(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7598756号
(P7598756)

(45)発行日　令和6年12月12日(2024.12.12)

(24)登録日　令和6年12月4日(2024.12.4)

(51)国際特許分類			FI		
B32B	*27/30*	*(2006.01)*	B32B	27/30	D
B32B	*15/08*	*(2006.01)*	B32B	15/08	J
H05K	*1/03*	*(2006.01)*	H05K	1/03	610N
C09J	*7/35*	*(2018.01)*	C09J	7/35	
C09J	*179/08*	*(2006.01)*	C09J	179/08	Z

請求項の数　9　（全36頁）

(21)出願番号　特願2020-215510(P2020-215510)
(22)出願日　令和2年12月24日(2020.12.24)
(65)公開番号　特開2022-101117(P2022-101117A)
(43)公開日　令和4年7月6日(2022.7.6)
審査請求日　令和5年11月9日(2023.11.9)

(73)特許権者　000006644
日鉄ケミカル＆マテリアル株式会社
東京都中央区日本橋一丁目１３番１号
(74)代理人　100115118
弁理士　渡邊 和浩
(74)代理人　100095588
弁理士　田治米 登
(74)代理人　100094422
弁理士　田治米 惠子
(74)代理人　110000224
弁理士法人田治米国際特許事務所
(72)発明者　永易 杏菜
東京都中央区日本橋一丁目１３番１号
日鉄ケミカル＆マテリアル株式会社内
(72)発明者　西山 哲平

最終頁に続く

(54)【発明の名称】　樹脂フィルム、金属張積層板及び回路基板

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

ポリテトラフルオロエチレン層と、

前記ポリテトラフルオロエチレン層の片側に積層された第１接着剤層と、

前記ポリテトラフルオロエチレン層の前記第１接着剤層とは反対側に積層された第２接着剤層と、

を備えた樹脂フィルムであって、

前記第１接着剤層及び前記第２接着剤層が、樹脂成分としてポリイミドを含有し、

前記ポリイミドがテトラカルボン酸無水物成分から誘導される酸無水物残基及びジアミン成分から誘導されるジアミン残基を含有するとともに、全ジアミン残基に対し、ダイマー酸の二つの末端カルボン酸基が１級アミノメチル基又はアミノ基に置換されてなるダイマー酸由来のジアミンから誘導されるジアミン残基を５０モル％以上含有するものであり、

前記第１接着剤層及び前記第２接着剤層の５０℃における貯蔵弾性率が、それぞれ独立に１８００ＭＰａ以下であり、１８０～２６０℃における貯蔵弾性率の最大値が、それぞれ独立に８００ＭＰａ以下であることを特徴とする樹脂フィルム。

【請求項２】

樹脂フィルム全体の１０ＧＨｚにおける誘電正接が０．００１６以下である請求項１に記載の樹脂フィルム。

【請求項３】

前記第１接着剤層及び前記第２接着剤層は、それぞれガラス転移温度（Ｔｇ）が１８０

℃以下である請求項１に記載の樹脂フィルム。

【請求項４】

前記ポリテトラフルオロエチレン層の厚みをT_{FE}、前記第１接着剤層の厚みをT_{B1}、前記第２接着剤層の厚みをT_{B2}としたとき、以下の関係を有する請求項１に記載の樹脂フィルム。

$$0.15 \leqq (T_{B1}+T_{B2})/(T_{FE}+T_{B1}+T_{B2}) \leqq 0.70$$

【請求項５】

第１金属層と、前記第１金属層の少なくとも片側の面に積層された第１絶縁樹脂層と、を有する第１片面金属張積層板と、

第２金属層と、前記第２金属層の少なくとも片側の面に積層された第２絶縁樹脂層と、を有する第２片面金属張積層板と、

前記第１絶縁樹脂層及び前記第２絶縁樹脂層に当接するように配置されて、前記第１片面金属張積層板と前記第２片面金属張積層板との間に積層された中間樹脂層と、を備えた金属張積層板であって、

前記中間樹脂層が、請求項１～４のいずれか１項に記載の樹脂フィルムからなることを特徴とする金属張積層板。

【請求項６】

前記第１絶縁樹脂層と前記中間樹脂層と前記第２絶縁樹脂層の合計厚みＴ１が５０～５００μｍの範囲内であり、かつ、前記合計厚みＴ１に対する前記中間樹脂層の厚みＴ２の比率（Ｔ２／Ｔ１）が０．５０～０．９０の範囲内である請求項５に記載の金属張積層板。

【請求項７】

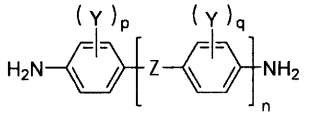
前記第１絶縁樹脂層及び前記第２絶縁樹脂層は、共に、熱可塑性ポリイミド層、非熱可塑性ポリイミド層及び熱可塑性ポリイミド層がこの順に積層された多層構造を有し、

