 첨가제를 포함한다.
- [0069] 또, 층 B는, 표면층(최외층)인 것이 바람직하다.
- [0070] -온도 변화 또는 변형 속도 변화에 있어서의 탄성률 변화의 변곡점, 및, 가압하에서 탄성률의 저하-
- [0071] 본 개시에 관한 폴리머 필름의 제1 또는 제2 실시형태에 있어서의 상기 층 B는, 온도 변화 혹은 변형 속도 변화에 있어서의 탄성률 변화에 변곡점을 갖거나, 또는, 가압하에서 탄성률이 저하되며, 배선 왜곡 억제성의 관점에서, 온도 변화에 있어서의 탄성률 변화에 변곡점을 갖거나, 또는, 가압하에서 탄성률이 저하되는 것이 바람직하고, 온도 변화에 있어서의 탄성률 변화에 변곡점을 갖는 것이 보다 바람직하다.
- [0072] 본 개시에 관한 폴리머 필름의 제3~제6 실시형태에 있어서의 상기 층 B는, 배선 왜곡 억제성의 관점에서, 온도 변화 혹은 변형 속도 변화에 있어서의 탄성률 변화에 변곡점을 갖거나, 또는, 가압하에서 탄성률이 저하되는 것이 바람직하고, 온도 변화에 있어서의 탄성률 변화에 변곡점을 갖거나, 또는, 가압하에서 탄성률이 저하되는 것이 보다 바람직하며, 온도 변화에 있어서의 탄성률 변화에 변곡점을 갖는 것이 특히 바람직하다.
- [0073] 또, 본 개시에 관한 폴리머 필름은, 온도 변화에 있어서의 탄성률 변화에 변곡점을 갖는 경우, 25℃에 있어서의 상기 층 B의 탄성률이, 상기 변곡점보다 높은 온도에서의 상기 층 B의 탄성률보다 높은 것이 바람직하다.
- [0074] 본 개시에 관한 폴리머 필름은, 변형 속도 변화에 있어서의 탄성률 변화에 변곡점을 갖는 경우, 변형시키지 않은 경우인 상기 층 B의 탄성률이, 상기 변곡점보다 높은 변형 속도에서의 상기 층 B의 탄성률보다 높은 것이 바람직하다.
- [0075] 본 개시에 관한 폴리머 필름은, 가압하에서 탄성률이 저하되는 경우, 가압하지 않은 경우인 상기 층 B의 탄성률이, 상기 변곡점보다 높은 압력에서의 상기 층 B의 탄성률보다 높은 것이 바람직하다.
- [0076] 상기 온도 변화의 범위로서는, 특별히 제한은 없지만, 폴리머 필름의 취급성, 및, 배선 왜곡 억제성의 관점에서, 50℃~400℃의 범위인 것이 바람직하고, 100℃~350℃의 범위인 것이 보다 바람직하며, 130℃~320℃의 범위인 것이 특히 바람직하다.
- [0077] 상기 가압하의 가압 범위로서는, 특별히 제한은 없지만, 폴리머 필름의 취급성, 및, 배선 왜곡 억제성의 관점에서, 0.5MPa~20MPa의 범위인 것이 바람직하고, 1MPa~10MPa의 범위인 것이 보다 바람직하며, 2MPa~8MPa의 범위인 것이 특히 바람직하다.
- [0078] 또, 상기 가압하의 온도는, 예를 들면, 상온인 25℃일 필요는 없고, 0℃~400℃인 것이 바람직하며, 50℃~400℃인 것이 바람직하고, 100℃~350℃인 것이 더 바람직하며, 130℃~320℃인 것이 특히 바람직하다.
- [0079] 상기 변형 속도 변화의 범위로서는, 특별히 제한은 없지만, 폴리머 필름의 취급성, 및, 배선 왜곡 억제성의 관점에서, 0.01m/초~15,000mm/초의 범위인 것이 바람직하고, 0.1m/초~2,000mm/초의 범위인 것이 보다 바람직하며, 1m/초~500mm/초의 범위인 것이 특히 바람직하다.
- [0080] 또, 변형 속도 변화가 발생할 때의 온도는, 예를 들면, 상온인 25℃일 필요는 없고, 0℃~400℃인 것이 바람직하며, 50℃~400℃인 것이 바람직하고, 100℃~350℃인 것이 더 바람직하며, 130℃~320℃인 것이 특히 바람직하다.
- [0081] 온도 변화 또는 변형 속도 변화에 있어서의 탄성률의 측정 방법은, 동적 점탄성 측정 장치(DMA)를 이용하고, 온도 의존성은 저장 탄성률의 온도 의존성을 평가함으로써, 또, 변형 속도 의존성은 저장 탄성률의 주파수 의존성을 평가함으로써 구할 수 있다.
- [0082] 가압하에서의 탄성률은, 미소 경도계를 이용하여 가압 압력을 변화시켜 왜곡-응력 커브를 측정하고, 각 압력에

있어서의 커브의 기울기로부터 산출할 수 있다.

- [0083] -첨가제-
- [0084] 본 개시에 관한 폴리머 필름의 제1 또는 제2 실시형태에 있어서의 상기 층 B는, 첨가제를 포함한다.
- [0085] 본 개시에 관한 폴리머 필름의 제3 또는 제4 실시형태에 있어서의 상기 층 B는, 상기 유전 탄젠트가 0.01 이하인 폴리머 또는 상기 폴리머 A와 25℃에 있어서 상용하고, 또한, 가열에 의하여 상기 유전 탄젠트가 0.01 이하인 폴리머 또는 상기 폴리머 A와 상분리 가능한 첨가제를 포함한다.
- [0086] 본 개시에 관한 폴리머 필름의 제5 또는 제6 실시형태에 있어서의 상기 층 B는, 상기 유전 탄젠트가 0.01 이하인 폴리머 또는 상기 폴리머 A와 25℃에 있어서 상분리하고, 또한, 가열에 의하여 상기 유전 탄젠트가 0.01 이하인 폴리머 또는 상기 폴리머 A와 상용 가능한 첨가제를 포함한다.
- [0087] 본 개시에 관한 폴리머 필름의 제1 또는 제2 실시형태에 있어서의 상기 첨가제는, 상기 유전 탄젠트가 0.01 이하인 폴리머 또는 상기 폴리머 A와 25℃에 있어서 상용하고, 또한, 가열에 의하여 상기 유전 탄젠트가 0.01 이하인 폴리머 또는 상기 폴리머 A와 상분리 가능한 첨가제, 또는, 상기 유전 탄젠트가 0.01 이하인 폴리머 또는 상기 폴리머 A와 25℃에 있어서 상분리하며, 또한, 가열에 의하여 상기 유전 탄젠트가 0.01 이하인 폴리머 또는 상기 폴리머 A와 상용 가능한 첨가제인 것이 바람직하고, 상기 유전 탄젠트가 0.01 이하인 폴리머 또는 상기 폴리머 A와 25℃에 있어서 상용하며, 또한, 가열에 의하여 상기 유전 탄젠트가 0.01 이하인 폴리머 또는 상기 폴리머 A와 상분리 가능한 첨가제인 것이 보다 바람직하다.
- [0088] 본 개시에 관한 폴리머 필름의 제3 또는 제4 실시형태에 있어서의 상기 층 B는, 상기 유전 탄젠트가 0.01 이하인 폴리머 또는 상기 폴리머 A와 25℃에 있어서 상분리하고, 또한, 가열에 의하여 상기 유전 탄젠트가 0.01 이하인 폴리머 또는 상기 폴리머 A와 상용 가능한 첨가제를 포함하지 않는 것이 바람직하다.
- [0089] 본 개시에 관한 폴리머 필름의 제5 또는 제6 실시형태에 있어서의 상기 층 B는, 상기 유전 탄젠트가 0.01 이하인 폴리머 또는 상기 폴리머 A와 25℃에 있어서 상용하고, 또한, 가열에 의하여 상기 유전 탄젠트가 0.01 이하인 폴리머 또는 상기 폴리머 A와 상분리 가능한 첨가제를 포함하지 않는 것이 바람직하다.
- [0090] 본 개시에 관한 폴리머 필름에 있어서의 상기 첨가제로서는, 상기 층 B가 온도 변화, 압력 변화 및 변형 속도 변화로 이루어지는 균으로부터 선택된 적어도 1종의 변화에 있어서의 탄성률의 변곡점을 갖도록 하는 첨가제이면, 특별히 제한은 없지만, 배선 왜곡 억제성의 관점에서, 첨가제의 용점이, 100℃~400℃인 것이 바람직하고, 130℃~320℃인 것이 보다 바람직하다.
- [0091] 취급성, 및, 160℃ 전후에서의 첩부성의 관점에서는, 상기 첨가제의 용점은, 130℃~180℃인 것이 특히 바람직하다.
- [0092] 또, 취급성, 및, 300℃ 전후에서의 첩부성의 관점에서는, 상기 첨가제의 용점은, 270℃~320℃인 것이 특히 바람직하다.
- [0093] 또한, 상기 첨가제가 폴리머인 경우, 상기 용점은, 연화점을 의미한다.
- [0094] 본 개시에 관한 폴리머 필름에 있어서의 상기 첨가제로서는, 폴리머가 바람직하고, 열가소성 수지가 보다 바람직하다.
- [0095] 상기 폴리머로서는, 액정 폴리머, 불소계 폴리머, 환상 지방족 탄화 수소기와 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 기를 갖는 화합물의 중합물, 폴리에테르에터케톤, 폴리올레핀, 폴리아마이드, 폴리에스터, 폴리페닐렌설파이드, 폴리에테르케톤, 폴리카보네이트, 폴리에테르실론, 폴리페닐렌에터 및 그 변성물, 폴리에테리미드 등을 들 수 있다.
- [0096] 그중에서도, 배선 왜곡 억제성의 관점에서, 실온~후술하는 적층 공정에 있어서의 첩합 온도의 사이에 유리 전이 온도(Tg), 또는, 상전이 온도(예를 들면, 용점(Tm))를 갖는 폴리머가 바람직하고, 폴리에스터가 보다 바람직하다.
- [0097] 또, 본 개시에 관한 폴리머 필름에 있어서의 상기 첨가제로서는, 인산 에스터 화합물, 프탈산 에스터 화합물, 트라이멜리트산 에스터 화합물, 피로멜리트산 화합물, 다가 알코올에스터 화합물, 글리콜레이트 화합물, 시트르산 에스터 화합물, 지방산 에스터 화합물, 카복실산 에스터 화합물, 폴리에스터 화합물 등도 바람직하게 들 수 있다.
- [0098] 상기 유전 탄젠트가 0.01 이하인 폴리머 또는 상기 폴리머 A와 25℃에 있어서 상용하고, 또한, 가열에 의하여

상기 유전 탄젠트가 0.01 이하인 폴리머 또는 상기 폴리머 A와 상분리 가능한 첨가제로서는, 열가소성 수지를 들 수 있다. 그중에서도, 폴리에스터가 바람직하고, 용점이 100℃~400℃인 폴리에스터가 보다 바람직하며, 용점이 130℃~320℃인 폴리에스터가 특히 바람직하다.

- [0099] 상기 유전 탄젠트가 0.01 이하인 폴리머 또는 상기 폴리머 A와 25℃에 있어서 상분리하고, 또한, 가열에 의하여 상기 유전 탄젠트가 0.01 이하인 폴리머 또는 상기 폴리머 A와 상용 가능한 첨가제로서는, 인산 에스터 화합물, 프탈산 에스터 화합물, 트라이멜리트산 에스터 화합물, 피로멜리트산 화합물, 다가 알코올에스터 화합물, 글리콜레이트 화합물, 시트르산 에스터 화합물, 지방산 에스터 화합물, 카복실산 에스터 화합물, 폴리에스터 등을 바람직하게 들 수 있다.
- [0100] 그중에서도, 배선 왜곡 억제성의 관점에서, 용점이 100℃~400℃인 화합물이 보다 바람직하고, 용점이 130℃~320℃인 화합물이 보다 바람직하다.
- [0101] 또, 배선 왜곡 억제성, 및, 폴리머 필름의 취급성의 관점에서, 프탈산 에스터 화합물, 트라이멜리트산 에스터 화합물, 피로멜리트산 화합물, 또는, 다가 알코올에스터 화합물이 바람직하다.
- [0102] 상기 층 B의 160℃에 있어서의 탄성률은, 배선 왜곡 억제성, 취급성, 및, 160℃ 전후에서의 첩부성의 관점에서, 1GPa 이하인 것이 바람직하고, 0.8GPa 이하인 것이 보다 바람직하며, 0GPa 초과 0.5GPa 이하인 것이 특히 바람직하다.
- [0103] 또, 상기 층 B의 300℃에 있어서의 탄성률은, 배선 왜곡 억제성, 취급성, 및, 300℃ 전후에서의 첩부성의 관점에서, 1GPa 이하인 것이 바람직하고, 0.5GPa인 것이 보다 바람직하며, 0.3GPa 이하인 것이 더 바람직하고, 0GPa 초과 0.2GPa 이하인 것이 특히 바람직하다.
- [0104] 또, 상기 층 B의 160℃에 있어서의 탄성률은, 5MPa로 가압함으로써 저하되는 것이 바람직하다.
- [0105] 폴리머 필름을 가압, 바람직하게는 5MPa로 가압하는 경우, 상기 첨가제는, 상기 유전 탄젠트가 0.01 이하인 폴리머 또는 상기 폴리머 A와 상용하고 있고, 또한, 5MPa로 가압함으로써 상기 유전 탄젠트가 0.01 이하인 폴리머 또는 상기 폴리머 A와 상분리하는 첨가제인 것이 바람직하다.
- [0106] 또, 폴리머 필름을 가압, 바람직하게는 5MPa로 가압하는 경우, 상기 첨가제는, 상기 유전 탄젠트가 0.01 이하인 폴리머 또는 상기 폴리머 A와 상분리하고 있고, 또한, 5MPa로 가압함으로써 상기 유전 탄젠트가 0.01 이하인 폴리머 또는 상기 폴리머 A와 상용하는 첨가제인 것도 바람직하다.
- [0107] 상기 첨가제는, 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0108] 상기 층 B에 있어서의 상기 첨가제의 함유량은, 배선 왜곡 억제성, 및, 폴리머 필름의 취급성 및 보존성의 관점에서, 상기 층 B의 전체 질량에 대하여, 5질량%~90질량%인 것이 바람직하고, 10질량%~80질량%인 것이 보다 바람직하며, 20질량%~70질량%인 것이 더 바람직하고, 30질량%~70질량%인 것이 특히 바람직하다.
- [0109] <유전 탄젠트가 0.01 이하인 폴리머 및 폴리머 A>
- [0110] 상기 층 B는, 상기 층 A와의 밀착성 향상의 관점에서, 유전 탄젠트가 0.01 이하인 폴리머를 포함하는 것이 바람직하고, 상기 층 A와 동종의 유전 탄젠트가 0.01 이하인 폴리머를 포함하는 것이 보다 바람직하며, 상기 층 A와 동일한 유전 탄젠트가 0.01 이하인 폴리머를 포함하는 것이 특히 바람직하다. 또한, 본 개시에 있어서의 동종의 폴리머란, 폴리에스터 수지, 불소계 폴리머 등, 수지의 종류가 동종인 것을 말하는 것으로 한다.
- [0111] 상기 층 B는, 상기 층 A와의 밀착성 향상의 관점에서, 액정 폴리머, 불소계 폴리머, 환상 지방족 탄화 수소기와 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 기를 갖는 화합물의 중합물, 폴리페닐렌에터 및 방향족 폴리테트라에틸렌으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 폴리머 A를 포함하는 것이 바람직하고, 상기 층 A와 동종의 폴리머 A를 포함하는 것이 보다 바람직하며, 상기 층 A와 동일한 폴리머 A를 포함하는 것이 특히 바람직하다.
- [0112] 유전 탄젠트가 0.01 이하인 폴리머 또는 상기 폴리머 A의 유전 탄젠트는, 폴리머 필름의 유전 탄젠트, 및, 금속 박 또는 금속 배선과의 밀착성의 관점에서, 0.005 이하인 것이 바람직하고, 0.004 이하인 것이 보다 바람직하며, 0 초과 0.003 이하인 것이 특히 바람직하다.
- [0113] 본 개시에 있어서의 유전 탄젠트의 측정 방법은, 이하의 방법에 의하여 측정하는 것으로 한다.
- [0114] 유전율 측정은 주파수 10GHz에서 공진 섭동법(攝動法)에 의하여 실시한다. 네트워크 애널리라이저(Agilent Technology사제 "E8363B")에 10GHz의 공동 공진기((주)간토 덴시 오오 가이하쓰세 CP531)를 접속하고, 공동 공

진기에 폴리머 필름, 각층 또는 폴리머의 샘플(폭: 2mm×길이: 80mm)을 삽입하여, 온도 25℃, 습도 60%RH 환경하, 96시간의 삽입 전후의 공진 주파수의 변화로부터 폴리머 필름, 각층 또는 폴리머의 유전율 및 유전 탄젠트를 측정한다.