前記中間樹脂層は、２つの前記熱可塑性ポリイミド層に接して設けられている請求項５に記載の金属張積層板。

【請求項８】

前記非熱可塑性ポリイミド層を構成する非熱可塑性ポリイミドは、テトラカルボン酸残基及びジアミン残基を含み、全ジアミン残基の１００モル部に対して、下記一般式（Ａ１）で表されるジアミン化合物から誘導されるジアミン残基の含有量が８０モル部以上である請求項７に記載の金属張積層板。

【化１】



… (A1)

［式（Ａ１）において、連結基Ｚは単結合又は－ＣＯＯ－を示し、Ｙは独立に、ハロゲン原子若しくはフェニル基で置換されてもよい炭素数１～３の１価の炭化水素、又は炭素数１～３のアルコキシ基、又は炭素数１～３のパーフルオロアルキル基、又はアルケニル基を示し、ｎは０～２の整数を示し、ｐ及びｑは独立に０～４の整数を示す。］

【請求項９】

第１配線層と、前記第１配線層の少なくとも片側の面に積層された第１絶縁樹脂層と、を有する第１回路基板と、

第２配線層と、前記第２配線層の少なくとも片側の面に積層された第２絶縁樹脂層と、を有する第２回路基板と、

前記第１絶縁樹脂層及び前記第２絶縁樹脂層に当接するように配置されて、前記第１回路基板と前記第２回路基板との間に積層された中間樹脂層と、を備えた回路基板であって、

前記中間樹脂層が、請求項１～４のいずれか１項に記載の樹脂フィルムからなることを特徴とする回路基板。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、例えば回路基板材料として有用な樹脂フィルム、これを用いる金属張積層板及び回路基板に関する。

【背景技術】

【０００２】

近年、電子機器の小型化、軽量化、省スペース化の進展に伴い、薄く軽量で、可撓性を有し、屈曲を繰り返しても優れた耐久性を持つフレキシブルプリント配線板（ＦＰＣ；Ｆｌｅｘｉｂｌｅ Ｐｒｉｎｔｅｄ Ｃｉｒｃｕｉｔｓ）の需要が増大している。ＦＰＣは、限られたスペースでも立体的かつ高密度の実装が可能であるため、例えば、ＨＤＤ、ＤＶＤ、スマートフォン等の電子機器の可動部分の配線や、ケーブル、コネクター等の部品にその用途が拡大しつつある。

【０００３】

高密度化に加えて、機器の高性能化が進んだことから、伝送信号の高周波化への対応も必要とされている。高周波信号を伝送する際に、伝送経路における伝送損失が大きい場合、電気信号のロスや信号の遅延時間が長くなるなどの不都合が生じる。そのため、今後はＦＰＣにおいても、伝送損失の低減が重要となる。高周波信号伝送に対応するために、ＦＰＣ材料として、低誘電率、低誘電正接のフッ素系樹脂を誘電体層とすることが検討されている（例えば、特許文献１、２）。

【０００４】

特許文献１では、非熱可塑性ポリイミド層をベース層とし、その片側又は両側にフッ素系樹脂の接着剤層を積層し、さらに銅箔を積層した構造のＣＣＬを開示している。しかし、特許文献１の積層構造では、ベース層で寸法安定性を担保する必要があることから、ベース層の厚みに比較して接着剤層の厚みを大きくすることができず、誘電特性の改善効果に限界がある、という問題があった。

【０００５】

フッ素系樹脂の中でも、ポリテトラフルオロエチレン（以下、ＰＴＦＥと略すことがある）は、誘電特性に優れているものの、寸法安定性や、他の層との接着性が低いという課題がある。そのため、特許文献２では、フッ素系樹脂としてテトラフルオロエチレン－ヘキサフルオロプロピレン共重合体（ＦＥＰ）及びテトラフルオロエチレン・パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（ＰＦＡ）が用いられており、ＰＴＦＥはこれらに比較してピール強度が著しく劣る比較例として位置付けられている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００６】

【文献】国際公開ＷＯ２０２０／２１３５１５号

【文献】特開２０１７－２４２６５号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００７】

本発明の目的は、ＰＴＦＥを使用し、高周波信号の伝送においても伝送損失の低減が可能で、かつ、層間の接着性と寸法安定性に優れた樹脂フィルム、金属張積層板及び回路基板を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【０００８】

本発明者らは、鋭意研究の結果、ＰＴＦＥ層を、所定の貯蔵弾性率を有する接着剤層で挟み込んだサンドイッチ構造の樹脂フィルムとすることにより、上記課題を解決できるこ

とを見出し、本発明を完成した。

【０００９】

本発明の樹脂フィルムは、ポリテトラフルオロエチレン層と、前記ポリテトラフルオロエチレン層の片側に積層された第１接着剤層と、前記ポリテトラフルオロエチレン層の前記第１接着剤層とは反対側に積層された第２接着剤層と、を備えた樹脂フィルムである。