- [0115] 폴리머 필름의 각층을 측정하는 경우는, 면도기 등으로 불필요한 층을 절삭하여, 목적의 층만의 평가용 샘플을 제작해도 된다. 또, 층의 두께가 얇은 등의 이유로, 단막의 취출이 곤란한 경우에는, 면도기 등으로 측정하는 층을 절삭하여, 얻어진 분말상의 시료를 이용해도 된다. 본 개시에 있어서의 폴리머의 유전 탄젠트의 측정은, 각층을 구성하는 폴리머의 화학 구조를 특정하거나 또는 단리하고, 측정하는 폴리머를 분말로 한 샘플을 이용하여, 상기의 유전 탄젠트의 측정 방법에 따라 행하는 것으로 한다.
- [0116] 유전 탄젠트가 0.01 이하인 폴리머 또는 상기 폴리머 A의 중량 평균 분자량 Mw는, 1,000 이상인 것이 바람직하고, 2,000 이상인 것이 보다 바람직하며, 5,000 이상인 것이 특히 바람직하다. 또, 유전 탄젠트가 0.01 이하인 폴리머 또는 상기 폴리머 A의 중량 평균 분자량 Mw는, 1,000,000 이하인 것이 바람직하고, 300,000 이하인 것이 보다 바람직하며, 100,000 미만인 것이 특히 바람직하다.
- [0117] 유전 탄젠트가 0.01 이하인 폴리머 또는 상기 폴리머 A의 용점 Tm 또는 5질량% 감량 온도 Td는, 폴리머 필름의 유전 탄젠트, 금속박 또는 금속 배선과의 밀착성, 및, 내열성의 관점에서, 200℃ 이상인 것이 바람직하고, 250℃ 이상인 것이 보다 바람직하며, 280℃ 이상인 것이 더 바람직하고, 300℃ 이상 420℃ 이하인 것이 특히 바람직하다.
- [0118] 본 개시에 있어서의 용점 Tm은, 시차 주사 열량 분석(DSC) 장치를 이용하여 측정하는 것으로 한다. 즉, DSC의 측정 펜에 샘플을 5mg 넣고, 이것을 질소 기류 중에서 10℃/분으로 30℃부터 승온시켰을 때에 나타난 흡열 피크의 피크 온도를 필름의 Tm으로 한다.
- [0119] 또, 본 개시에 있어서의 5질량% 감량 온도 Td는, 열중량 분석(TGA) 장치를 이용하여 측정하는 것으로 한다. 즉, 측정 펜에 넣은 샘플의 중량을 초깃값으로 하고, 승온에 의하여 상기 초깃값에 대하여 중량이 5질량% 저하했을 때의 온도를 5질량% 감량 온도 Td로 한다.
- [0120] 유전 탄젠트가 0.01 이하인 폴리머 또는 상기 폴리머 A의 유리 전이 온도 Tg는, 폴리머 필름의 유전 탄젠트, 금속박 또는 금속 배선과의 밀착성, 및, 내열성의 관점에서, 150℃ 이상인 것이 바람직하고, 200℃ 이상인 것이 보다 바람직하며, 200℃ 이상 280℃ 미만인 것이 특히 바람직하다.
- [0121] 본 개시에 있어서의 유리 전이 온도 Tg는, 시차 주사 열량 분석(DSC) 장치를 이용하여 측정하는 것으로 한다.
- [0122] 본 개시에 있어서, 유전 탄젠트가 0.01 이하인 폴리머의 종류는 특별히 한정되지 않고, 공지의 폴리머를 이용할 수 있다.
- [0123] 유전 탄젠트가 0.01 이하인 폴리머로서는, 액정 폴리머, 불소계 폴리머, 환상 지방족 탄화 수소기와 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 기를 갖는 화합물의 중합물, 방향족 폴리에터케톤, 폴리올레핀, 폴리아마이드, 폴리에스터, 폴리페닐렌설파이드, 폴리에터케톤, 폴리카보네이트, 폴리에터설폰, 폴리페닐렌에터 및 그 변성물, 폴리에터이미드 등의 열가소성 수지; 글리시딜메타크릴레이트와 폴리에틸렌의 공중합체 등의 엘라스토퍼; 페놀 수지, 에폭시 수지, 폴리이미드 수지, 사이아네이트 수지 등의 열경화성 수지를 들 수 있다.
- [0124] 이들 중에서도, 폴리머 필름의 유전 탄젠트, 금속박 또는 금속 배선과의 밀착성, 및, 내열성의 관점에서, 액정 폴리머, 불소계 폴리머, 환상 지방족 탄화 수소기와 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 기를 갖는 화합물의 중합물, 및, 방향족 폴리에터케톤으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 폴리머인 것이 바람직하고, 액정 폴리머 및 불소계 폴리머로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 폴리머인 것이 보다 바람직하며, 폴리머 필름의 유전 탄젠트의 관점에서는, 액정 폴리머인 것이 특히 바람직하고, 내열성, 및, 역학적 강도의 관점에서는, 불소계 폴리머가 특히 바람직하다.
- [0125] 또, 상기 폴리머 A로서는, 폴리머 필름의 유전 탄젠트, 금속박 또는 금속 배선과의 밀착성, 및, 내열성의 관점에서, 액정 폴리머 및 불소계 폴리머로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 폴리머인 것이 바람직하고, 폴리머 필름의 유전 탄젠트의 관점에서는, 액정 폴리머인 것이 보다 바람직하며, 내열성, 및, 역학적 강도의 관점에서는, 불소계 폴리머가 보다 바람직하다.
- [0126] -액정 폴리머-
- [0127] 유전 탄젠트가 0.01 이하인 폴리머 또는 상기 폴리머 A는, 폴리머 필름의 유전 탄젠트의 관점에서, 액정 폴리머

인 것이 바람직하다.

- [0128] 본 개시에 있어서, 유전 탄젠트가 0.01 이하인 폴리머 또는 상기 폴리머 A로서 이용하는 액정 폴리머는, 유전 탄젠트가 0.01 이하이면, 액정 폴리머의 종류는 특별히 한정되지 않으며, 공지의 액정 폴리머를 이용할 수 있다.
- [0129] 또, 액정 폴리머는, 용융 상태에서 액정성을 나타내는 서모트로픽 액정 폴리머여도 되고, 용액 상태에서 액정성을 나타내는 리오토로픽 액정 폴리머여도 된다. 또, 서모트로픽 액정의 경우는, 450℃ 이하의 온도에서 용융하는 것인 것이 바람직하다.
- [0130] 액정 폴리머로서는, 예를 들면, 액정 폴리에스터, 액정 폴리에스터에 아마이드 결합이 도입된 액정 폴리에스터 아마이드, 액정 폴리에스터에 에터 결합이 도입된 액정 폴리에스터에터, 액정 폴리에스터에 카보네이트 결합이 도입된 액정 폴리에스터카보네이트 등을 들 수 있다.
- [0131] 또, 액정 폴리머는, 액정성, 및, 섹션장 계수의 관점에서, 방향환을 갖는 폴리머인 것이 바람직하고, 방향족 폴리에스터 또는 방향족 폴리에스터아마이드인 것이 보다 바람직하며, 방향족 폴리에스터아마이드인 것이 특히 바람직하다.
- [0132] 또한, 액정 폴리머는, 방향족 폴리에스터 또는 방향족 폴리에스터아마이드에, 이미드 결합, 카보다이이미드 결합이나 아이소시아아누레이트 결합 등의 아이소시아아네이트 유래의 결합 등이 더 도입된 폴리머여도 된다.
- [0133] 또, 액정 폴리머는, 원료 모노머로서 방향족 화합물만을 이용하여 이루어지는 전체 방향족 액정 폴리머인 것이 바람직하다.
- [0134] 액정 폴리머의 예로서는, 예를 들면, 이하의 액정 폴리머를 들 수 있다.
- [0135] 1) (i) 방향족 하이드록시카복실산과, (ii) 방향족 다이카복실산과, (iii) 방향족 다이올, 방향족 하이드록시아민 및 방향족 디아민으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물을 중축합시켜 이루어지는 것.
- [0136] 2) 복수 종의 방향족 하이드록시카복실산을 중축합시켜 이루어지는 것.
- [0137] 3) (i) 방향족 다이카복실산과, (ii) 방향족 다이올, 방향족 하이드록시아민 및 방향족 디아민으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물을 중축합시켜 이루어지는 것.
- [0138] 4) (i) 폴리에틸렌테레프탈레이트 등의 폴리에스터와, (ii) 방향족 하이드록시카복실산을 중축합시켜 이루어지는 것.
- [0139] 여기에서, 방향족 하이드록시카복실산, 방향족 다이카복실산, 방향족 다이올, 방향족 하이드록시아민 및 방향족 디아민은 각각 독립적으로, 중축합 가능한 유도체로 치환해도 된다.
- [0140] 예를 들면, 카복시기를 알콕시카보닐기로 또는 아릴옥시카보닐기로 변환함으로써, 방향족 하이드록시카복실산 및 방향족 다이카복실산을, 방향족 하이드록시카복실산 에스터 및 방향족 다이카복실산 에스터로 치환할 수 있다.
- [0141] 카복시기를 할로폼일기로 변환함으로써, 방향족 하이드록시카복실산 및 방향족 다이카복실산을, 방향족 하이드록시카복실산 할로젠화물 및 방향족 다이카복실산 할로젠화물로 치환할 수 있다.
- [0142] 카복시기를 아실옥시카보닐기로 변환함으로써, 방향족 하이드록시카복실산 및 방향족 다이카복실산을, 방향족 하이드록시카복실산 무수물 및 방향족 다이카복실산 무수물로 치환할 수 있다.
- [0143] 방향족 하이드록시카복실산, 방향족 다이올 및 방향족 하이드록시아민과 같은 하이드록시기를 갖는 화합물의 중합 가능한 유도체의 예로서는, 하이드록시기를 아실화하여 아실옥시기로 변환하여 이루어지는 것(아실화물)을 들 수 있다.
- [0144] 예를 들면, 하이드록시기를 아실화하여 아실옥시기로 변환함으로써, 방향족 하이드록시카복실산, 방향족 다이올, 및 방향족 하이드록시아민을 각각, 아실화물로 치환할 수 있다.
- [0145] 방향족 하이드록시아민 및 방향족 디아민과 같은 아미노기를 갖는 화합물의 중합 가능한 유도체의 예로서는, 아미노기를 아실화하여 아실아미노기로 변환하여 이루어지는 것(아실화물)을 들 수 있다.
- [0146] 예를 들면, 아미노기를 아실화하여 아실아미노기로 변환함으로써, 방향족 하이드록시아민 및 방향족 디아민을 각각, 아실화물로 치환할 수 있다.

- [0147] 액정 폴리머는, 액정성, 폴리머 필름의 유전 탄젠트, 및, 금속박 또는 금속 배선과의 밀착성의 관점에서, 하기 식 (1)~식 (3) 중 어느 하나로 나타나는 구성 단위(이하, 식 (1)로 나타나는 구성 단위 등을, 구성 단위 (1) 등 이라고 하는 경우가 있다.)를 갖는 것이 바람직하고, 하기 식 (1)로 나타나는 구성 단위를 갖는 것이 보다 바람직하며, 하기 식 (1)로 나타나는 구성 단위와, 하기 식 (2)로 나타나는 구성 단위와, 하기 식 (3)으로 나타나는 구성 단위를 갖는 것이 특히 바람직하다.
- [0148] 식 (1) $-O-Ar^1-CO-$
- [0149] 식 (2) $-CO-Ar^2-CO-$
- [0150] 식 (3) $-X-Ar^3-Y-$
- [0151] 식 (1)~식 (3) 중, Ar^1 은, 페닐렌기, 나프틸렌기 또는 바이페닐릴렌기를 나타내고, Ar^2 및 Ar^3 은 각각 독립적으로, 페닐렌기, 나프틸렌기, 바이페닐릴렌기 또는 하기 식 (4)로 나타나는 기를 나타내며, X 및 Y는 각각 독립적으로, 산소 원자 또는 이미노기를 나타내고, Ar^1 ~ Ar^3 에 있어서의 수소 원자는, 각각 독립적으로, 할로젠 원자, 알킬기 또는 아릴기로 치환되어 있어도 된다.
- [0152] 식 (4) $-Ar^4-Z-Ar^5-$
- [0153] 식 (4) 중, Ar^4 및 Ar^5 는 각각 독립적으로, 페닐렌기 또는 나프틸렌기를 나타내고, Z는, 산소 원자, 황 원자, 카보닐기, 설폰일기 또는 알킬렌기를 나타낸다.
- [0154] 상기 할로젠 원자로서는, 불소 원자, 염소 원자, 브로민 원자 및 아이오딘 원자를 들 수 있다.
- [0155] 상기 알킬기의 예로서는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 아이소프로필기, n-뷰틸기, 아이소뷰틸기, s-뷰틸기, t-뷰틸기, n-헥실기, 2-에틸헥실기, n-옥틸기 및 n-데실기를 들 수 있으며, 그 탄소수는, 바람직하게는 1~10이다.
- [0156] 상기 아릴기의 예로서는, 페닐기, o-톨릴기, m-톨릴기, p-톨릴기, 1-나프틸기 및 2-나프틸기를 들 수 있으며, 그 탄소수는, 바람직하게는 6~20이다.
- [0157] 상기 수소 원자가 이들 기로 치환되어 있는 경우, 그 수는, Ar^1 , Ar^2 또는 Ar^3 으로 나타나는 상기 기당 각각 독립적으로, 바람직하게는 2개 이하이며, 보다 바람직하게는 1개이다.
- [0158] 상기 알킬렌기의 예로서는, 메틸렌기, 1,1-에테인다이일기, 1-메틸-1,1-에테인다이일기, 1,1-뷰테인다이일기 및 2-에틸-1,1-헥세인다이일기를 들 수 있으며, 그 탄소수는, 바람직하게는 1~10이다.
- [0159] 구성 단위 (1)은, 소정의 방향족 다이카복실산에서 유래하는 구성 단위이다.
- [0160] 구성 단위 (1)로서는, Ar^1 이 p-페닐렌기인 것(p-하이드록시벤조산에서 유래하는 구성 단위), 및 Ar^1 이 2,6-나프틸렌기인 것(6-하이드록시-2-나프토산에서 유래하는 구성 단위), 또는, 4,4'-바이페닐릴렌기인 것(4'-하이드록시-4-바이페닐카복실산에서 유래하는 구성 단위)이 바람직하다.
- [0161] 구성 단위 (2)는, 소정의 방향족 다이카복실산에서 유래하는 구성 단위이다.
- [0162] 구성 단위 (2)로서는, Ar^2 가 p-페닐렌기인 것(테레프탈산에서 유래하는 구성 단위), Ar^2 가 m-페닐렌기인 것(아이소프탈산에서 유래하는 구성 단위), Ar^2 가 2,6-나프틸렌기인 것(2,6-나프탈렌다이카복실산에서 유래하는 구성 단위), 또는, Ar^2 가 다이페닐에터-4,4'-다이일기인 것(다이페닐에터-4,4'-다이카복실산에서 유래하는 구성 단위)이 바람직하다.
- [0163] 구성 단위 (3)은, 소정의 방향족 다이올, 방향족 하이드록시아민 또는 방향족 다이아민에서 유래하는 구성 단위이다.
- [0164] 구성 단위 (3)으로서, Ar^3 이 p-페닐렌기인 것(하이드로퀴논, p-아미노페놀 또는 p-페닐렌다이아민에서 유래하는 구성 단위), Ar^3 이 m-페닐렌기인 것(아이소프탈산에서 유래하는 구성 단위), 또는, Ar^3 이 4,4'-바이페닐릴렌기인 것(4,4'-다이하이드록시바이페닐, 4-아미노-4'-하이드록시바이페닐 또는 4,4'-다이아미노바이페닐에서 유

래하는 구성 단위)이 바람직하다.

- [0165] 구성 단위 (1)의 함유량은, 전체 구성 단위의 합계량(액정 폴리머를 구성하는 각 구성 단위의 질량을 그 각 구성 단위의 식량(式量)으로 나눔으로써, 각 구성 단위의 물질량 상당량(몰)을 구하고, 그들을 합계한 값)에 대하여, 바람직하게는 30몰% 이상, 보다 바람직하게는 30몰%~80몰%, 더 바람직하게는 30몰%~60몰%, 특히 바람직하게는 30몰%~40몰%이다.
- [0166] 구성 단위 (2)의 함유량은, 전체 구성 단위의 합계량에 대하여, 바람직하게는 35몰% 이하, 보다 바람직하게는 10몰%~35몰%, 더 바람직하게는 20몰%~35몰%, 특히 바람직하게는 30몰%~35몰%이다.
- [0167] 구성 단위 (3)의 함유량은, 전체 구성 단위의 합계량에 대하여, 바람직하게는 35몰% 이하, 보다 바람직하게는 10몰%~35몰%, 더 바람직하게는 20몰%~35몰%, 특히 바람직하게는 30몰%~35몰%이다.
- [0168] 구성 단위 (1)의 함유량이 많을수록, 내열성, 강도 및 강성이 향상되기 쉽지만, 너무 많으면, 용매에 대한 용해성이 낮아지기 쉽다.
- [0169] 구성 단위 (2)의 함유량과 구성 단위 (3)의 함유량의 비율은, [구성 단위 (2)의 함유량]/[구성 단위 (3)의 함유량](몰/몰)으로 나타내고, 바람직하게는 0.9/1~1/0.9, 보다 바람직하게는 0.95/1~1/0.95, 더 바람직하게는 0.98/1~1/0.98이다.
- [0170] 또한, 액정 폴리머는, 구성 단위 (1)~(3)을 각각 독립적으로, 2종 이상 가져도 된다. 또, 액정 폴리머는, 구성 단위 (1)~(3) 이외의 구성 단위를 가져도 되지만, 그 함유량은, 전체 구성 단위의 합계량에 대하여, 바람직하게는 10몰% 이하, 보다 바람직하게는 5몰% 이하이다.
- [0171] 액정 폴리머는, 용매에 대한 용해성의 관점에서, 구성 단위 (3)으로서, X 및 Y 중 적어도 일방이 이미노기인 구성 단위 (3)을 갖는 것, 즉, 구성 단위 (3)으로서, 방향족 하이드록실아민에서 유래하는 구성 단위 및 방향족 다이아민에서 유래하는 구성 단위 중 적어도 일방을 갖는 것이 바람직하고, X 및 Y 중 적어도 일방이 이미노기인 구성 단위 (3)만을 갖는 것이 보다 바람직하다.
- [0172] 액정 폴리머는, 그것을 구성하는 구성 단위에 대응하는 원료 모노머를 용융 중합시킴으로써 제조하는 것이 바람직하다. 용융 중합은, 촉매의 존재하에 행해도 되고, 이 촉매의 예로서는, 아세트산 마그네슘, 아세트산 제1 주석, 테트라부틸타이타네이트, 아세트산 납, 아세트산 나트륨, 아세트산 칼륨, 삼산화 안티모니 등의 금속 화합물, 4-(다이메틸아미노)피리딘, 1-메틸이미다졸 등의 함질소 복소환식 화합물 등을 들 수 있으며, 함질소 복소환식 화합물이 바람직하게 이용된다. 또한, 용융 중합은, 필요에 따라, 추가로 고상(固相) 중합시켜도 된다.
- [0173] 액정 폴리머의 유동 개시 온도는, 바람직하게는 250℃ 이상, 보다 바람직하게는 250℃ 이상 350℃ 이하, 더 바람직하게는 260℃ 이상 330℃ 이하이다. 액정 폴리머의 유동 개시 온도가 상기 범위이면, 용해성, 내열성, 강도 및 강성이 우수하고, 또, 용액의 점도가 적절하다.
- [0174] 유동 개시 온도는, 플로 온도 또는 유동 온도라고도 불리며, 모세관 레오미터를 이용하여, 9.8MPa(100kg/cm²)의 하중하, 4℃/분의 속도로 승온시키면서, 액정 폴리머를 용융시켜, 내경 1mm 및 길이 10mm의 노즐로부터 압출할 때에, 4,800Pa·s(48,000포이즈)의 점도를 나타내는 온도이며, 액정 폴리에스터의 분자량의 기준이 되는 것이다(고이테 나오유키 편, "액정 폴리머-합성·성형·응용-", 주식회사 씨엠씨, 1987년 6월 5일, p.95 참조).
- [0175] 또, 액정 폴리머의 중량 평균 분자량은, 1,000,000 이하인 것이 바람직하고, 3,000~300,000인 것이 보다 바람직하며, 5,000~100,000인 것이 더 바람직하고, 5,000~30,000인 것이 특히 바람직하다. 이 액정 폴리머의 중량 평균 분자량이 상기 범위이면, 열처리 후의 필름에 있어서, 두께 방향의 열전도성, 내열성, 강도 및 강성이 우수하다.
- [0176] -불소계 폴리머-
- [0177] 유전 탄젠트가 0.01 이하인 폴리머 또는 상기 폴리머 A는, 내열성, 및, 역학적 강도의 관점에서, 불소계 폴리머인 것이 바람직하다.
- [0178] 본 개시에 있어서, 유전 탄젠트가 0.01 이하인 폴리머 또는 상기 폴리머 A로서 이용하는 불소계 폴리머는, 유전 탄젠트가 0.01 이하이면, 불소계 폴리머의 종류는 특별히 한정되지 않으며, 공지의 불소계 폴리머를 이용할 수 있다.
- [0179] 불소계 폴리머로서는, 예를 들면, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리클로로트라이플루오로에틸렌, 폴리 불화 바이

닐리덴, 폴리 불화 바이닐, 퍼플루오로알콕시 불소 수지, 사불화 에틸렌/육불화 프로필렌 공중합체, 에틸렌/사불화 에틸렌 공중합체, 에틸렌/클로로트라이플루오로에틸렌 공중합체 등을 들 수 있다.

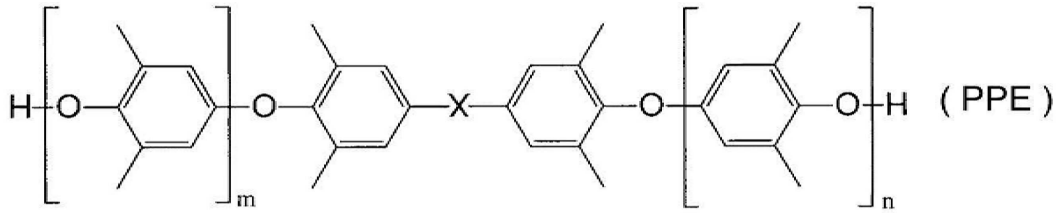
- [0180] 그중에서도, 폴리테트라플루오로에틸렌을 바람직하게 들 수 있다.
- [0181] 또, 불소계 폴리머는, 불소화 α-올레핀 모노머, 즉, 적어도 하나의 불소 원자를 포함하는 α-올레핀 모노머, 및, 필요에 따라, 불소화 α-올레핀 모노머에 대하여 반응성의 비불소화 에틸렌성 불포화 모노머로부터 유도되는 구성 단위를 포함하는 호모폴리머 및 코폴리머를 들 수 있다.
- [0182] 불소화 α-올레핀 모노머로서는, CF₂=CF₂, CHF=CF₂, CH₂=CF₂, CHCl=CHF, CC1F=CF₂, CC1₂=CF₂, CC1F=CC1F, CHF=CC1₂, CH₂=CC1F, CC1₂=CC1F, CF₃CF=CF₂, CF₃CF=CHF, CF₃CH=CF₂, CF₃CH=CH₂, CHF₂CH=CHF, CF₃CF=CF₂, 퍼플루오로(탄소수 2~8의 알킬)바이닐에터(예를 들면, 퍼플루오로메틸바이닐에터, 퍼플루오로프로필바이닐에터, 퍼플루오로옥틸바이닐에터) 등을 들 수 있다. 그중에서도, 테트라플루오로에틸렌(CF₂=CF₂), 클로로트라이플루오로에틸렌(CC1F=CF₂), (퍼플루오로뷰틸)에틸렌, 불화 바이닐리덴(CH₂=CF₂), 및, 헥사플루오로프로필렌(CF₂=CFCF₃)으로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 모노머가 바람직하다.
- [0183] 비불소화 모노에틸렌성 불포화 모노머로서는, 에틸렌, 프로필렌, 뷰텐, 에틸렌성 불포화 방향족 모노머(예를 들면, 스타이렌 및 α-메틸스타이렌) 등을 들 수 있다.
- [0184] 불소화 α-올레핀 모노머는, 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0185] 또, 비불소화 에틸렌성 불포화 모노머는, 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0186] 불소계 폴리머로서는, 폴리클로로트라이플루오로에틸렌(PCTFE), 폴리(클로로트라이플루오로에틸렌-프로필렌), 폴리(에틸렌-테트라플루오로에틸렌)(ETFE), 폴리(에틸렌-클로로트라이플루오로에틸렌)(ECTFE), 폴리(헥사플루오로프로필렌), 폴리(테트라플루오로에틸렌)(PTFE), 폴리(테트라플루오로에틸렌-에틸렌-프로필렌), 폴리(테트라플루오로에틸렌-헥사플루오로프로필렌)(FEP), 폴리(테트라플루오로에틸렌-프로필렌)(FEPM), 폴리(테트라플루오로에틸렌-퍼플루오로프로필렌바이닐에터), 폴리(테트라플루오로에틸렌-퍼플루오로알킬바이닐에터)(PFA)(예를 들면, 폴리(테트라플루오로에틸렌-퍼플루오로프로필바이닐에터)), 폴리바이닐플루오라이드(PVF), 폴리 불화 바이닐리덴(PVDF), 폴리(불화 바이닐리덴-클로로트라이플루오로에틸렌), 퍼플루오로폴리에터, 퍼플루오로설폰산, 퍼플루오로폴리옥세테인 등을 들 수 있다.
- [0187] 불소계 폴리머는, 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0188] 불소계 폴리머는, FEP, PFA, ETFE, 또는, PTFE 중 적어도 하나인 것이 바람직하다. FEP는, 듀폰(DuPont)사로부터 테프론(등록 상표) FEP(TEFLON(등록 상표) FEP)의 상품명, 또는, 다이킨 고교(주)로부터 네오프론 FEP(NEOPFLON FEP)의 상품명으로 입수 가능하고; PFA는, 다이킨 고교(주)로부터 네오프론 PFA(NEOPFLON PFA)의 상품명, 듀폰(DuPont)사로부터 테프론(등록 상표) PFA(TEFLON(등록 상표) PFA)의 상품명, 또는, 솔베이·솔레시스(Solvay Solexis)사로부터 하이프론 PFA(HYFLON PFA)의 상품명으로 입수 가능하다.
- [0189] 불소계 폴리머는, PTFE를 포함하는 것이 바람직하다. PTFE는, PTFE 호모폴리머, 일부가 변성된 PTFE 호모폴리머, 또는, 이들 일방 혹은 양방을 포함하는 조합을 포함할 수 있다. 일부가 변성된 PTFE 호모폴리머는, 폴리머의 전체 질량을 기준으로 하여, 테트라플루오로에틸렌 이외의 코모노머에서 유래하는 구성 단위를 1질량% 미만 포함하는 것이 바람직하다.
- [0190] 불소계 폴리머는, 가교성기를 갖는 가교성 플루오로폴리머여도 된다. 가교성 플루오로 폴리머는, 종래 공지 가교 방법에 의하여 가교시킬 수 있다. 대표적인 가교성 플루오로 폴리머 중 하나는, (메트)아크릴옥시기를 갖는 플루오로 폴리머이다. 예를 들면, 가교성 플루오로 폴리머는 식:
- [0191]
$$H_2C=CR'COO-(CH_2)_n-R-(CH_2)_n-OOCR'=CH_2$$
- [0192] 로 나타낼 수 있고, 식 중, R은, 불소화 α-올레핀 모노머 또는 비불소화 모노에틸렌성 불포화 모노머에서 유래하는 구성 단위를 2 이상 갖는 불소계 올리고머체이며, R'은 H 또는 -CH₃이고, n은 1~4이다. R은, 테트라플루오로에틸렌에서 유래하는 구성 단위를 포함하는 불소계 올리고머체여도 된다.
- [0193] 불소계 폴리머 상의 (메트)아크릴옥시기를 개재하여 라디칼 가교 반응을 개시하기 위하여, (메트)아크릴옥시기를 갖는 플루오로 폴리머를 프리 라디칼원에 노출시킴으로써, 가교 플루오로 폴리머 그물코 구조를 형성할 수

있다. 프리 라디칼원은, 특별히 제한은 없지만, 광라디칼 중합 개시제, 또는, 유기 과산화물을 적합하게 들 수 있다. 적절한 광라디칼 중합 개시제 및 유기 과산화물은 당 기술 분야에 있어서 잘 알려져 있다. 가교성 플루오로 폴리머는 시판되고 있고, 예를 들면, 듀폰사제 바이톤 B를 들 수 있다.

- [0194] -환상 지방족 탄화 수소기와 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 기를 갖는 화합물의 중합물-
- [0195] 유전 탄젠트가 0.01 이하인 폴리머 또는 상기 폴리머 A는, 환상 지방족 탄화 수소기와 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 기를 갖는 화합물의 중합물이어도 된다.
- [0196] 환상 지방족 탄화 수소기와 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 기를 갖는 화합물의 중합물의 예로서는, 예를 들면, 노보넨 또는 다환 노보넨계 모노머와 같은 환상 올레핀으로 이루어지는 모노머로 형성되는 구성 단위를 갖는 열가소성의 수지를 들 수 있고, 열가소성 환상 올레핀계 수지라고도 불린다.
- [0197] 환상 지방족 탄화 수소기와 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 기를 갖는 화합물의 중합물은, 상기 환상 올레핀의 개환 중합체나 2종 이상의 환상 올레핀을 이용한 개환 공중합체의 수소 첨가물이어도 되고, 환상 올레핀과, 쇠상 올레핀 또는 바이닐기와 같은 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 방향족 화합물 등의 부가 중합체여도 된다. 또, 환상 지방족 탄화 수소기와 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 기를 갖는 화합물의 중합물에는, 극성기가 도입되어 있어도 된다.
- [0198] 환상 지방족 탄화 수소기와 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 기를 갖는 화합물의 중합물은, 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0199] 환상 지방족 탄화 수소기의 환 구조로서는, 단환이어도 되고, 2 이상의 환이 축합된 축합환이어도 되며, 가교환이어도 된다.
- [0200] 환상 지방족 탄화 수소기의 환 구조로서는, 사이클로펜테인환, 사이클로헥세인환, 사이클로옥테인환, 아이소포론환, 노보넨인환, 다이사이클로펜테인환 등을 들 수 있다.
- [0201] 환상 지방족 탄화 수소기와 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 기를 갖는 화합물은, 단관능 에틸렌성 불포화 화합물이어도 되고, 다관능 에틸렌성 불포화 화합물이어도 된다.
- [0202] 환상 지방족 탄화 수소기와 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 기를 갖는 화합물에 있어서의 환상 지방족 탄화 수소기의 수는, 1 이상이면 되고, 2 이상 갖고 있어도 된다.
- [0203] 환상 지방족 탄화 수소기와 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 기를 갖는 화합물의 중합물은, 적어도 1종의 환상 지방족 탄화 수소기와 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 기를 갖는 화합물을 중합하여 이루어지는 중합체이면 되고, 2종 이상 환상 지방족 탄화 수소기와 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 기를 갖는 화합물의 중합물이어도 되며, 환상 지방족 탄화 수소를 갖지 않는 다른 에틸렌성 불포화 화합물과의 공중합체여도 된다.
- [0204] 또, 환상 지방족 탄화 수소기와 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 기를 갖는 화합물의 중합물은, 사이클로올레핀 폴리머인 것이 바람직하다.
- [0205] -폴리페닐렌에터-
- [0206] 유전 탄젠트가 0.01 이하인 폴리머 또는 상기 폴리머 A는, 폴리페닐렌에터여도 된다.
- [0207] 폴리페닐렌에터의 중량 평균 분자량(Mw)은, 제막 후에 열경화되는 경우에는, 내열성, 및, 막형성성의 관점에서, 500~5,000인 것이 바람직하고, 500~3,000인 것이 바람직하다. 또, 열경화되지 않는 경우에는, 특별히 한정되지 않지만, 3,000~100,000인 것이 바람직하고, 5,000~50,000인 것이 바람직하다.
- [0208] 폴리페닐렌에터로서는, 분자 말단의 페놀성 수산기의 1분자당의 평균 개수(말단 수산기수)가, 유전 탄젠트, 및, 내열성의 관점에서, 1개~5개인 것이 바람직하고, 1.5개~3개인 것이 보다 바람직하다.
- [0209] 폴리페닐렌에터의 수산기수 또는 페놀성 수산기는, 예를 들면, 폴리페닐렌에터의 제품의 규격값으로부터 알 수 있다. 또, 말단 수산기수 또는 말단 페놀성 수산기수로서는, 예를 들면, 폴리페닐렌에터 1몰 중에 존재하는 모든 폴리페닐렌에터의 1분자당의 수산기 또는 페놀성 수산기의 평균값을 나타낸 수치 등을 들 수 있다.
- [0210] 폴리페닐렌에터는, 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0211] 폴리페닐렌에터로서는, 예를 들면, 2,6-다이메틸페놀과 2관능 페놀 및 3관능 페놀 중 적어도 어느 일방으로 이루어지는 폴리페닐렌에터, 또는, 폴리(2,6-다이메틸-1,4-페닐렌옥사이드) 등의 폴리페닐렌에터를 주성분으로 하

는 것 등을 들 수 있다. 보다 구체적으로는, 예를 들면, 식 (PPE)로 나타나는 구조를 갖는 화합물인 것이 바람직하다.

[0212] [화학식 1]



[0213]

[0214] 식 (PPE) 중, X는, 탄소수 1~3의 알킬렌기 또는 단결합을 나타내고, m은, 0~20의 정수를 나타내며, n은, 0~20의 정수를 나타내고, m과 n의 합계는, 1~30의 정수를 나타낸다.

[0215] 상기 X에 있어서의 상기 알킬렌기로서는, 예를 들면, 다이메틸메틸렌기 등을 들 수 있다.

[0216] -방향족 폴리에테르케톤-

[0217] 유전 탄젠트가 0.01 이하인 폴리머 또는 상기 폴리머 A는, 방향족 폴리에테르케톤이어도 된다.