本発明の樹脂フィルムは、前記第１接着剤層及び前記第２接着剤層の５０℃における貯蔵弾性率が、それぞれ独立に１８００ＭＰａ以下であり、１８０～２６０℃における貯蔵弾性率の最大値が、それぞれ独立に８００ＭＰａ以下であることを特徴とする。

【００１０】

本発明の樹脂フィルムは、樹脂フィルム全体の１０ＧＨｚにおける誘電正接が０．００１６以下であってもよい。

【００１１】

本発明の樹脂フィルムにおいて、前記第１接着剤層及び前記第２接着剤層は、それぞれガラス転移温度（Ｔｇ）が１８０℃以下であってもよい。

【００１２】

本発明の樹脂フィルムは、前記第１接着剤層及び前記第２接着剤層が、樹脂成分としてポリイミドを含有するものであってもよい。この場合、前記ポリイミドがテトラカルボン酸無水物成分から誘導される酸無水物残基及びジアミン成分から誘導されるジアミン残基を含有するとともに、全ジアミン残基に対し、ダイマー酸の二つの末端カルボン酸基が１級アミノメチル基又はアミノ基に置換されてなるダイマー酸由来のジアミンから誘導されるジアミン残基を５０モル％以上含有するものであってもよい。

【００１３】

本発明の樹脂フィルムは、前記ポリテトラフルオロエチレン層の厚みをＴＦＥ、前記第１接着剤層の厚みをT_{B1}、前記第２接着剤層の厚みをT_{B2}としたとき、以下の関係を有するものであってもよい。

$$0.15 \leqq (T_{B1}+T_{B2})/(T_{FE}+T_{B1}+T_{B2}) \leqq 0.70$$

【００１４】

本発明の金属張積層板は、第１金属層と、前記第１金属層の少なくとも片側の面に積層された第１絶縁樹脂層と、を有する第１片面金属張積層板と、

第２金属層と、前記第２金属層の少なくとも片側の面に積層された第２絶縁樹脂層と、を有する第２片面金属張積層板と、

前記第１絶縁樹脂層及び前記第２絶縁樹脂層に当接するように配置されて、前記第１片面金属張積層板と前記第２片面金属張積層板との間に積層された中間樹脂層と、を備えた金属張積層板である。

そして、本発明の金属張積層板は、前記中間樹脂層が、上記のいずれかの樹脂フィルムからなることを特徴とする。

【００１５】

本発明の金属張積層板は、前記第１絶縁樹脂層と前記中間樹脂層と前記第２絶縁樹脂層の合計厚みＴ１が５０～５００μｍの範囲内であってもよく、かつ、前記合計厚みＴ１に対する前記中間樹脂層の厚みＴ２の比率（Ｔ２／Ｔ１）が０．５０～０．９０の範囲内であってもよい。

【００１６】

本発明の金属張積層板においては、前記第１絶縁樹脂層及び前記第２絶縁樹脂層は、共に、熱可塑性ポリイミド層、非熱可塑性ポリイミド層及び熱可塑性ポリイミド層がこの順に積層された多層構造を有していてもよく、前記中間樹脂層は、２つの前記熱可塑性ポリイミド層に接して設けられていてもよい。

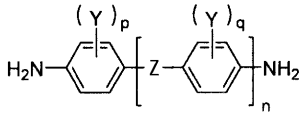
【００１７】

本発明の金属張積層板において、前記非熱可塑性ポリイミド層を構成する非熱可塑性ポリイミドは、テトラカルボン酸残基及びジアミン残基を含み、全ジアミン残基の１００モル部に対して、下記一般式（Ａ１）で表されるジアミン化合物から誘導されるジアミン残

基の含有量が８０モル部以上であってもよい。

【００１８】

【化１】



… (A1)

【００１９】

式（Ａ１）において、連結基Ｚは単結合又は－ＣＯＯ－を示し、Ｙは独立に、ハロゲン原子若しくはフェニル基で置換されてもよい炭素数１～３の１価の炭化水素、又は炭素数１～３のアルコキシ基、又は炭素数１～３のパーフルオロアルキル基、又はアルケニル基を示し、ｎは０～２の整数を示し、ｐ及びｑは独立に０～４の整数を示す。