[0218] 방향족 폴리에테르케톤으로서, 특별히 한정되지 않고, 공지의 방향족 폴리에테르케톤을 이용할 수 있다.

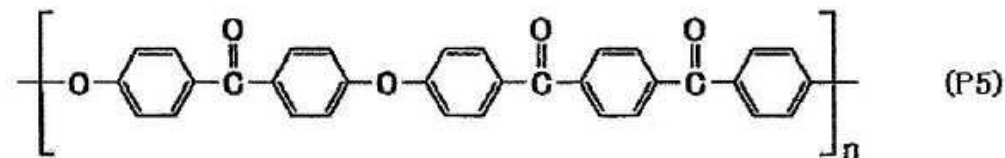
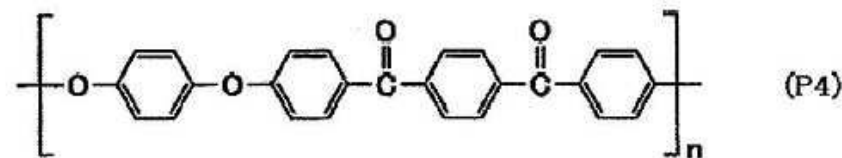
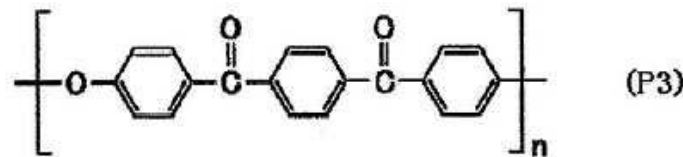
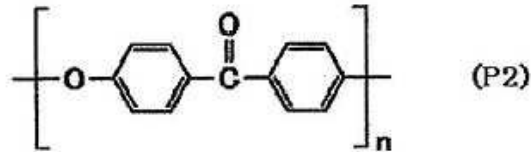
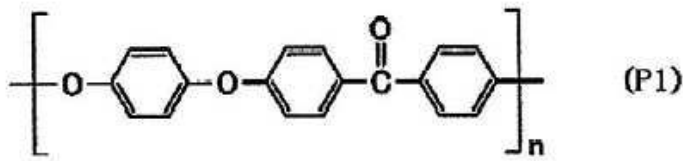
[0219] 방향족 폴리에테르케톤은, 폴리에테르에테르케톤인 것이 바람직하다.

[0220] 폴리에테르에테르케톤은, 방향족 폴리에테르케톤의 1종이며, 에터 결합, 에터 결합, 카보닐 결합(케톤)의 순서로 결합이 배치된 폴리머이다. 각 결합 사이는, 2개의 방향족기에 의하여 연결되어 있는 것이 바람직하다.

[0221] 방향족 폴리에테르케톤은, 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0222] 방향족 폴리에테르케톤으로서, 예를 들면, 하기 식 (P1)로 나타나는 화학 구조를 갖는 폴리에테르에테르케톤(PEEK), 하기 식 (P2)로 나타나는 화학 구조를 갖는 폴리에테르케톤(PEK), 하기 식 (P3)으로 나타나는 화학 구조를 갖는 폴리에테르케톤케톤(PEKK), 하기 식 (P4)로 나타나는 화학 구조를 갖는 폴리에테르에테르케톤케톤(PEEKK), 하기 식 (P5)로 나타나는 화학 구조를 갖는 폴리에테르케톤에테르케톤케톤(PEKEKK)을 들 수 있다.

[0223] [화학식 2]



[0224]

[0225] 식 (P1)~(P5)의 각각의 n은, 기계적 특성의 관점에서, 10 이상이 바람직하고, 20 이상이 보다 바람직하다. 한편, 방향족 폴리에테르케톤을 용이하게 제조할 수 있는 점에서는, n은, 5,000 이하가 바람직하고, 1,000 이하가 보다 바람직하다. 즉, n은, 10~5,000이 바람직하고, 20~1,000이 보다 바람직하다.

[0226] 유전 탄젠트가 0.01 이하인 폴리머는, 특정 유기 용매에 가용성의 폴리머(이하, "가용성 폴리머"라고도 한다.)인 것이 바람직하다.

[0227] 구체적으로는, 본 개시에 있어서의 가용성 폴리머는, 25°C에 있어서, N-메틸피롤리돈, N-에틸피롤리돈, 다이클로로메테인, 다이클로로에테인, 클로로폼, N,N-다이메틸아세트아마이드, γ-부티로락톤, 다이메틸폼아마이드, 에틸렌글라이콜모노부틸에터 및 에틸렌글라이콜모노에틸에터로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 용매 100g에, 0.1g 이상 용해되는 폴리머이다.

[0228] 상기 층 B는, 유전 탄젠트가 0.01 이하인 폴리머 또는 상기 폴리머 A를 1종만 포함하고 있어도 되고, 2종 이상 포함하고 있어도 된다.

[0229] 폴리머 필름에 있어서의 유전 탄젠트가 0.01 이하인 폴리머 또는 상기 폴리머 A의 함유량은, 폴리머 필름의 유전 탄젠트, 및, 금속박 또는 금속 배선과의 밀착성의 관점에서, 상기 층 B의 전체 질량에 대하여, 20질량%~99질량%인 것이 바람직하고, 30질량%~98질량%인 것이 보다 바람직하며, 40질량%~97질량%인 것이 더 바람직하고, 50질량%~95질량%인 것이 특히 바람직하다.

[0230] -필러-

[0231] 층 B는, 금속박 또는 금속 배선과의 밀착성의 관점에서, 필러를 포함하고 있어도 된다.

- [0232] 필러는, 바늘상 필러 또는 돌기를 갖는 필러를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0233] 층 B에 이용되는 필러의 바람직한 양태는, 후술하는 것 이외에는, 후술하는 층 A에 이용되는 필러의 바람직한 양태와 동일하다.
- [0234] 바늘상 필러로서는, 무기 바늘상 필러가 바람직하고, 무기 산화물의 바늘상 필러인 것이 보다 바람직하다.
- [0235] 또, 바늘상 필러의 에스펙트비로서는, 3 이상인 것이 바람직하고, 5 이상인 것이 보다 바람직하며, 5 이상 100 이하인 것이 특히 바람직하다.
- [0236] 돌기를 갖는 필러로서는, 돌기를 갖는 무기 필러가 바람직하고, 돌기를 갖는 무기 산화물 필러가 보다 바람직하다.
- [0237] 또, 돌기를 갖는 필러로서는, 별사탕(star-shaped rock candy, Japanese confection having horned protrusions on the surface of a spherical shape) 형상 필러가 보다 바람직하다. 별사탕 형상 필러로서는, 예를 들면, 일본 공개특허공보 2008-169102호에 기재된 별사탕 형상 실리카졸을 적합하게 들 수 있다.
- [0238] 침상 필러 및 돌기를 갖는 필러의 평균 입경은, 금속박 또는 금속 배선과의 밀착성의 관점에서, 5nm~20 μ m인 것이 바람직하고, 10nm~1 μ m인 것이 보다 바람직하며, 20nm~500nm인 것이 더 바람직하고, 25nm~90nm인 것이 특히 바람직하다.
- [0239] 층 A 및 층 B가 필러를 함유하는 경우, 층 B에 있어서의 필러의 함유량은, 열팽창 계수, 및, 금속박 또는 금속 배선과의 밀착성의 관점에서, 층 A에 있어서의 필러의 함유량보다 적은 것이 바람직하다.
- [0240] 층 B가 필러를 포함하는 경우, 층 B에 있어서의 필러의 함유량은, 열팽창 계수, 및, 금속박 또는 금속 배선과의 밀착성의 관점에서, 층 B의 전체 질량에 대하여, 1질량%~70질량%인 것이 바람직하고, 5질량%~60질량%인 것이 보다 바람직하며, 10질량%~55질량%인 것이 특히 바람직하다.
- [0241] -경화성 화합물-
- [0242] 층 B는, 경화성 화합물을 포함하는 것이 바람직하고, 상기 경화성 화합물이, 올리고머 또는 폴리머인 경화성 화합물 A를 포함하는 것이 보다 바람직하다.
- [0243] 본 개시에 있어서의 경화성 화합물은, 경화성기를 갖는 화합물이며, 모노머, 올리고머, 폴리머 중 어느 것이어도 된다.
- [0244] 또, 상기 경화성 화합물 A는, 올리고머 또는 폴리머이며, 역학 강도의 관점에서, 폴리머인 것이 바람직하다.
- [0245] 본 개시에 있어서의, 올리고머는, 중량 평균 분자량 1,000 이상 2,000 미만의 중합체이며, 폴리머는, 중합 평균 분자량 2,000 이상의 중합체인 것으로 한다.
- [0246] 또, 상기 경화성 화합물 A로서는, 금속박 또는 금속 배선과의 밀착성 및 편재성의 관점에서, 중량 평균 분자량이 1,000 이상인 올리고머 또는 폴리머인 것이 바람직하고, 중량 평균 분자량이 2,000 이상인 폴리머인 것이 보다 바람직하며, 중량 평균 분자량이 3,000 이상 200,000 이하인 폴리머인 것이 더 바람직하고, 중량 평균 분자량이 5,000 이상 100,000 이하인 폴리머인 것이 특히 바람직하다.
- [0247] 또한, 상기 경화성 화합물 A의 중량 평균 분자량은, 배선 왜곡 억제에 관점에서, 100,000 이하인 것이 바람직하고, 50,000 이하인 것이 보다 바람직하며, 10,000 이하인 것이 특히 바람직하다.
- [0248] 또한, 유전 탄젠트가 0.01 이하인 폴리머는, 경화성기를 갖고 있어도 되지만, 상기 경화성 화합물 A와는, 상이한 화합물인 것으로 한다. 상기 경화성 화합물 A는, 유전 탄젠트가 0.01을 초과하는 것이 바람직하고, 또, 액정 폴리머가 아닌 것이 바람직하다.
- [0249] 또, 본 개시에 관한 폴리머 필름은, 배선 왜곡 억제에 관점에서, 상기 경화성 화합물 A의 함유량이, 상기 폴리머 필름의 내부보다 적어도 일방의 표면 쪽이 많은 것이 바람직하다.
- [0250] 또한, 배선 왜곡 억제에 관점에서, 층 C는, 입자를 포함하며, 상기 입자의 내부 또는 표면에, 상기 경화성 화합물을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0251] 상기 입자로서는, 상기 경화성 화합물을 내부 또는 표면에 갖는 마이크로캡슐 또는 마이크로젤 등을 들 수 있다.

- [0252] 그중에서도, 상기 경화성 화합물을 내부에 갖는 마이크로캡슐 또는 마이크로젤을 바람직하게 들 수 있다.
- [0253] 또, 상기 입자는, 유기 수지 입자인 것이 바람직하다.
- [0254] 경화성 화합물에 있어서의 경화성기의 수는, 1 이상이면 되고, 2 이상이어도 되지만, 2 이상인 것이 바람직하다.
- [0255] 또, 경화성 화합물은, 1종만의 경화성기를 갖고 있어도 되고, 2종 이상의 경화성기를 갖고 있어도 된다.
- [0256] 상기 경화성기로서는, 경화 가능하면, 특별히 제한은 없지만, 예를 들면, 에틸렌성 불포화기, 에폭시기, 옥세탄 일기, 아이소시아네이트기, 산무수물기, 카보다이이미드기, N-하이드록시에스터기, 글리옥살기, 이미드에스터기, 할로젠화 알킬기, 싸이올기, 하이드록시기, 카복시기, 아미노기, 아마이드기, 알데하이드기, 설펜산기 등을 들 수 있다.
- [0257] 상기 경화성 화합물 A를 후술하는 하프 큐어에 의하여 형성하는 경우, 상기 경화성기로서는, 에틸렌성 불포화기가 바람직하다. 또, 그 경우, 경화성 화합물은, 다관능 에틸렌성 불포화 화합물을 이용하는 것이 바람직하다.
- [0258] 상기 경화성 화합물 A로서는, 열경화성 수지를 적합하게 들 수 있다.
- [0259] 열경화성 수지로서는, 예를 들면, 에폭시 수지, 페놀 수지, 불포화 이미드 수지, 사이아네이트 수지, 아이소시아네이트 수지, 벤즈옥사진 수지, 옥세테인 수지, 아미노 수지, 불포화 폴리에스터 수지, 알릴 수지, 다이사이클로펜타다이엔 수지, 실리콘 수지, 트리아진 수지 및 벨라민 수지 등을 들 수 있다. 또, 열경화성 수지로서는, 특히 이들에 제한되지 않으며, 공지된 열경화성 수지를 사용할 수 있다. 이들 열경화성 수지는, 단독으로, 또는 복수 종을 병용하여 이용할 수 있다.
- [0260] 또, 상기 경화성 화합물 A로서는, 시판 중인 열경화성 수지 함유 접착제를 이용할 수도 있다.
- [0261] 또, 상기 경화성 화합물 A로서는, 모노머를 하프 큐어시켜 이루어지는 경화성 화합물을 적합하게 들 수 있다.
- [0262] 모노머로서는, 에틸렌성 불포화 화합물인 것이 바람직하고, 다관능 에틸렌성 화합물인 것이 보다 바람직하다.
- [0263] 또, 에틸렌성 불포화 화합물로서는, (메트)아크릴레이트 화합물, (메트)아크릴아마이드 화합물, (메트)아크릴산, 스타이렌 화합물, 바이닐아세테이트 화합물, 바이닐에터 화합물, 올레핀 화합물 등을 들 수 있다.
- [0264] 그중에서도, (메트)아크릴레이트 화합물이 바람직하다.
- [0265] 또, 모노머의 분자량으로서, 금속박 또는 금속 배선과의 밀착성의 관점에서, 분자량 50 이상 1,000 미만인 것이 바람직하고, 분자량 100 이상 1,000 미만인 것이 보다 바람직하며, 분자량 200 이상 800 이하인 것이 특히 바람직하다.
- [0266] 또, 상기 경화성 화합물로서, 에틸렌성 불포화 화합물을 포함하는 경우, 본 개시에 관한 폴리머 필름은, 중합 개시제를 포함하는 것이 바람직하다. 중합 개시제로서는, 열중합 개시제 또는 광중합 개시제인 것이 바람직하다.
- [0267] 열중합 개시제 또는 광중합 개시제로서는, 공지된 것을 이용할 수 있다.
- [0268] 열중합 개시제로서는, 열라디칼 발생제를 들 수 있다. 구체적으로는, 벤조일퍼옥사이드, 및 아조비스아이스부티로나이트릴 등과 같은 과산화물 개시제, 및 아조계 개시제 등을 들 수 있다.
- [0269] 광중합 개시제로서는, 광라디칼 발생제를 들 수 있다. 구체적으로는, (a) 방향족 케톤류, (b) 오늄염 화합물, (c) 유기 과산화물, (d) 싸이오 화합물, (e) 헥사아릴바이이미다졸 화합물, (f) 케톡시메스터 화합물, (g) 보레이트 화합물, (h) 아지늄 화합물, (i) 활성 에스터 화합물, (j) 탄소 할로젠 결합을 갖는 화합물, 및 (k) 피리딘류 화합물 등을 들 수 있다.
- [0270] 중합 개시제는, 1종만을 첨가해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0271] 중합 개시제의 함유량은, 경화성 화합물의 전체 질량에 대하여, 0.01질량%~30질량%가 바람직하고, 0.05질량%~25질량%가 보다 바람직하며, 0.1질량%~20질량%가 더 바람직하다.
- [0272] 층 B는, 경화성 화합물을 1종만, 예를 들면, 경화성 화합물 A를 1종만 포함하고 있어도 되고, 경화성 화합물을 2종 이상 포함하고 있어도 된다.