【００２０】

本発明の回路基板は、第１配線層と、前記第１配線層の少なくとも片側の面に積層された第１絶縁樹脂層と、を有する第１回路基板と、

第２配線層と、前記第２配線層の少なくとも片側の面に積層された第２絶縁樹脂層と、を有する第２回路基板と、

前記第１絶縁樹脂層及び前記第２絶縁樹脂層に当接するように配置されて、前記第１回路基板と前記第２回路基板との間に積層された中間樹脂層と、を備えた回路基板である。

そして、本発明の回路基板は、前記中間樹脂層が、上記のいずれかの樹脂フィルムからなることを特徴とする。

【発明の効果】

【００２１】

本発明の樹脂フィルムは、ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）層を所定の貯蔵弾性率を有する接着剤層で挟み込んだサンドイッチ構造を有するため、誘電特性及び寸法安定性に優れている。すなわち、湿度変化が大きな環境下でも、誘電正接の変化が小さく、リジッド基板やフレキシブル基板などの回路基板の絶縁層として適用した場合、伝送損失を効果的に低減できる。また、ＰＴＦＥ層に所定の貯蔵弾性率弾性の接着剤層を積層することで、高熱膨張係数で寸法安定性が悪く、他の絶縁フィルムとの密着性が低いＰＴＦＥ層の欠点を補うことが可能となる。

従って、本発明の樹脂フィルムを使用した回路基板において、高周波信号伝送時の伝送損失の低減が可能であり、かつ、優れた層間の接着性と寸法安定性を確保できる。

また、本発明の金属張積層板は、上記樹脂フィルムを介在させて２つの片面金属張積層板を貼り合わせた構造であるため、絶縁樹脂層の厚みを大きくすることが可能であり、高周波信号伝送時の伝送損失の低減が可能であり、しかも、寸法安定性に優れている。

従って、本発明の樹脂フィルム又は金属張積層板を使用することによって、回路基板における高周波化への対応が可能となり、信頼性及び歩留まりの向上も図ることができる。

【図面の簡単な説明】

【００２２】

【図１】本発明の一実施の形態の樹脂フィルムの断面構造を示す模式図である。

【図２】本発明の一実施の形態の金属張積層板の構成を示す模式図である。

【図３】本発明の好ましい実施の形態の金属張積層板の構成を示す模式的断面図である。

【発明を実施するための形態】

【００２３】

本発明の実施の形態について、適宜図面を参照して説明する。

【００２４】
［樹脂フィルム］
図１は、本発明の一実施の形態にかかる樹脂フィルム（Ａ）の構成を示す模式図である。樹脂フィルム（Ａ）は、ＰＴＦＥ層（ＦＥ）と、ＰＴＦＥ層（ＦＥ）の片側に積層された第１接着剤層（Ｂ１）と、ＰＴＦＥ層（ＦＥ）の第１接着剤層（Ｂ１）とは反対側に積層された第２接着剤層（Ｂ２）と、を備えている。樹脂フィルム（Ａ）は、ＰＴＦＥ層（ＦＥ）を第１接着剤層（Ｂ１）及び第２接着剤層（Ｂ２）で挟み込んだサンドイッチ構造を有している。
【００２５】
［ＰＴＦＥ層］
ＰＴＦＥ層（ＦＥ）は、樹脂成分の主成分として、好ましくは樹脂成分の７０重量％以上、より好ましくは樹脂成分の９０重量％以上、最も好ましくは樹脂成分の全部として、ＰＴＦＥを含有する層であればよい。なお、樹脂成分の主成分とは、全樹脂成分に対して５０重量％を超えて含まれる成分を意味する。ＰＴＦＥは、誘電特性の周波数依存性がほとんどなく、非常に優れた誘電特性を有するとともに、難燃性向上にも寄与する。
【００２６】
ＰＴＦＥ層（ＦＥ）は、樹脂フィルム（Ａ）全体の誘電特性を優れたものにするため、単体として、１０ＧＨｚにおける比誘電率が、好ましくは２．０～３．０の範囲内、より好ましくは、２．０～２．５の範囲内であり、誘電正接が、好ましくは０．０００８以下であり、より好ましくは０．０００３以下であるものを用いることがよい。
【００２７】
また、ＰＴＦＥ層（ＦＥ）を形成するためのＰＴＦＥフィルムは、熱圧着によって第１接着剤層（Ｂ１）及び第２接着剤層（Ｂ２）との積層構造を形成するときのハンドリング性や接着性を担保する観点から、表面処理により密着性を向上させたものであることが好ましい。
【００２８】
ＰＴＦＥ層（ＦＥ）を形成するためのＰＴＦＥフィルムは、例えばプラズマ処理、プライマー処理、コロナ処理、化学処理などの表面処理が施されていてもよい。表面処理によって、第１接着剤層（Ｂ１）及び第２接着剤層（Ｂ２）との接着性を高めることが可能となる。ただし、本発明においては、第１接着剤層（Ｂ１）及び第２接着剤層（Ｂ２）が所定の貯蔵弾性率を有するため、ＰＴＦＥ層（ＦＥ）との接着性が良好であり、表面処理は必ずしも必要ではない。
【００２９】
樹脂フィルム（Ａ）を構成するＰＴＦＥ層（ＦＥ）は、任意成分として、例えば可塑剤、エポキシ樹脂などの他の樹脂成分、硬化剤、硬化促進剤、有機フィラー、無機フィラー、カップリング剤、難燃剤などを適宜含有することができる。
【００３０】
ＰＴＦＥ層（ＦＥ）としては、市販のＰＴＦＥフィルムを適宜選定して用いることができる。例えば、中興化成工業株式会社製（商品名；スカイブドテープＭＳＦ－１００、ＭＳＦ－２００など）、日東電工社製[商品名；ニトフロン（登録商標）]、ダイキン社製（商品名；ポリフロンＰＴＦＥ）などを好ましく使用可能である。
【００３１】
［第１接着剤層及び第２接着剤層］
第１接着剤層（Ｂ１）及び第２接着剤層（Ｂ２）は、５０℃における貯蔵弾性率が、それぞれ独立に１８００ＭＰａ以下であり、１８０～２６０℃における貯蔵弾性率の最大値がそれぞれ独立に８００ＭＰａ以下であり、好ましくは５００ＭＰａ以下の範囲内である。このような貯蔵弾性率とすることによって、ＰＴＦＥ層（ＦＥ）との接着性が担保されるとともに、熱圧着時の内部応力を緩和して回路加工後の寸法安定性を保持し、回路加工後の半田リフロー工程を経由した後においても、反りが生じにくくなる。
なお、第１接着剤層（Ｂ１）と第２接着剤層（Ｂ２）は、厚み、物性、材質等の構成が