- [0273] 또, 층 B는, 경화성 화합물 A를 1종만 포함하고 있어도 되고, 2종 이상 포함하고 있어도 된다.
- [0274] 층 B에 있어서의 경화성 화합물의 함유량은, 폴리머 필름의 유전 탄젠트, 및, 배선 왜곡 억제성의 관점에서, 층 B의 전체 질량에 대하여, 0.1질량%~70질량%인 것이 바람직하고, 1질량%~60질량%인 것이 보다 바람직하며, 5질량%~60질량%인 것이 더 바람직하고, 10질량%~55질량%인 것이 특히 바람직하다.
- [0275] 또, 층 B에 있어서의 경화성 화합물 A의 함유량은, 폴리머 필름의 유전 탄젠트, 및, 배선 왜곡 억제성의 관점에서, 층 B의 전체 질량에 대하여, 0.1질량%~70질량%인 것이 바람직하고, 1질량%~60질량%인 것이 보다 바람직하며, 5질량%~60질량%인 것이 더 바람직하고, 10질량%~55질량%인 것이 특히 바람직하다.
- [0276] 또, 층 B에 있어서의 상기 경화성 화합물 A의 함유량은, 배선 왜곡 억제성의 관점에서, 상기 경화성 화합물의 전체 질량에 대하여, 30질량%~100질량%인 것이 바람직하고, 50질량%~100질량%인 것이 보다 바람직하며, 70질량%~100질량%인 것이 특히 바람직하다.
- [0277] -경화 저해제-
- [0278] 층 B는, 경화 상태의 제어, 및, 배선 왜곡 억제성의 관점에서, 경화 저해제를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0279] 경화 저해제로서는, 중합 금지제, 열안정제 등을 들 수 있으며, 각각 공지의 것을 이용할 수 있다.
- [0280] 중합 금지제로서는, p-메톡시페놀, 퀴논류(예를 들면, 하이드로퀴논, 벤조퀴논, 메톡시벤조퀴논 등), 페노싸이아진, 카테콜류, 알킬페놀류(예를 들면, 다이부틸하이드록시톨루엔(BHT) 등), 알킬비스페놀류, 다이메틸다이사이오카바산 아연, 다이메틸다이사이오카바산 구리, 다이부틸다이사이오카바산 구리, 살리실산 구리, 싸이오다이프로피온산 에스터류, 머캅토벤즈이미다졸, 포스파이트류, 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥실(TEMPO), 2,2,6,6-테트라메틸-4-하이드록시피페리딘-1-옥실(TEMPOL), 트리스(N-나이트로소-N-페닐하이드록실아민)알루미늄염(별명: 크페론 A1) 등을 들 수 있다.
- [0281] 상기 열안정제로서는, 트리스(2,4-다이-tert-부틸페닐)포스파이트, 비스[2,4-비스(1,1-다이메틸에틸)-6-메틸페닐]에틸에스터아인산, 테트라키스(2,4-다이-tert-부틸페닐)[1,1-바이페닐]-4,4'-다이일비스포스포나이트, 및, 비스(2,4-다이-tert-부틸페닐)펜타에리트리톨다이포스파이트 등의 인계 열안정제, 8-하이드록시-5,7-다이-tert-부틸-퓨란-2-온과 o-자일렌의 반응 생성물 등의 락톤계 열안정제를 들 수 있다.
- [0282] 경화 저해제는, 1종을 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0283] 경화 저해제의 함유량은, 특별히 한정되지 않지만, 층 B의 전체 질량에 대하여, 0.0001질량%~2.0질량%인 것이 바람직하다.
- [0284] -그 외의 첨가제-
- [0285] 층 B는, 상기 첨가제, 유전 탄젠트가 0.01 이하인 폴리머, 상기 폴리머 A 및 필러 이외의 그 외의 첨가제를 포함하고 있어도 된다.
- [0286] 그 외의 첨가제로서는, 공지의 첨가제를 이용할 수 있다. 구체적으로는, 예를 들면, 레벨링제, 소포제, 산화 방지제, 자외선 흡수제, 난연제, 착색제 등을 들 수 있다.
- [0287] 또, 층 B는, 그 외의 첨가제로서, 상술한 성분 이외의 수지를 포함하고 있어도 된다.
- [0288] 유전 탄젠트가 0.01 이하인 폴리머 및 상기 폴리머 A 이외의 수지의 예로서는, 폴리올레핀, 사이클로올레핀 폴리머, 폴리아마이드, 폴리에스터, 폴리페닐렌설파이드, 폴리에터케톤, 폴리카보네이트, 폴리에터설폰, 폴리페닐렌에터 및 그 변성물, 폴리에터이미드, 실리콘 수지, 불소계 수지 등의 열가소성 수지; 글리시딜메타크릴레이트와 폴리에틸렌의 공중합체 등의 엘라스토머; 페놀 수지, 에폭시 수지, 폴리이미드 수지, 사이아네이트 수지 등의 열경화성 수지를 들 수 있다.
- [0289] 층 B에 있어서의 그 외의 첨가제의 총 함유량은, 유전 탄젠트가 0.01 이하인 폴리머 또는 상기 폴리머 A의 함유량 100질량부에 대하여, 바람직하게는 25질량부 이하이며, 보다 바람직하게는 10질량부 이하이고, 더 바람직하게는 5질량부 이하이다.
- [0290] 층 B의 평균 두께는, 열팽창 계수, 및, 금속박 또는 금속 배선과의 밀착성의 관점에서, 층 A의 평균 두께보다 얇은 것이 바람직하다.
- [0291] 층 A의 평균 두께 T^A 와 층 B의 평균 두께 T^B 의 비인 T^A/T^B 의 값은, 열팽창 계수, 및, 금속박 또는 금속 배선과의

밀착성의 관점에서, 1보다 큰 것이 바람직하고, 1.5~100인 것이 보다 바람직하며, 2~10인 것이 더 바람직하고, 2~5인 것이 특히 바람직하다.

- [0292] 또, 층 B의 평균 두께는, 열팽창 계수, 및, 금속박 또는 금속 배선과의 밀착성의 관점에서, 3 μm ~40 μm 인 것이 바람직하고, 5 μm ~30 μm 인 것이 보다 바람직하며, 8 μm ~20 μm 인 것이 더 바람직하고, 10 μm ~15 μm 인 것이 특히 바람직하다.
- [0293] <층 A>
- [0294] 층 A는, 유전 탄젠트가 0.01 이하인 폴리머 또는 상기 폴리머 A를 포함한다.
- [0295] 층 A에 이용되는 유전 탄젠트가 0.01 이하인 폴리머 및 상기 폴리머 A의 바람직한 양태는, 상술한 것 이외에는, 층 B에 이용되는 유전 탄젠트가 0.01 이하인 폴리머 및 상기 폴리머 A의 바람직한 양태와 동일하다.
- [0296] 층 A는, 유전 탄젠트가 0.01 이하인 폴리머 또는 상기 폴리머 A를 1종만 포함하고 있어도 되고, 2종 이상 포함하고 있어도 된다.
- [0297] 층 A에 있어서의 유전 탄젠트가 0.01 이하인 폴리머 또는 상기 폴리머 A의 함유량은, 열팽창 계수, 및, 금속박 또는 금속 배선과의 밀착성의 관점에서, 층 A의 전체 질량에 대하여, 20질량%~100질량%인 것이 바람직하고, 20 질량%~100질량%인 것이 보다 바람직하며, 30질량%~100질량%인 것이 더 바람직하고, 40질량%~100질량%인 것이 특히 바람직하다.
- [0298] -필러-
- [0299] 층 A는, 배선 왜곡 억제성, 열팽창 계수, 및, 다른 폴리머 필름 및 금속박 또는 금속 배선과의 밀착성의 관점에서, 필러를 포함하는 것이 보다 바람직하다.
- [0300] 필러로서는, 입자상이어도 되고, 섬유상이어도 되며, 또, 무기 필러여도 되고, 유기 필러여도 된다.
- [0301] 본 개시에 관한 폴리머 필름에 있어서, 상기 필러의 수(數)밀도는, 금속 배선과 접촉했을 때에, 금속 배선의 왜곡을 억제하는 관점에서, 표면보다 내부 쪽이 큰 것이 바람직하다.
- [0302] 무기 필러로서는, 공지의 무기 필러를 이용할 수 있다.
- [0303] 무기 필러의 재질로서는, 예를 들면, BN, Al₂O₃, AlN, TiO₂, SiO₂, 타이타늄산 바륨, 타이타늄산 스트론튬, 수산화 알루미늄, 탄산 칼슘, 및, 이들을 2종 이상 포함하는 재질을 들 수 있다.
- [0304] 그중에서도, 무기 필러로서는, 열팽창 계수, 및, 금속박 또는 금속 배선과의 밀착성의 관점에서, 금속 산화물 입자, 또는, 섬유가 바람직하고, 실리카 입자, 타이타니아 입자, 또는, 유리 섬유가 보다 바람직하며, 실리카 입자, 또는, 유리 섬유가 특히 바람직하다.
- [0305] 무기 필러의 평균 입경은, 열팽창 계수, 및, 금속박 또는 금속 배선과의 밀착성의 관점에서, 5nm~20 μm 인 것이 바람직하고, 10nm~10 μm 인 것이 보다 바람직하며, 20nm~1 μm 인 것이 더 바람직하고, 25nm~500nm인 것이 특히 바람직하다. 입자, 또는, 섬유가 편평상인 경우에는, 단변(短邊) 방향의 길이를 나타낸다.
- [0306] 유기 필러로서는, 공지의 유기 필러를 이용할 수 있다.
- [0307] 유기 필러의 재질로서는, 예를 들면, 폴리에틸렌, 폴리스타이렌, 요소-포말린 필러, 폴리에스터, 셀룰로스, 아크릴 수지, 불소 수지, 경화 에폭시 수지, 가교 벤조구아나민 수지, 가교 아크릴 수지, 및, 이들을 2종 이상 포함하는 재질을 들 수 있다.
- [0308] 또, 유기 필러는, 나노 파이버와 같은 섬유상이어도 되고, 중공(中空) 수지 입자여도 된다.
- [0309] 그중에서도, 유기 필러로서는, 열팽창 계수, 및, 금속박 또는 금속 배선과의 밀착성의 관점에서, 불소 수지 입자, 혹은, 폴리에스테르계 수지 입자, 또는, 셀룰로스계 수지의 나노 파이버인 것이 바람직하고, 폴리테트라플루오로에틸렌 입자인 것이 보다 바람직하다.
- [0310] 유기 필러의 평균 입경은, 열팽창 계수, 및, 금속박 또는 금속 배선과의 밀착성의 관점에서, 5nm~20 μm 인 것이 바람직하고, 10nm~1 μm 인 것이 보다 바람직하며, 20nm~500nm인 것이 더 바람직하고, 25nm~90nm인 것이 특히 바람직하다.
- [0311] 층 A는, 필러를 1종만 포함하고 있어도 되고, 2종 이상 포함하고 있어도 된다.

- [0312] 층 A에 있어서의 필러의 함유량은, 열팽창 계수, 및, 금속박 또는 금속 배선과의 밀착성의 관점에서, 층 A의 전체 질량에 대하여, 5질량%~80질량%인 것이 바람직하고, 10질량%~70질량%인 것이 보다 바람직하며, 20질량%~70질량%인 것이 더 바람직하고, 30질량%~60질량%인 것이 특히 바람직하다.
- [0313] -그 외의 첨가제-
- [0314] 층 A는, 유전 탄젠트가 0.01 이하인 폴리머, 상기 폴리머 A 및 필러 이외의 그 외의 첨가제를 포함하고 있어도 된다.
- [0315] 층 A에 이용되는 그 외의 첨가제의 바람직한 양태는, 층 B에 이용되는 그 외의 첨가제의 바람직한 양태와 동일하다.
- [0316] 층 A의 평균 두께는, 특별히 제한은 없지만, 열팽창 계수, 및, 금속박 또는 금속 배선과의 밀착성의 관점에서, 5 μm ~400 μm 인 것이 바람직하고, 10 μm ~100 μm 인 것이 보다 바람직하며, 15 μm ~50 μm 인 것이 특히 바람직하다.
- [0317] 본 개시에 관한 폴리머 필름에 있어서의 각층의 평균 두께의 측정 방법은, 이하와 같다.
- [0318] 폴리머 필름을 마이크로톰으로 절삭하고, 단면을 광학 현미경으로 관찰하여, 각층의 두께를 평가한다. 단면 샘플은 3개소 이상 잘라내고, 각 단면에 있어서, 3점 이상 두께를 측정하여, 그들의 평균값을 평균 두께로 한다.
- [0319] 폴리머 필름을, 폴리머 필름의 면방향에 수직인 면에서 절단하고, 그 단면에 있어서, 5점 이상 두께를 측정하여, 그들의 평균값을 평균 두께로 한다.
- [0320] <층 C>
- [0321] 본 개시에 관한 폴리머 필름은, 층 C를 더 갖는 것이 바람직하고, 상기 층 B와, 상기 층 A와, 상기 층 C를 이 순서로 갖는 것이 보다 바람직하다.
- [0322] 또, 층 C는, 표면층(최외층)인 것이 바람직하다.
- [0323] 층 C는, 열팽창 계수, 및, 금속박 또는 금속 배선과의 밀착성의 관점에서, 유전 탄젠트가 0.01 이하인 폴리머 또는 상기 폴리머 A를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0324] 층 C에 이용되는 유전 탄젠트가 0.01 이하인 폴리머 및 상기 폴리머 A의 바람직한 양태는, 후술하는 것 이외에는, 층 B에 이용되는 유전 탄젠트가 0.01 이하인 폴리머 및 상기 폴리머 A의 바람직한 양태와 동일하다.
- [0325] 층 C에 포함되는 유전 탄젠트가 0.01 이하인 폴리머 또는 상기 폴리머 A는, 층 A 또는 층 B에 포함되는 유전 탄젠트가 0.01 이하인 폴리머 또는 상기 폴리머 A와 동일한 것이어도, 상이한 것이어도 되지만, 층 A 및 층 B에 포함되는 유전 탄젠트가 0.01 이하인 폴리머 또는 상기 폴리머 A와 동일한 것인 것이 바람직하다.
- [0326] 층 C에 있어서의 유전 탄젠트가 0.01 이하인 폴리머 또는 상기 폴리머 A의 함유량은, 열팽창 계수, 및, 금속박 또는 금속 배선과의 밀착성의 관점에서, 층 A에 있어서의 유전 탄젠트가 0.01 이하인 폴리머 또는 상기 폴리머 A의 함유량보다 적은 것이 바람직하다.
- [0327] 또, 층 C에 있어서의 유전 탄젠트가 0.01 이하인 폴리머 또는 상기 폴리머 A의 함유량은, 열팽창 계수, 및, 금속박 또는 금속 배선과의 밀착성의 관점에서, 층 C의 전체 질량에 대하여, 10질량%~99.99질량%인 것이 바람직하고, 20질량%~99.9질량%인 것이 보다 바람직하며, 30질량%~95질량%인 것이 더 바람직하고, 30질량%~90질량%인 것이 특히 바람직하다.
- [0328] 층 C는, 필러를 포함하고 있어도 된다.
- [0329] 층 C에 이용되는 필러의 바람직한 양태는, 층 B에 이용되는 필러의 바람직한 양태와 동일하다.
- [0330] 또, 층 C는, 경화성 화합물을 포함하는 것이 바람직하고, 경화성 화합물 및 경화 저해제를 포함하는 것이 보다 바람직하다.
- [0331] 층 C에 이용되는 경화성 화합물 및 경화 저해제의 바람직한 양태는, 층 B에 이용되는 경화성 화합물 및 경화 저해제의 바람직한 양태와 동일하다.
- [0332] 층 C는, 유전 탄젠트가 0.01 이하인 폴리머, 상기 폴리머 A, 필러, 경화성 조성물 및 경화 저해제 이외의 그 외의 첨가제를 포함하고 있어도 된다.
- [0333] 층 C에 이용되는 그 외의 첨가제의 바람직한 양태는, 층 A에 이용되는 그 외의 첨가제의 바람직한 양태와 동일

하다.

- [0334] 층 C의 평균 두께는, 열팽창 계수, 및, 금속박 또는 금속 배선과의 밀착성의 관점에서, 층 A의 평균 두께보다 얇은 것이 바람직하다.
- [0335] 층 A의 평균 두께 T^A 와 층 C의 평균 두께 T^C 의 비인 T^A/T^C 의 값은, 열팽창 계수, 및, 금속박 또는 금속 배선과의 밀착성의 관점에서, 1보다 큰 것이 바람직하고, 1.5~100인 것이 보다 바람직하며, 2~50인 것이 더 바람직하고, 2~30인 것이 특히 바람직하다.
- [0336] 또, 층 C의 평균 두께 T^C 와 층 B의 평균 두께 T^B 의 비인 T^C/T^B 의 값은, 열팽창 계수, 및, 금속박 또는 금속 배선과의 밀착성의 관점에서, 0.01~5인 것이 바람직하고, 0.05~1인 것이 보다 바람직하며, 0.1~0.5인 것이 특히 바람직하다.
- [0337] 또한, 층 C의 평균 두께는, 열팽창 계수, 및, 금속박 또는 금속 배선과의 밀착성의 관점에서, $0.1\mu\text{m}$ ~ $40\mu\text{m}$ 인 것이 바람직하고, $0.5\mu\text{m}$ ~ $20\mu\text{m}$ 인 것이 보다 바람직하며, $1\mu\text{m}$ ~ $10\mu\text{m}$ 인 것이 더 바람직하고, $1\mu\text{m}$ ~ $3\mu\text{m}$ 인 것이 특히 바람직하다.
- [0338] 본 개시에 관한 폴리머 필름의 평균 두께는, 강도, 열팽창 계수, 및, 금속박 또는 금속 배선과의 밀착성의 관점에서, $6\mu\text{m}$ ~ $200\mu\text{m}$ 인 것이 바람직하고, $12\mu\text{m}$ ~ $100\mu\text{m}$ 인 것이 보다 바람직하며, $20\mu\text{m}$ ~ $60\mu\text{m}$ 인 것이 특히 바람직하다.
- [0339] 폴리머 필름의 평균 두께는, 임의의 5개소에 대하여, 접착식의 막후계, 예를 들면, 전자 마이크로미터(제품명 "KG3001A", 안리쓰사제)를 이용하여 측정하여, 그들의 평균값으로 한다.
- [0340] 본 개시에 관한 폴리머 필름의 선폽창 계수는, 열팽창 계수의 관점에서, -20ppm/K ~ 50ppm/K 인 것이 바람직하고, -10ppm/K ~ 40ppm/K 인 것이 보다 바람직하며, 0ppm/K ~ 35ppm/K 인 것이 더 바람직하고, 10ppm/K ~ 30ppm/K 인 것이 특히 바람직하다.
- [0341] 본 개시에 있어서의 선폽창 계수의 측정 방법은, 이하의 방법에 의하여 측정하는 것으로 한다.
- [0342] 열기계 분석 장치(TMA)를 이용하여, 폭 5mm, 길이 20mm의 폴리머 필름 또는 각층의 양단에 1g의 인장 하중을 가하고, $5^\circ\text{C}/\text{분}$ 의 속도로 25°C ~ 200°C 까지 승온시킨 후, $20^\circ\text{C}/\text{분}$ 의 속도로 30°C 까지 냉각하며, 다시 $5^\circ\text{C}/\text{분}$ 의 속도로 승온시켰을 때의, 30°C ~ 150°C 의 사이의 TMA 곡선의 기울기로부터 선폽창 계수를 산출한다.
- [0343] 각층을 측정하는 경우는, 면도기 등에 의하여, 측정하는 층을 절삭하여 측정 샘플을 제작해도 된다.
- [0344] 또, 상기 방법으로 선폽창 계수의 측정이 곤란한 경우는, 이하의 방법으로 측정하는 것으로 한다.
- [0345] 필름을 마이크로톰으로 절삭하여 절편 샘플을 제작하고, 가열 스테이지 시스템(HS82, 메틀러·토레도사제)을 구비한 광학 현미경에 세트하며, 계속해서, $5^\circ\text{C}/\text{분}$ 의 속도로 25°C ~ 200°C 까지 승온시킨 후, $20^\circ\text{C}/\text{분}$ 의 속도로 30°C 까지 냉각하고, 다시 $5^\circ\text{C}/\text{분}$ 의 속도로 승온시켰을 때의, 30°C 에서의 폴리머 필름 또는 각층의 두께(ts_{30}), 및, 150°C 에서의 폴리머 필름 또는 각층의 두께(ts_{150})를 평가하여, 치수 변화를 온도 변화로 나눈 값($(ts_{150}-ts_{30})/(150-30)$)을 산출하여, 폴리머 필름 또는 각층의 선폽창 계수를 산출한다.
- [0346] 본 개시에 관한 폴리머 필름은, 제작된 기관의 전송 손실 저감의 관점에서, 유전 탄젠트가 0.005 이하인 것이 바람직하고, 0.004 이하인 것이 보다 바람직하며, 0.0035 이하인 것이 더 바람직하고, 0 초과 0.003 이하인 것이 특히 바람직하다.
- [0347] <폴리머 필름의 제조 방법>
- [0348] [제막]
- [0349] 본 개시에 관한 폴리머 필름의 제조 방법은, 특별히 제한은 없고, 공지의 방법을 참조할 수 있다.
- [0350] 본 개시에 관한 폴리머 필름의 제조 방법으로서, 예를 들면, 공유연법, 중층 도포법, 공압출법 등을 적합하게 들 수 있다. 그중에서도, 비교적 얇은 제막에는 공유연법이 특히 바람직하고, 두꺼운 제막에는 공압출법이 특히 바람직하다.
- [0351] 공유연법 및 중층 도포법에 의하여 제조하는 경우, 액정 폴리머 등의 각층의 성분을 각각 용매에 용해 또는 분산시킨 층 A 형성용 조성물, 층 B 형성용 조성물, 층 C 형성용 조성물 등으로서, 공유연법 또는 중층 도포법을

행하는 것이 바람직하다.

- [0352] 용매로서는, 예를 들면, 다이클로로메테인, 클로로폼, 1,1-다이클로로에테인, 1,2-다이클로로에테인, 1,1,2,2-테트라클로로에테인, 1-클로로뷰테인, 클로로벤젠, o-다이클로로벤젠 등의 할로젠화 탄화 수소; p-클로로페놀, 펜타클로로페놀, 펜타플루오로페놀 등의 할로젠화 페놀; 디에틸에터, 테트라하이드로퓨란, 1,4-다이옥세인 등의 에터; 아세톤, 사이클로헥산온 등의 케톤; 아세트산 에틸, γ -뷰티로락톤 등의 에스터; 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트 등의 카보네이트; 트리에틸아민 등의 아민; 피리딘 등의 함질소 복소환 방향족 화합물; 아세트나이트릴, 석시노나이트릴 등의 나이트릴; N,N-다이메틸폼아마이드, N,N-다이메틸아세트아마이드, N-메틸피롤리돈 등의 아마이드, 테트라메틸 요소 등의 요소 화합물; 나이트로메테인, 나이트로벤젠 등의 나이트로 화합물; 다이메틸설폭사이드, 설포레인 등의 황 화합물; 헥사메틸인산 아마이드, 트라이 n-뷰틸인산 등의 인 화합물 등을 들 수 있으며, 그들을 2종 이상 이용해도 된다.
- [0353] 용매로서는, 부식성이 낮고, 취급하기 쉬운 점에서, 비프로톤성 화합물, 특히 할로젠 원자를 갖지 않는 비프로톤성 화합물을 주성분으로 하는 용매가 바람직하고, 용매 전체에서 차지하는 비프로톤성 화합물의 비율은, 바람직하게는 50질량%~100질량%, 보다 바람직하게는 70질량%~100질량%, 특히 바람직하게는 90질량%~100질량%이다. 또, 상기 비프로톤성 화합물로서는, 액정 폴리머를 용해하기 쉬운 점에서, N,N-다이메틸폼아마이드, N,N-다이메틸아세트아마이드, 테트라메틸 요소, N-메틸피롤리돈 등의 아마이드 또는 γ -뷰티로락톤 등의 에스터를 이용하는 것이 바람직하고, N,N-다이메틸폼아마이드, N,N-다이메틸아세트아마이드, 및 N-메틸피롤리돈이 보다 바람직하다.
- [0354] 또, 용매로서는, 액정 폴리머를 용해하기 쉬운 점에서, 쌍극자 모멘트가 3~5인 화합물을 주성분으로 하는 용매가 바람직하고, 용매 전체에서 차지하는 쌍극자 모멘트가 3~5인 화합물의 비율은, 바람직하게는 50질량%~100질량%, 보다 바람직하게는 70질량%~100질량%, 특히 바람직하게는 90질량%~100질량%이다.
- [0355] 상기 비프로톤성 화합물로서, 쌍극자 모멘트가 3~5인 화합물을 이용하는 것이 바람직하다.
- [0356] 또, 용매로서는, 제거하기 쉬운 점에서, 1기압에 있어서의 비점이 220℃ 이하인 화합물을 주성분으로 하는 용매가 바람직하고, 용매 전체에서 차지하는 1기압에 있어서의 비점이 220℃ 이하인 화합물의 비율은, 바람직하게는 50질량%~100질량%, 보다 바람직하게는 70질량%~100질량%, 특히 바람직하게는 90질량%~100질량%이다.
- [0357] 상기 비프로톤성 화합물로서, 1기압에 있어서의 비점이 220℃ 이하인 화합물을 이용하는 것이 바람직하다.
- [0358] 또, 본 개시에 관한 폴리머 필름의 제조 방법은, 상기 공유연법, 중층 도포법 및 공압출법 등에 의하여 제조하는 경우, 지지체를 사용해도 된다. 또, 후술하는 적층체에 이용하는 금속층(금속박) 등을 지지체로 하여 사용하는 경우, 박리하지 않고 그대로 사용해도 된다.
- [0359] 지지체로서는, 예를 들면, 금속 드럼, 금속 밴드, 유리판, 수지 필름 또는 금속박을 들 수 있다. 그중에서도, 금속 드럼, 금속 밴드, 수지 필름이 바람직하다.
- [0360] 수지 필름으로서, 예를 들면 폴리아미드(PI) 필름을 들 수 있으며, 시판품의 예로서는, 우베 고산(주)제 U-필렉스 S 및 U-필렉스 R, 도레이 듀폰(주)제 캡톤, 및, SKC 코오롱 PI사제 IF30, IF70 및 LV300 등을 들 수 있다.
- [0361] 또, 지지체는, 용이하게 박리할 수 있도록, 표면에 표면 처리층이 형성되어 있어도 된다. 표면 처리층은, 하드 크로姆 도금, 불소 수지 등을 이용할 수 있다.
- [0362] 수지 필름 지지체의 평균 두께는, 특별히 제한은 없지만, 바람직하게는 25 μm 이상 75 μm 이하이며, 보다 바람직하게는 50 μm 이상 75 μm 이다.
- [0363] 또, 유연, 또는, 도포된 막상의 조성물(유연막 또는 도막)로부터 용매의 적어도 일부를 제거하는 방법으로서, 특별히 제한은 없고, 공지의 건조 방법을 이용할 수 있다.
- [0364] [연신]
- [0365] 본 개시에 관한 액정 폴리머 필름은, 분자 배향을 제어하고, 선팽창 계수나 역학 물성을 조정하는 관점에서, 적절히, 연신을 조합할 수 있다. 연신의 방법은, 특별히 제한은 없고, 공지의 방법을 참조할 수 있으며, 용매를 포함한 상태에서 실시해도 되고, 건막의 상태에서 실시해도 된다. 용매를 포함한 상태에서의 연신은, 필름을 파지하여 신장해도 되고, 신장하지 않고 건조에 의한 웹의 자기 수축력을 이용하여 실시해도 되며, 그들의 조합이어도 된다. 연신은, 무기 필러 등의 첨가에 의하여 필름 취성(脆性)이 저하된 경우에, 파단 신도나 파단 강도

를 개선할 목적으로 특히 유효하다.

- [0366] [열처리]
- [0367] 본 개시에 관한 폴리머 필름의 제조 방법은, 폴리머 필름을 열처리(어닐링)하는 공정을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0368] 상기 열처리하는 공정에 있어서의 열처리 온도로서는, 제조 프로세스 중의 웨브의 기계 강도, 및, 제조된 폴리머 필름의 파단 강도의 관점에서, 유전 탄젠트가 0.01 이하인 폴리머 또는 상기 폴리머 A의 용점 T_m 미만의 온도인 것이 바람직하다.
- [0369] 또한, 상기 열처리하는 공정에 있어서의 열처리 온도로서 구체적으로는, 파단 강도의 관점에서, $260^{\circ}\text{C}\sim 370^{\circ}\text{C}$ 인 것이 바람직하고, $310^{\circ}\text{C}\sim 350^{\circ}\text{C}$ 인 것이 보다 바람직하다. 어닐링의 시간으로서, 30분~5시간이 바람직하고, 30분~3시간이 더 바람직하다.
- [0370] 또, 본 개시에 관한 폴리머 필름의 제조 방법은, 필요에 따라, 다른 공지의 공정을 포함하고 있어도 된다.
- [0371] <용도>
- [0372] 본 개시에 관한 폴리머 필름은, 다양한 용도로 이용할 수 있다. 그중에서도, 프린트 배선판 등의 전자 부품용 필름에 적합하게 이용할 수 있으며, 플렉시블 프린트 회로 기판에 보다 적합하게 이용할 수 있다.
- [0373] 또, 본 개시에 관한 폴리머 필름은, 금속 접착용 폴리머 필름으로서 적합하게 이용할 수 있다.
- [0374] (적층체)
- [0375] 본 개시에 관한 적층체는, 본 개시에 관한 폴리머 필름이 적층된 것이면 되지만, 본 개시에 관한 폴리머 필름과, 상기 폴리머 필름의 적어도 일방의 면에 배치된 금속층 또는 금속 배선을 갖는 것이 바람직하고, 본 개시에 관한 폴리머 필름과, 상기 폴리머 필름의 적어도 일방의 면에 배치된 구리층 또는 구리 배선을 갖는 것이 보다 바람직하다.
- [0376] 또, 본 개시에 관한 적층체로서는, 금속층 또는 금속 배선과, 본 개시에 관한 폴리머 필름과, 금속층 또는 금속 배선을 이 순서로 갖는 것이 바람직하고, 구리층 또는 구리 배선과, 본 개시에 관한 폴리머 필름과, 구리층 또는 구리 배선을 이 순서로 갖는 것이 보다 바람직하다.
- [0377] 또한, 본 개시에 관한 적층체로서는, 본 개시에 관한 폴리머 필름과, 구리층 또는 구리 배선과, 본 개시에 관한 폴리머 필름과, 금속층 또는 금속 배선과, 본 개시에 관한 폴리머 필름을 이 순서로 갖는 것이 바람직하다. 상기 적층체에 이용하는 2개의 본 개시에 관한 폴리머 필름은, 동일한 것이어도 되고, 상이한 것이어도 된다.
- [0378] 상기 금속층 및 금속 배선은, 특별히 제한은 없으며, 공지의 금속층 및 금속 배선이면 되지만, 예를 들면, 은층, 은 배선, 구리층 또는 구리 배선인 것이 바람직하고, 구리층 또는 구리 배선인 것이 보다 바람직하다.
- [0379] 또, 상기 금속층 및 금속 배선은, 금속 배선인 것이 바람직하다.
- [0380] 또한, 상기 금속층 및 금속 배선에 있어서의 금속은, 은, 또는, 구리인 것이 바람직하고, 구리인 것이 보다 바람직하다.
- [0381] 본 개시에 관한 폴리머 필름은, 예를 들면, 금속층 또는 금속 배선의 첩부 후에, 추가로 경화시키는 것이 가능하기 때문에, 본 개시에 관한 적층체는, 내구성의 관점에서, 상기 경화성 화합물 A가 경화되어 이루어지는 경화물을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0382] 또, 본 개시에 관한 적층체는, 층 B와, 층 A와, 층 C를 이 순서로 갖는 본 개시에 관한 폴리머 필름과, 상기 폴리머 필름의 상기 층 B 층의 면에 배치된 금속층과, 상기 폴리머 필름의 상기 층 C 층의 면에 배치된 금속층을 갖는 것이 바람직하고, 상기 금속층이 모두, 구리층인 것이 보다 바람직하다.
- [0383] 상기 층 B 층의 면에 배치된 금속층은, 상기 층 B의 표면에 배치된 금속층인 것이 바람직하다.
- [0384] 상기 층 C 층의 면에 배치된 금속층은, 상기 층 C의 표면에 배치된 금속층인 것이 바람직하고, 상기 층 B 층의 면에 배치된 금속층은, 상기 층 B의 표면에 배치된 금속층이며, 또한 상기 층 C 층의 면에 배치된 금속층은, 상기 층 C의 표면에 배치된 금속층인 것이 보다 바람직하다.
- [0385] 또, 상기 층 B 층의 면에 배치된 금속층과 상기 층 C 층의 면에 배치된 금속층이란, 동일한 재질, 두께 및 형상

의 금속층이어도 되고, 상이한 재질, 두께 및 형상의 금속층이어도 된다. 특성 임피던스 조정의 관점에서는, 상기 층 B 측의 면에 배치된 금속층과 상기 층 C 측의 면에 배치된 금속층은, 상이한 재질이나 두께의 금속층이어도 되고, 층 B 또는 층 C 중, 편측에만 금속층이 적층되어 있어도 된다.