同じでもよいし、異なっていてもよいが、同じ構成であることが好ましい。

【００３２】

第１接着剤層（Ｂ１）と第２接着剤層（Ｂ２）は、樹脂フィルム（Ａ）全体の誘電特性を良好に維持するため、それぞれ単体として、１０ＧＨｚにおける比誘電率が、好ましくは２～３．５の範囲内、より好ましくは、２～３の範囲内であり、誘電正接が、好ましくは０．００３未満であり、より好ましくは０．００２５以下であるものを用いることがよい。

【００３３】

第１接着剤層（Ｂ１）及び第２接着剤層（Ｂ２）は、それぞれガラス転移温度（Ｔｇ）が１８０℃以下であることが好ましく、より好ましくは１６０℃以下である。第１接着剤層（Ｂ１）及び第２接着剤層（Ｂ２）のＴｇを１８０℃以下とすることによって、低温での熱圧着が可能になるため、金属張積層板などとの積層時に発生する内部応力を緩和し、回路加工後の寸法変化を抑制できる。第１接着剤層（Ｂ１）及び第２接着剤層（Ｂ２）のＴｇが１８０℃を超えると、樹脂フィルム（Ａ）を金属張積層板などの間に介在させて接着する際の熱圧着温度が高くなり、回路加工後の寸法安定性を損なう恐れがある。

【００３４】

第１接着剤層（Ｂ１）及び第２接着剤層（Ｂ２）は、樹脂成分の主成分として、好ましくは樹脂成分の７０重量％以上、より好ましくは樹脂成分の９０重量％以上、最も好ましくは樹脂成分の全部としてポリイミドを含有するポリイミド層であることが好ましい。なお、樹脂成分の主成分とは、全樹脂成分に対して５０重量％を超えて含まれる成分を意味する。

第１接着剤層（Ｂ１）及び第２接着剤層（Ｂ２）がポリイミド層である場合、これらを構成するポリイミドは、テトラカルボン酸無水物成分から誘導される酸無水物残基及びジアミン成分から誘導されるジアミン残基を含有するとともに、全ジアミン残基に対し、ダイマー酸の二つの末端カルボン酸基が１級アミノメチル基又はアミノ基に置換されてなるダイマー酸由来のジアミンから誘導されるジアミン残基を５０モル％以上含有するポリイミドであることが好ましい。以下、第１接着剤層（Ｂ１）及び第２接着剤層（Ｂ２）を構成するポリイミドを「接着性ポリイミド」と記すことがある。なお、本発明において、「テトラカルボン酸残基」とは、テトラカルボン酸二無水物から誘導された４価の基のことを表し、「ジアミン残基」とは、ジアミン化合物から誘導された２価の基のことを表す。原料であるテトラカルボン酸無水物及びジアミン化合物をほぼ等モルで反応させた場合には、原料の種類とモル比に対して、ポリイミド中に含まれるテトラカルボン酸残基及びジアミン残基の種類とモル比をほぼ対応させることができる。

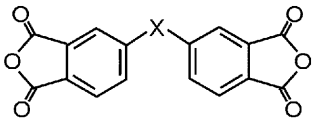
また、本発明で「ポリイミド」という場合、ポリイミドの他、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリエステルイミド、ポリシロキサンイミド、ポリベンズイミダゾールイミドなど、分子構造中にイミド基を有するポリマーからなる樹脂を意味する。