- [0386] 본 개시에 관한 폴리머 필름과 금속층 또는 금속 배선을 첩부하는 방법으로서, 특별히 제한은 없고, 공지의 래미네이트 방법을 이용할 수 있다.
- [0387] 상기 폴리머 필름과 상기 구리층의 박리 강도는, 0.5kN/m 이상인 것이 바람직하고, 0.7kN/m 이상인 것이 보다 바람직하며, 0.7kN/m~2.0kN/m인 것이 더 바람직하고, 0.9kN/m~1.5kN/m인 것이 특히 바람직하다.
- [0388] 본 개시에 있어서, 폴리머 필름과 금속층(예를 들면, 구리층)의 박리 강도는, 이하의 방법에 의하여 측정하는 것으로 한다.
- [0389] 폴리머 필름과 금속층의 적층체로부터 1.0cm 폭의 박리용 시험편을 제작하고, 폴리머 필름을 양면 접착 테이프로 평판에 고정하며, JIS C 5016(1994)에 준하여 180° 법에 의하여, 50mm/분의 속도로 금속층으로부터 폴리머 필름을 박리했을 때의 강도(kN/m)를 측정한다.
- [0390] 금속층은, 은층 또는 구리층인 것이 바람직하고, 구리층인 것이 보다 바람직하다. 구리층으로서는, 압연법에 의하여 형성된 압연 구리박, 또는, 전해법에 의하여 형성된 전해 구리박이 바람직하고, 내굴곡성의 관점에서, 압연 구리박인 것이 보다 바람직하다.
- [0391] 금속층, 바람직하게는 구리층의 평균 두께는, 특별히 한정되지 않지만, 2 μ m~20 μ m인 것이 바람직하고, 3 μ m~18 μ m인 것이 보다 바람직하며, 5 μ m~12 μ m인 것이 더 바람직하다. 구리박은, 지지체(캐리어) 상에 박리 가능하게 형성되어 있는 캐리어 부착 구리박이어도 된다. 캐리어로서는, 공지의 것을 이용할 수 있다. 캐리어의 평균 두께는, 특별히 한정되지 않지만, 10 μ m~100 μ m인 것이 바람직하고, 18 μ m~50 μ m인 것이 보다 바람직하다.
- [0392] 또, 상기 금속층은, 본 개시에 있어서의 효과를 보다 발휘하는 관점에서, 상기 폴리머 필름에 접하는 측의 면에 상기 폴리머 필름과 상호작용 가능한 기를 갖는 것이 바람직하다. 또, 상기 상호작용 가능한 기는, 예를 들면, 아미노기와 에폭시기, 하이드록시기와 에폭시기와 같이, 상기 폴리머 필름이 함유하는 관능기를 갖는 화합물의 관능기에 대응하는 기인 것이 바람직하다.
- [0393] 상호작용 가능한 기로서는, 상기 관능기를 갖는 화합물에 있어서 관능기로서 든 기를 들 수 있다.
- [0394] 그중에서도, 밀착성, 및, 처리 용이성의 관점에서, 공유 결합 가능한 기인 것이 바람직하고, 아미노기, 또는, 하이드록시기인 것이 보다 바람직하며, 아미노기인 것이 특히 바람직하다.
- [0395] 본 개시에 관한 적층체에 있어서의 금속층을, 예를 들면, 에칭에 의하여 원하는 회로 패턴으로 가공하여, 플렉시블 프린트 회로 기판으로 하는 것도 바람직하다. 에칭 방법으로서, 특별히 제한은 없고, 공지의 에칭 방법을 이용할 수 있다.
- [0396] 본 개시에 관한 적층체의 제조 방법은, 상기 폴리머 필름과, 금속층 또는 금속 배선을 적층시키는 적층 공정을 포함하는 것이 바람직하고, 상기 폴리머 필름과, 상기 첨가제의 용점 -30℃ 이상 용점 +30℃ 이하의 온도에서 구리층 또는 구리 배선을 적층시키는 적층 공정, 또는, 상기 폴리머 필름과, 상기 층 B의 탄성률이 변화하는 압력 -5MPa 이상 상기 층 B의 탄성률이 변화하는 압력 +10MPa 이하의 압력으로 구리층 또는 구리 배선을 적층시키는 적층 공정을 포함하는 것이 보다 바람직하며, 상기 폴리머 필름이고, 또한 상기 층 B가, 상기 폴리머 필름과, 상기 첨가제의 용점 -30℃ 이상 용점 +30℃ 이하의 온도에서 구리층 또는 구리 배선을 적층시키는 공정, 및, 상기 층 B의 탄성률이 변화하는 압력 -5MPa 이상 상기 층 B의 탄성률이 변화하는 압력 +10MPa 이하의 압력으로 구리층 또는 구리 배선을 적층시키는 공정을 포함하는 것이 특히 바람직하다.
- [0397] 또, 상기 적층 공정에 있어서, 금속 배선을 첩합하는 것이 바람직하다.
- [0398] 상기 적층 공정에 있어서의 적층 방법은, 특별히 제한은 없고, 공지의 래미네이트 방법을 이용할 수 있다.
- [0399] 상기 적층 공정에 있어서의 첩합 압력은, 특별히 제한은 없지만, 0.1MPa 이상인 것이 바람직하고, 0.2MPa~10MPa인 것이 바람직하다.
- [0400] 또, 상기 적층 공정에 있어서의 첩합 압력은, 배선 왜곡 억제성의 관점에서, 상기 층 B의 탄성률이 변화하는 압력 -5MPa 이상 상기 층 B의 탄성률이 변화하는 압력 +10MPa 이하의 압력인 것이 바람직하고, 상기 층 B의 탄성률이 변화하는 압력 -5MPa 이상 상기 층 B의 탄성률이 변화하는 압력 +5MPa 이하의 압력인 것이 보다 바람직하다.

다.

- [0401] 상기 적층 공정에 있어서의 첩합 온도는, 사용하는 필름 등에 따라 적절히 선택할 수 있지만, 150℃ 이상인 것이 바람직하고, 280℃ 이상인 것이 보다 바람직하며, 280℃ 이상 420℃ 이하인 것이 특히 바람직하다.
- [0402] 또, 상기 적층 공정에 있어서의 첩합 온도는, 배선 왜곡 억제성의 관점에서, 상기 첨가제의 용점 -30℃ 이상 용점 +50℃ 이하의 온도인 것이 바람직하고, 상기 첨가제의 용점 -30℃ 이상 용점 +30℃ 이하의 온도인 것이 보다 바람직하며, 상기 첨가제의 용점 -20℃ 이상 용점 +20℃ 이하의 온도인 것이 특히 바람직하다.
- [0403] 실시예
- [0404] 이하에 실시예를 들어 본 개시를 더 구체적으로 설명한다. 이하의 실시예에 나타내는 재료, 사용량, 비율, 처리 내용, 처리 수순 등은, 본 개시의 취지를 벗어나지 않는 한, 적절히, 변경할 수 있다. 따라서, 본 개시의 범위는 이하에 나타내는 구체예에 한정되는 것은 아니다.
- [0405] <<측정법>>
- [0406] [유전 탄젠트]
- [0407] 유전 탄젠트의 측정은 주파수 10GHz에서 공진 섭동법에 의하여 실시했다. 네트워크 애널라이저(Agilent Technology사제 "E8363B")에 10GHz의 공동 공진기((주)간토 덴시 오오 가이하쓰 CP531)를 접속시키고, 공동 공진기에 필름의 샘플(폭: 2.0mm×길이: 80mm)을 삽입하여, 온도 25℃, 습도 60%RH 환경하, 96시간의 삽입 전후의 공진 주파수의 변화로부터 필름의 유전 탄젠트를 측정했다.
- [0408] [탄성률]
- [0409] 필름을 자외선 경화형(UV) 레진으로 포매하고, 마이크로톰으로 절삭하여 단면 평가용 샘플을 제작했다. 계속해서, 주사형 프로브 현미경(SPA400, 에스아이아이·나노테크놀로지(주)제)을 이용하여, VE-AFM 모드로 관찰하여, 각층의 저장 탄성률을 산출했다.
- [0410] <<제조예>>
- [0411] <액정 폴리머>
- [0412] LC-A: 하기 제조 방법에 따라 제작한 액정 폴리머
- [0413] -LC-A의 제조-
- [0414] 교반 장치, 토크 미터, 질소 가스 도입관, 온도계 및 환류 냉각기를 구비한 반응기에, 6-하이드록시-2-나프토산 940.9g(5.0몰), 4-하이드록시아세트아미노펜 377.9g(2.5몰), 아이소프탈산 415.3g(2.5몰) 및 무수 아세트산 867.8g(8.4몰)을 넣고, 반응기 내의 가스를 질소 가스로 치환한 후, 질소 가스 기류하, 교반하면서, 실온(23℃)에서 140℃까지 60분에 걸쳐 승온시키며, 140℃에서 3시간 환류시켰다.
- [0415] 이어서, 부생(副生) 아세트산 및 미반응의 무수 아세트산을 증류 제거하면서, 150℃에서 300℃까지 5시간에 걸쳐 승온시키고, 300℃에서 30분 유지한 후, 반응기로부터 내용물을 취출하여, 실온까지 냉각했다. 얻어진 고형물을, 분쇄기로 분쇄하여, 분말상의 액정 폴리에스터 (A1)을 얻었다. 이 액정 폴리에스터 (A1)의 유동 개시 온도는, 193.3℃였다.
- [0416] 상기에서 얻은 액정 폴리에스터 (A1)을, 질소 분위기하, 실온에서 160℃까지 2시간 20분에 걸쳐 승온시키고, 이어서 160℃에서 180℃까지 3시간 20분에 걸쳐 승온시키며, 180℃에서 5시간 유지함으로써, 고상 중합시킨 후, 냉각하고, 이어서, 분쇄기로 분쇄하여, 분말상의 액정 폴리에스터 (A2)를 얻었다. 이 액정 폴리에스터 (A2)의 유동 개시 온도는, 220℃였다.
- [0417] 상기에서 얻은 액정 폴리에스터 (A2)를, 질소 분위기하, 실온(23℃)에서 180℃까지 1시간 25분에 걸쳐 승온시키고, 이어서 180℃에서 255℃까지 6시간 40분에 걸쳐 승온시키며, 255℃에서 5시간 유지함으로써, 고상 중합시킨 후, 냉각하여, 분말상의 액정 폴리에스터 (A)(LC-A)를 얻었다. 액정 폴리에스터 (A)의 유동 개시 온도는, 302℃였다. 또, 이 액정 폴리에스터 (A)를, 시차 주사 열량 분석 장치를 이용하여 용점을 측정한 결과, 311℃였다.
- [0418] LC-B: 하기 제조 방법에 따라 제작한 액정 폴리머
- [0419] -LC-B의 제조-

- [0420] 교반 장치, 토크 미터, 질소 가스 도입관, 온도계 및 환류 냉각기를 구비한 반응기에, 6-하이드록시-2-나프토산 940.9g(5.0몰), 4-하이드록시아세트아미노펜 377.9g(2.5몰), 아이소프탈산 415.3g(2.5몰) 및 무수 아세트산 867.8g(8.4몰)을 넣고, 반응기 내의 가스를 질소 가스로 치환한 후, 질소 가스 기류하, 교반하면서, 실온(23℃)에서 143℃까지 60분에 걸쳐 승온시키며, 143℃에서 1시간 환류시켰다.
- [0421] 이어서, 부생 아세트산 및 미반응의 무수 아세트산을 증류 제거하면서, 150℃에서 300℃까지 5시간에 걸쳐 승온시키고, 300℃에서 30분 유지한 후, 반응기로부터 내용물을 취출하여, 실온까지 냉각했다. 얻어진 고형물을, 분쇄기로 분쇄하여, 분말상의 액정 폴리에스터 (B1)을 얻었다.
- [0422] 상기에서 얻은 액정 폴리에스터 (B1)을, 질소 분위기하, 실온에서 160℃까지 2시간 20분에 걸쳐 승온시키고, 이어서 160℃에서 180℃까지 3시간 20분에 걸쳐 승온시키며, 180℃에서 5시간 유지함으로써, 고상 중합시킨 후, 냉각하고, 이어서, 분쇄기로 분쇄하여, 분말상의 액정 폴리에스터 (B2)를 얻었다.
- [0423] 상기에서 얻은 액정 폴리에스터 (B2)를, 질소 분위기하, 실온(23℃)에서 180℃까지 1시간 20분에 걸쳐 승온시키고, 이어서 180℃에서 240℃까지 5시간에 걸쳐 승온시키며, 240℃에서 5시간 유지함으로써, 고상 중합시킨 후, 냉각하여, 분말상의 액정 폴리에스터 (B)(LC-B)를 얻었다.
- [0424] LC-D: 하기 제조 방법에 따라 제작한 액정 폴리머
- [0425] -LC-D의 제조-
- [0426] 교반 장치, 토크 미터, 질소 가스 도입관, 온도계 및 환류 냉각기를 구비한 반응기에, 6-하이드록시-2-나프토산 941g(5.0몰), 4-아미노페놀 273g(2.5몰), 아이소프탈산 415g(2.5몰) 및 무수 아세트산 1123g(11몰)을 넣고, 반응기 내의 가스를 질소 가스로 치환한 후, 질소 가스 기류하, 교반하면서, 실온(23℃)에서 150℃까지 15분에 걸쳐 승온시키며, 150℃에서 3시간 환류시켰다.
- [0427] 이어서, 부생 아세트산 및 미반응의 무수 아세트산을 증류 제거하면서, 150℃에서 320℃까지 3시간에 걸쳐 승온시키고, 점도의 상승이 확인될 때까지 유지한 후, 반응기로부터 내용물을 취출하여, 실온까지 냉각했다. 얻어진 고형물을, 분쇄기로 분쇄하여, 분말상의 액정 폴리에스터 (D1)을 얻었다.
- [0428] 상기에서 얻은 액정 폴리에스터 (D1)을, 질소 분위기하, 250℃에서 3시간 유지함으로써, 고상 중합시킨 후, 냉각하고, 이어서, 분쇄기로 분쇄하여, 분말상의 액정 폴리에스터 (LC-D)를 얻었다.
- [0429] <첨가제>
- [0430] A-1: 시판 중인 포화 공중합 폴리에스터 수지(에리텔 UE-9900, 연화점 137℃(온도 변화에 의한 탄성률 변화의 변곡점), 유니치카(주)제)를 분쇄하여, 고형분량이 표 1에 기재된 양이 되도록 이용했다.
- [0431] A-2: 시판 중인 평균 입경 10 μm의 초고분자량 폴리에틸렌 미립자(미페론 PM200, 용점 136℃, 미쓰이 가가쿠 파인(주)제)를 이용하여, 고형분량이 표 1에 기재된 양이 되도록 이용했다.
- [0432] A-3: 시판 중인 평균 입경 11 μm의 저밀도 폴리에틸렌 미립자(플로 비즈 CL-2080, 스미토모 세이카(주)제)를 이용하고, 고형분량이 표 1의 양이 되도록 이용했다.
- [0433] A-4: 하기 제조 방법에 따라 제작한 엘라스토머 입자
- [0434] 시판 중인 수소 첨가 스타이렌계 열가소성 엘라스토머(터프텍 M1913, 아사히 가세이(주)제, 카복실기 당량 5,400g/eq, 스타이렌/에틸렌-부틸렌비=30/70) 100질량부에 대하여, 에폭시 수지(후술하는 M-3) 3질량부, 실리카(후술하는 F-5) 50질량부, 및 톨루엔을 더하여 교반하여, 엘라스토머 조성물을 얻었다.
- [0435] 얻어진 엘라스토머 조성물을 건조하여 톨루엔을 제거하고, 동결 분쇄하여, 엘라스토머 입자 (A-4)를 얻었다.
- [0436] A-5: 시판 중인 아크릴 고무 미립자 함유 에폭시 수지(아크 리셋 BPF307, (주)넛폰 쇼쿠바이제)를 이용하고, 고형분량이 표 1에 기재된 양이 되도록 이용했다.
- [0437] F-1: 시판 중인 평균 1차 입경 16nm의 소수성 실리카(R972(다이메틸다이클로로실레인으로 표면 처리, 넛폰 에어로질(주)제)를 이용하고, 고형분량이 표 1에 기재된 양이 되도록 이용했다.)
- [0438] F-2: 하기 제조 방법에 따라 제작한 액정 폴리머
- [0439] -LC-C의 제조-

- [0440] 교반 장치, 토크 미터, 질소 가스 도입관, 온도계 및 환류 냉각기를 구비한 반응기에, 2-하이드록시-6-나프토산 1034.99g(5.5몰), 2,6-나프탈렌다이카복실산 378.33g(1.75몰), 테레프탈산 83.07g(0.5몰), 하이드로퀴논 272.52g(2.475몰, 2,6-나프탈렌다이카복실산 및 테레프탈산의 합계 몰량에 대하여 0.225몰 과잉), 무수 아세트산 1226.87g(12몰), 및 촉매로서 1-메틸이미다졸 0.17g을 넣었다. 반응기 내의 가스를 질소 가스로 치환한 후, 질소 가스 기류하, 교반하면서, 실온에서 145℃까지 15분에 걸쳐 승온시키고, 145℃에서 1시간 환류시켰다.
- [0441] 이어서, 부생한 아세트산 및 미반응의 무수 아세트산을 증류 제거하면서, 145℃에서 310℃까지 3시간 30분에 걸쳐 승온시키며, 310℃에서 3시간 유지한 후, 고체 형상의 액정 폴리에스터 (LC-C)를 취출하고, 이 액정 폴리에스터 (LC-C)를 실온까지 냉각했다. 이 폴리에스터 (LC-C)의 유동 개시 온도는, 265℃였다.
- [0442] [액정 폴리에스터 입자 (F-2)의 제조]
- [0443] 제트밀((주) 구리모토 닛코쇼제 "KJ-200")를 이용하여, 액정 폴리에스터 (LC-C)를 분쇄하여, 액정 폴리에스터 입자 (F-2)를 얻었다. 이 액정 폴리에스터 입자의 평균 입경은 9μm였다.
- [0444] F-3: 시판 중인 평균 입경 0.5μm의 실리카 미립자(SO-C2, (주)아드마텍스제)를 이용하고, 고형분량이 표 1에 기재된 양이 되도록 이용했다.
- [0445] F-4: 질화 붕소 입자, 융점>500℃, HP40MF100(미쯔시마 고킨테쓰(주)제), 유전 탄젠트 0.0007
- [0446] F-5: 시판 중인 평균 입경 0.5μm의 실리카 미립자(SC2050-MB, (주)아드마텍스제)
- [0447] M-1: 시판 중인 저유전 접착제(폴리머형의 경화성 화합물을 주로 포함하는 SLK(신에쓰 가가쿠 고교(주)제)의 바니시를 이용했다.)
- [0448] M-2: 시판 중인 아미노페놀형 에폭시 수지(jER630LSD, 미쓰비시 케미컬(주)제)를 이용하고, 고형분량이 표 1에 기재된 양이 되도록 이용했다.
- [0449] M-3: 시판 중인 에폭시 수지(jER YX8800, 미쓰비시 케미컬(주)제)
- [0450] (실시에 1~12, 및, 비교예 1)
- [0451] 하기의 유연에 준하여 제막, 및, 편면 구리 피복 적층판의 제작을 행했다.
- [0452] [공유연 A(용액 제막)]
- [0453] -폴리머 용액의 조제-
- [0454] 상기 액정 폴리머, 및, 첨가제를 N-메틸피롤리돈에 더하고, 질소 분위기하, 140℃ 4시간 교반하여, 액정 폴리머 용액을 얻었다. 액정 폴리머와 첨가제는, 표 1에 기재된 체적 비율로 첨가했다.
- [0455] 계속해서, 먼저, 공칭 구멍 직경 10μm의 소결 섬유 금속 필터를 통과시키고, 이어서 동일하게 공칭 구멍 직경 10μm의 소결 섬유 금속 필터를 통과시켜, 각 폴리머 용액을 각각 얻었다.
- [0456] 또한, 첨가제가 N-메틸피롤리돈에 용해되지 않는 경우나, 140℃에서 변성하는 경우는, 첨가제를 첨가하지 않고 폴리머 용액을 조제하고, 상기 소결 섬유 금속 필터에 통과시킨 후에 첨가제를 첨가하여, 교반했다.
- [0457] -편면 구리 피복 적층판의 제작-
- [0458] 얻어진 층 A용, 층 B용, 및, 층 C용의 폴리머 용액을, 공유연용으로 조정된 피드 블록을 장비(裝備)한 유연 다이에 송액하고, 구리박(후쿠다 긴조쿠하쿠혼 고교(주)제, CF-T9DA-SV-12, 평균 두께 12μm)의 처리면 상에, 구리박과 층 C가 접하도록 유연했다. 40℃에서 4시간 건조하며, 이어서 120℃에서 3시간 건조함으로써, 유연막으로부터 용매를 제거하고, 구리층과 필름을 갖는 적층체(편면 구리 피복 적층판)를 얻었다.
- [0459] -양면 구리 피복 적층판의 제작(제작예 1, 제작예 2)-
- [0460] ~구리 피복 적층판 전구체 공정~
- [0461] 얻어진 편면 구리 피복 적층판에 대하여, 구리박(후쿠다 긴조쿠하쿠혼 고교(주)제, CF-T9DA-SV-12, 평균 두께 12μm)의 처리면이, 필름과 접하도록 올리고, 래미네이터(닛코·머티리얼즈(주)제 "진공 래미네이터 V-130")를 사용하여, 140℃ 및 래미네이팅압 0.4MPa의 조건에서 1분간의 래미네이팅 처리를 행하여, 양면 구리박 적층판의 전구체를 얻었다.