【００３５】

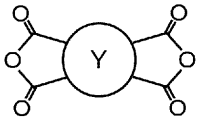
（酸無水物）

接着性ポリイミドは、原料として一般に熱可塑性ポリイミドに使用されるテトラカルボン酸無水物を特に制限なく使用できるが、全テトラカルボン酸無水物成分に対して、下記の一般式（１）及び／又は（２）で表されるテトラカルボン酸無水物を合計で９０モル％以上含有する原料を用いることが好ましい。換言すれば、接着性ポリイミドは、全テトラカルボン酸残基に対して、下記の一般式（１）及び／又は（２）で表されるテトラカルボン酸無水物から誘導されるテトラカルボン酸残基を、合計で９０モル％以上含有することが好ましい。下記の一般式（１）及び／又は（２）で表されるテトラカルボン酸無水物から誘導されるテトラカルボン酸残基を、全テトラカルボン酸残基に対して合計で９０モル％以上含有させることによって、接着性ポリイミドの柔軟性と耐熱性の両立が図りやすく好ましい。下記の一般式（１）及び／又は（２）で表されるテトラカルボン酸無水物から誘導されるテトラカルボン酸残基の合計が９０モル％未満では、接着性ポリイミドの溶剤溶解性が低下する傾向になる。

【００３６】
【化２】



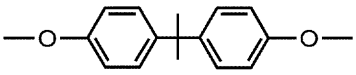
・・・（１）



・・・（２）

【００３７】
一般式（１）中、Ｘは、単結合、または、下式から選ばれる２価の基を示し、一般式（２）中、Ｙで表される環状部分は、４員環、５員環、６員環、７員環又は８員環から選ばれる環状飽和炭化水素基を形成していることを示す。
【００３８】
【化３】

—ＣＯ— ， —SO_2— ， —Ｏ— ，

—Ｃ（CF_3）$_2$—， 

—ＣＯＯ— または —ＣＯＯ—Ｚ—ＯＣＯ—

【００３９】
上記式において、Ｚは－C_6H_4－、－（CH_2）ｎ－又は－CH_2－ＣＨ（－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－CH_3）－CH_2－を示すが、ｎは１～２０の整数を示す。
【００４０】
上記一般式（１）で表されるテトラカルボン酸無水物としては、例えば、３，３’，４，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物（ＢＰＤＡ）、３,３',４,４'－ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物（ＢＴＤＡ）、３,３’,４,４’－ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物（ＤＳＤＡ）、４,４’－オキシジフタル酸無水物（ＯＤＰＡ）、４,４’－（ヘキサフルオロイソプロピリデン）ジフタル酸無水物（６ＦＤＡ）、２，２－ビス〔４－（３，４－ジカルボキシフェノキシ）フェニル〕プロパン二無水物（ＢＰＡＤＡ）、ｐ-フェニレンビス（トリメリット酸モノエステル酸無水物）（ＴＡＨＱ）、エチレングリコール ビスアンヒドロトリメリテート（ＴＭＥＧ）などを挙げることができる。これらの中でも特に３,３',４,４'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物（ＢＴＤＡ）が好ましい。ＢＴＤＡを使用する場合は、カルボニル基（ケトン基）が接着性に寄与するため、接着性ポリイミドの接着性を向上させることができる。また、ＢＴＤＡは分子骨格に存在するケトン基と、後述する架橋形成のためのアミノ化合物のアミノ基が反応してＣ＝Ｎ結合を形成する場合があり、耐熱性を向上させる効果を発現しやすい。このような観点から、全テトラカルボン酸残基に対して、ＢＴＤＡから誘導されるテトラカルボン酸残基を好ましくは５０モル％以上、より好ましくは６０モル％以上含有することがよい。
【００４１】
また、一般式（２）で表されるテトラカルボン酸無水物としては、例えば、１，２，３，４－シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、１，２，３，４－シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、１，２，４，５－シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物、１，２，４，５－シクロヘプタンテトラカルボン酸二無水物、１，２，５，６－シクロオクタンテトラカルボン酸二無水物などを挙げることができる。

【００４２】
　接着性ポリイミドは、発明の効果を損なわない範囲で、上記一般式（１）及び一般式（２）で表されるテトラカルボン酸無水物以外の酸無水物から誘導されるテトラカルボン酸残基を含有することができる。そのようなテトラカルボン酸残基としては、特に制限はないが、例えば、ピロメリット酸二無水物、２,３',３,４'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、２,２',３,３'-又は２,３,３',４'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、２,３',３,４'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、ビス(２,３-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、３,３'',４,４''-、２,３,３'',４''-又は２,２'',３,３''-p-テルフェニルテトラカルボン酸二無水物、２,２-ビス(２,３-又は３,４-ジカルボキシフェニル)-プロパン二無水物、ビス(２,３-又は３,４-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(２,３-又は３,４-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、１,１-ビス(２,３-又は３,４-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、１,２,７,８-、１,２,６,７-又は１,２,９,１０-フェナンスレン-テトラカルボン酸二無水物、２,３,６,７-アントラセンテトラカルボン酸二無水物、２,２-ビス（３,４-ジカルボキシフェニル）テトラフルオロプロパン二無水物、１,２,５,６-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、１,４,５,８-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、２,３,６,７－ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、４,８-ジメチル-１,２,３,５,６,７-ヘキサヒドロナフタレン-１,２,５,６-テトラカルボン酸二無水物、２,６-又は２,７-ジクロロナフタレン-１,４,５,８-テトラカルボン酸二無水物、２,３,６,７-（又は１,４,５,８-）テトラクロロナフタレン-１,４,５,８-（又は２,３,６,７-）テトラカルボン酸二無水物、２,３,８,９-、３,４,９,１０-、４,５,１０,１１-又は５,６,１１,１２-ペリレン-テトラカルボン酸二無水物、ピラジン-２,３,５,６-テトラカルボン酸二無水物、ピロリジン-２,３,４,５-テトラカルボン酸二無水物、チオフェン-２,３,４,５-テトラカルボン酸二無水物、４,４’-ビス（２,３-ジカルボキシフェノキシ）ジフェニルメタン二無水物等の芳香族テトラカルボン酸二無水物から誘導されるテトラカルボン酸残基が挙げられる。
【００４３】
（ジアミン）
　接着性ポリイミドは、原料として一般に熱可塑性ポリイミドに使用されるジアミン化合物を特に制限なく使用できるが、全ジアミン成分に対して、ダイマー酸の二つの末端カルボン酸基が１級アミノメチル基又はアミノ基に置換されてなるダイマー酸由来のジアミンを５０モル％以上含有する原料を用いることが好ましい。換言すれば、接着性ポリイミドは、全ジアミン残基に対し、ダイマー酸の二つの末端カルボン酸基が１級アミノメチル基又はアミノ基に置換されてなるダイマー酸由来のジアミンから誘導されるジアミン残基を５０モル％以上含有することが好ましい。ダイマー酸由来のジアミンから誘導されるジアミン残基を５０モル％以上含有することにより、接着性ポリイミドの低誘電率化・低誘電正接化が可能になるとともに、接着性を高めることができる。
【００４４】
　ダイマー酸由来のジアミンは、ダイマージアミン以外のトリマー成分やモノマー成分を含有する混合物であることから、精製して用いることが好ましい。以下、ダイマー酸由来のジアミンを精製したものを「ダイマージアミン組成物」と記すことがある。ダイマージアミン組成物は、下記の成分（ａ）を主成分として含有するとともに、成分（ｂ）及び（ｃ）の量が制御されている精製物である。
【００４５】
（ａ）ダイマージアミン；
　（ａ）成分のダイマージアミンとは、ダイマー酸の二つの末端カルボン酸基（－ＣＯＯＨ）が、１級のアミノメチル基（－CH_2－NH_2）又はアミノ基（－NH_2）に置換されてなるジアミンを意味する。ダイマー酸は、不飽和脂肪酸の分子間重合反応によって得られる既知の二塩基酸であり、その工業的製造プロセスは業界でほぼ標準化されており、炭素数が１１～２２の不飽和脂肪酸を粘土触媒等にて二量化して得られる。工業的に得られるダイマー酸は、オレイン酸やリノール酸、リノレン酸などの炭素数１８の不飽和脂肪酸を二量化することによって得られる炭素数３６の二塩基酸が主成分であるが、精製の度合

いに応じ、任意量のモノマー酸（炭素数１８）、トリマー酸（炭素数５４）、炭素数２０～５４の他の重合脂肪酸を含有する。また、ダイマー化反応後には二重結合が残存するが、本発明では、更に水素添加反応して不飽和度を低下させたものもダイマー酸に含めるものとする。（ａ）成分のダイマージアミンは、炭素数１８～５４の範囲内、好ましくは２２～４４の範囲内にある二塩基酸化合物の末端カルボン酸基を１級アミノメチル基又はアミノ基に置換して得られるジアミン化合物、と定義することができる。

【００４６】

ダイマージアミンの特徴として、ダイマー酸の骨格に由来する特性を付与することができる。すなわち、ダイマージアミンは、分子量約５６０～６２０の巨大分子の脂肪族であるので、分子のモル体積を大きくし、ポリイミドの極性基を相対的に減らすことができる。このようなダイマージアミンの特徴は、ポリイミドの耐熱性の低下を抑制しつつ、比誘電率と誘電正接を小さくして誘電特性を向上させることに寄与すると考えられる。また、２つの自由に動く炭素数７～９の疎水鎖と、炭素数１８に近い長さを持つ２つの鎖状の脂肪族アミノ基とを有するので、ポリイミドに柔軟性を与えるのみならず、ポリイミドを非対象的な化学構造や非平面的な化学構造とすることができるので、ポリイミドの低誘電率化を図ることができると考えられる。