- [0462] ~본열압착 공정~
- [0463] 열압착기((주)도요 세이키 세이사쿠쇼제 "MP-SNL")를 이용하여, 얻어진 구리 피복 적층판 전구체를 300℃ 4.5MPa의 조건에서 60분간 열압착함으로써, 양면 구리 피복 적층판을 제작했다.
- [0464] [공유연 B(용액 제막)]
- [0465] -폴리머 용액의 조제-
- [0466] 상기 액정 폴리머, 및, 첨가제를 N-메틸피롤리돈에 더하고, 질소 분위기하, 140℃ 4시간 교반하여, 액정 폴리머 용액을 얻었다. 액정 폴리머와 첨가제는, 표 1에 기재된 체적 비율로 첨가했다.
- [0467] 계속해서, 먼저, 공칭 구멍 직경 10 μm의 소결 섬유 금속 필터를 통과시키고, 이어서 동일하게 공칭 구멍 직경 10 μm의 소결 섬유 금속 필터를 통과시켜, 각 폴리머 용액을 각각 얻었다.
- [0468] 또한, 첨가제가 N-메틸피롤리돈에 용해되지 않는 경우나, 140℃에서 변성하는 경우는, 첨가제를 첨가하지 않고 폴리머 용액을 조제하고, 상기 소결 섬유 금속 필터에 통과시킨 후에 첨가제를 첨가하여, 교반했다.
- [0469] -편면 구리 피복 적층판의 제작-
- [0470] 얻어진 층 A용, 층 B용, 및, 층 C용의 폴리머 용액을, 공유연용으로 조정된 멀티 매니폴드를 장비한 유연 다이에 송액하고, 구리박(후쿠다 긴조쿠하쿠혼 고교(주)제, CF-T9DA-SV-12, 평균 두께 12 μm)의 처리면 상에, 구리박과 층 A가 접하도록 유연했다. 40℃에서 4시간 건조하고, 계속해서 120℃에서 3시간 건조함으로써, 유연막으로부터 용매를 제거했다. 또한, 질소 분위기하에서 실온(25℃)으로부터 270℃까지 서서히 승온시키고, 그 온도에서 2시간 유지하는 열처리를 행하여, 구리층과 필름을 갖는 적층체(편면 구리 피복 적층판)를 얻었다.
- [0471] -양면 구리 피복 적층판의 제작(제작예 3, 제작예 4)-
- [0472] ~구리 피복 적층판 전구체 공정~
- [0473] 얻어진 편면 구리 피복 적층판에 대하여, 구리박(후쿠다 긴조쿠하쿠혼 고교(주)제, CF-T9DA-SV-12, 평균 두께 12 μm)의 처리면이, 필름과 접하도록 올리고, 래미네이터(닛코·머티리얼즈(주)제 "진공 래미네이터 V-130")를 사용하여, 140℃ 및 래미네이팅압 0.4MPa의 조건에서 1분간의 래미네이팅 처리를 행하여, 양면 구리박 적층판의 전구체를 얻었다.
- [0474] ~본열압착 공정~
- [0475] 열압착기((주)도요 세이키 세이사쿠쇼제 "MP-SNL")를 이용하여, 얻어진 구리 피복 적층판 전구체를 300℃ 4.5MPa의 조건에서 60분간 열압착함으로써, 양면 구리 피복 적층판을 제작했다.
- [0476] [압출(용융 제막)]
- [0477] -수지 펠릿의 제작-
- [0478] 상기 폴리머의 분말, 및, 첨가제를 혼합하고, 이축 압출기를 이용하여 질소 분위기하에서 펠릿화했다. 얻어진 층 A용의 펠릿은, 80℃의 건조 공기로 건조시킨 후 이용했다.
- [0479] -필름의 제작-
- [0480] 얻어진 펠릿을, 스크류 직경 50mm의 이축 압출기의 동일 공급구로부터 실린더 내로 공급하고, 340℃~350℃에서 가열 혼련하여 혼련물을 얻었다. 계속해서, 층 A용의 혼련물을, 각각 멀티 매니폴드 구조의 T다이에 송액하고, 용융 상태의 필름상의 혼련물을 토출시켜, 칠 롤 상에서 고화시켰다. 얻어진 필름을 칠 롤로부터 박리하고, 텐터 연신하여 탄성률의 이방성(MD/TD)을 2 이하로 조정하여, 폴리머 필름을 얻었다.
- [0481] 또한, 층 B용의 폴리머 용액, 및 층 C용의 폴리머 용액을, 코로나 처리를 실시한 층 A의 일방의 면(층 B), 및, 또 일방의 면(층 C)에, 다이 코터로 도포하며, 40℃에서 4시간 건조하고, 계속해서 120℃에서 3시간 건조함으로써, 도포막으로부터 용매를 제거하여, 폴리머 필름을 얻었다.
- [0482] -편면 구리 피복 적층판의 제작-
- [0483] 얻어진 폴리머 필름의 층 C 측의 면에, 구리박(후쿠다 긴조쿠하쿠혼 고교(주)제, CF-T9DA-SV-12, 평균 두께 12 μm)의 처리면이 접하도록 올리고, 래미네이터(닛코·머티리얼즈(주)제 "진공 래미네이터 V-130")를 사용하여, 140℃ 및 래미네이팅압 0.4MPa의 조건에서 1분간의 래미네이팅 처리를 행하여, 편면 구리박 적층판의 전구체를

얻었다.

- [0484] -양면 구리 피복 적층판의 제작(제작예 5, 제작예 6)-
- [0485] 얻어진 폴리머 필름을, 한 쌍의 구리박(후쿠다 긴조쿠하쿠훈 고교(주)제, CF-T9DA-SV-12, 평균 두께 12 μ m)으로, 구리박의 처리면과 필름이 접하도록 배치하여 사이에 끼우고, 래미네이터(닛코·머티리얼즈(주)제 "진공 래미네이터 V-130")를 사용하여, 140℃ 및 래미네이팅압 0.4MPa의 조건에서 1분간의 래미네이팅 처리를 행하여, 양면 구리박 적층판의 전구체를 얻었다.
- [0486] ~본열압착 공정~
- [0487] 열압착기((주)도요 세이키 세이사쿠쇼제 "MP-SNL")를 이용하여, 얻어진 구리 피복 적층판 전구체를 300℃ 4.5MPa의 조건에서 60분간 열압착함으로써, 양면 구리 피복 적층판을 제작했다.
- [0488] <플렉시블 배선 기판의 제작>
- [0489] 상기 편면 구리 피복 적층판 및 상기 양면 구리 피복 적층판을 이용하여, 외층 플레인(그라운드층)의 4층 스트립 라인 구조를 갖는 플렉시블 배선 기판을 제작했다.
- [0490] [배선 기재의 형성 공정]
- [0491] 공지의 포토패브리케이션 수법에 따라, 상기 양면 구리 피복 적층판의 구리박을 패터닝하여, 3쌍의 신호선을 포함하는 배선 기재를 제작했다. 신호선의 길이는 100mm, 폭은 특성 임피던스가 50 Ω 이 되도록 설정했다.
- [0492] [적층 공정]
- [0493] 상기 배선 기재 및 한 쌍의 상기 편면 구리 피복 적층판을 이용하고, 편면 구리 피복 적층판의 필름 측이 배선 기재와 접하도록, 편면 구리 피복 적층판/배선 기재/편면 구리 피복 적층판이 되도록 중첩했다. 진공 프레스 장치를 사용하여, 표 1에 기재된 온도로 적층하여, 플렉시블 배선 기판을 제작했다. 또한, 상기 양면 구리 피복 적층판은, 프레스 온도에 따라, 표 2에 기재된 제작예 1~6의 필름을 이용한 것을 구분하여 사용했다.
- [0494] 제작한 플렉시블 배선 기판을 이용하여, 배선의 왜곡에 관한 평가를 행했다. 평가 방법은 이하와 같다. 평가 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0495] <배선 왜곡>
- [0496] 플렉시블 배선 기판을 마이크로톰으로 절삭하고, 단면을 광학 현미경으로 관찰하여, 하기의 평가 기준에 근거하여, 배선의 왜곡을 평가했다.
- [0497] A: 신호선 및 그라운드선에 왜곡이 확인되지 않는다.
- [0498] B: 신호선에 왜곡은 확인되지 않지만, 그라운드선에 왜곡이 확인된다.
- [0499] C: 1쌍의 신호선에 왜곡이 확인된다.
- [0500] D: 2쌍 또는 3쌍의 신호선에 왜곡이 확인된다.

[0501]

[표 1]

	총 B(공기 속 표준)						총 A(표어중)						총 C(구리바 측 표준)						적중세		평가 결과				
	역정 필터		참가계		단정률 (GPa)		역정 필터		참가계		단정률 (GPa)		역정 필터		참가계		단정률 (GPa)		배선 기준 온도 (°C)	필름	적중세	평가 결과			
	종류 (필름/종류)	함유량 (필름/종류)	160°C 800°C	두께 (μm)	종류	함유량 (필름/종류)	160°C 800°C	두께 (μm)	종류	함유량 (필름/종류)	160°C 800°C	두께 (μm)	종류	함유량 (필름/종류)	160°C 800°C	두께 (μm)	종류	함유량 (필름/종류)					160°C 800°C	두께 (μm)	
실시예 1	LC-A	50	A-1	50	0.4	0.1	13	LC-A	100	-	0.9	0.4	35	LC-A	50	M-1	50	0.6	0.2	2	공유연제각예 2 A	300	0.003	35	C
실시예 2	LC-A	50	A-1	50	0.4	0.1	13	LC-A	100	-	0.9	0.4	35	LC-A	50	M-1	50	0.6	0.2	2	공유연제각예 2 A	180	0.003	35	B
실시예 3	LC-A	50	A-1	50	0.4	0.1	13	LC-A	50	F-1	2.3	1.1	35	LC-A	50	M-1	50	0.6	0.2	2	공유연제각예 2 A	300	0.002	19	A
비교예 1	LC-A	100	-	-	0.9	0.4	2	LC-A	100	-	0.9	0.4	46	LC-A	100	-	-	0.9	0.4	2	공유연제각예 2 A	300	0.003	33	D
실시예 4	LC-B	20	A-2	80	3E-06	2E-06	15	LC-B	50	F-2	0.8	0.3	33	LC-B	95	M-2	5	0.9	0.4	2	공유연제각예 2 B	160	0.003	37	A
실시예 5	LC-B	40	A-2	60	5E-06	8E-06	15	LC-B	50	F-2	0.8	0.3	33	LC-B	95	M-2	5	0.9	0.4	2	공유연제각예 2 B	160	0.003	37	A
실시예 6	LC-B	20	A-3	80	3E-05	2E-05	15	LC-B	50	F-2	0.8	0.3	33	LC-B	95	M-2	5	0.9	0.4	2	공유연제각예 2 B	160	0.003	37	A
실시예 7	LC-B	40	A-2	60	5E-06	8E-06	15	LC-B	50	F-3	2.3	1.1	33	LC-B	95	M-2	5	0.9	0.4	2	공유연제각예 2 B	160	0.003	18	A
실시예 8	LC-B	40	A-2	60	5E-06	8E-06	15	LC-B	50	F-4	2.4	1.2	33	LC-B	95	M-2	5	0.9	0.4	2	공유연제각예 2 B	160	0.003	20	A
실시예 9	LC-B	40	A-4	60	1E-05	1E-05	15	LC-B	50	F-2	0.8	0.3	33	LC-B	95	M-2	5	0.9	0.4	2	공유연제각예 2 B	160	0.003	37	A
실시예 10	LC-B	40	A-5	60	0.002	0.001	15	LC-B	50	F-2	0.8	0.3	33	LC-B	95	M-2	5	0.9	0.4	2	공유연제각예 2 B	160	0.003	37	B
실시예 11	LC-B	40	A-2	60	5E-06	8E-06	15	LC-C	100	-	0.9	0.4	46	LC-B	95	M-2	5	0.9	0.4	2	입출 5	160	0.002	18	A
실시예 12	LC-D	40	A-2	60	5E-06	8E-06	15	LC-D	50	F-2	0.8	0.3	33	LC-D	95	M-2	5	0.9	0.4	2	공유연제각예 2 B	160	0.003	37	A

[0502]

[0503] [표 2]

제각예	중 B(공기 측 표준)						중 A(코어층)						중 C(구리박 측 표준)						평가 결과				
	액정 폴리머		첨가제	단성률(GPa)		두께 (µm)	액정 폴리머		첨가제	단성률(GPa)		두께 (µm)	액정 폴리머		첨가제	단성률(GPa)		두께 (µm)	계수	평가 결과			
	종류	함유량 (질량%)		160°C	300°C		종류	함유량 (질량%)		160°C	300°C		종류	함유량 (질량%)		160°C	300°C				종류	함유량 (질량%)	160°C
제각예 1	LC-A	50	M-1	50	0.6	0.2	2	LC-A	100	-	0.9	0.4	46	LC-A	50	M-1	50	0.6	0.2	2	공유연 A	0.003	33
제각예 2	LC-A	50	M-1	50	0.6	0.2	2	LC-A	50	F-1	50	1.1	46	LC-A	50	M-1	50	0.6	0.2	2	공유연 A	0.003	17
제각예 3	LC-B	95	M-2	5	0.6	0.2	2	LC-B	100	-	0.9	0.4	46	LC-B	95	M-2	5	0.6	0.2	2	공유연 B	0.003	33
제각예 4	LC-B	95	M-2	5	0.6	0.2	2	LC-B	50	F-1	50	1.1	46	LC-B	95	M-2	5	0.6	0.2	2	공유연 B	0.003	20
제각예 5	LC-B	95	M-2	5	0.6	0.2	2	LC-C	100	-	0.9	0.4	46	LC-B	95	M-2	5	0.6	0.2	2	합출	0.002	17
제각예 6	LC-B	95	M-2	5	0.6	0.2	2	LC-C	100	-	0.9	0.4	46	LC-B	95	M-2	5	0.6	0.2	2	합출	0.002	17

[0504]

[0505] 표 1에 나타내는 바와 같이, 실시예 1~실시예 12에서는, 유전 탄젠트가, 0.01 이하이며, 또한 배선의 왜곡이 억제되어, 플렉시블 배선 기관의 전송 손실이 허용 내인 것을 알 수 있었다.

[0506] 한편, 비교예 1에서는, 프레스 온도에 있어서의 표면의 탄성률 저하가 불충분하지 않고, 배선의 왜곡이 발생하여, 플렉시블 배선 기관의 전송 손실이 악화되는 것을 알 수 있었다.

[0507] 2021년 1월 29일에 출원된 일본 특허출원 제2021-013762호의 개시는, 그 전체가 참조에 의하여 본 명세서에 인용된다.

[0508] 본 명세서에 기재된 모든 문헌, 특허출원, 및, 기술 규격은, 개개의 문헌, 특허출원, 및, 기술 규격이 참조에 의하여 인용되는 것이 구체적이고 또한 개개에 기재된 경우와 동일한 정도로, 본 명세서 중에 참조에 의하여 인용된다.