【００４７】

ダイマージアミン組成物は、分子蒸留等の精製方法によって（ａ）成分のダイマージアミン含有量を９６重量％以上、好ましくは９７重量％以上、より好ましくは９８重量％以上にまで高めたものを使用することがよい。（ａ）成分のダイマージアミン含有量を９６重量％以上とすることで、ポリイミドの分子量分布の拡がりを抑制することができる。なお、技術的に可能であれば、ダイマージアミン組成物のすべて（１００重量％）が、（ａ）成分のダイマージアミンによって構成されていることが最もよい。

【００４８】

（ｂ）炭素数１０～４０の範囲内にある一塩基酸化合物の末端カルボン酸基を１級アミノメチル基又はアミノ基に置換して得られるモノアミン化合物；

炭素数１０～４０の範囲内にある一塩基酸化合物は、ダイマー酸の原料に由来する炭素数１０～２０の範囲内にある一塩基性不飽和脂肪酸、及びダイマー酸の製造時の副生成物である炭素数２１～４０の範囲内にある一塩基酸化合物の混合物である。モノアミン化合物は、これらの一塩基酸化合物の末端カルボン酸基を１級アミノメチル基又はアミノ基に置換して得られるものである。

【００４９】

（ｂ）成分のモノアミン化合物は、ポリイミドの分子量増加を抑制する成分である。ポリアミド酸又はポリイミドの重合時に、該モノアミン化合物の単官能のアミノ基が、ポリアミド酸又はポリイミドの末端酸無水物基と反応することで末端酸無水物基が封止され、ポリアミド酸又はポリイミドの分子量増加を抑制する。

【００５０】

（ｃ）炭素数４１～８０の範囲内にある炭化水素基を有する多塩基酸化合物の末端カルボン酸基を１級アミノメチル基又はアミノ基に置換して得られるアミン化合物（但し、前記ダイマージアミンを除く）；

炭素数４１～８０の範囲内にある炭化水素基を有する多塩基酸化合物は、ダイマー酸の製造時の副生成物である炭素数４１～８０の範囲内にある三塩基酸化合物を主成分とする多塩基酸化合物である。また、炭素数４１～８０のダイマー酸以外の重合脂肪酸を含んでいてもよい。アミン化合物は、これらの多塩基酸化合物の末端カルボン酸基を１級アミノメチル基又はアミノ基に置換して得られるものである。

【００５１】

（ｃ）成分のアミン化合物は、ポリイミドの分子量増加を助長する成分である。トリマー酸を由来とするトリアミン体を主成分とする三官能以上のアミノ基が、ポリアミド酸又はポリイミドの末端酸無水物基と反応し、ポリイミドの分子量を急激に増加させる。また、炭素数４１～８０のダイマー酸以外の重合脂肪酸から誘導されるアミン化合物も、ポリ

イミドの分子量を増加させ、ポリアミド酸又はポリイミドのゲル化の原因となる。

【００５２】

ゲル浸透クロマトグラフィー（ＧＰＣ）を用いた測定によって各成分の定量を行う場合、ダイマージアミン組成物の各成分のピークスタート、ピークトップ及びピークエンドの確認を容易にするために、ダイマージアミン組成物を無水酢酸及びピリジンで処理したサンプルを使用し、また内部標準物質としてシクロヘキサノンを使用する。このように調製したサンプルを用いて、ＧＰＣのクロマトグラムの面積パーセントで各成分を定量する。各成分のピークスタート及びピークエンドは、各ピーク曲線の極小値とし、これを基準にクロマトグラムの面積パーセントの算出を行うことができる。

【００５３】

また、ダイマージアミン組成物は、ＧＰＣ測定によって得られるクロマトグラムの面積パーセントで、成分（ｂ）及び（ｃ）の合計が４％以下、好ましくは４％未満がよい。成分（ｂ）及び（ｃ）の合計を４％以下とすることで、ポリイミドの分子量分布の拡がりを抑制することができる。

【００５４】

また、（ｂ）成分のクロマトグラムの面積パーセントは、好ましくは３％以下、より好ましくは２％以下、更に好ましくは１％以下がよい。このような範囲にすることで、ポリイミドの分子量の低下を抑制することができ、更にテトラカルボン酸無水物成分及びジアミン成分の仕込みのモル比の範囲を広げることができる。なお、（ｂ）成分は、ダイマージアミン組成物中に含まれていなくてもよい。

【００５５】

また、（ｃ）成分のクロマトグラムの面積パーセントは、２％以下であり、好ましくは１．８％以下、より好ましくは１．５％以下がよい。このような範囲にすることで、ポリイミドの分子量の急激な増加を抑制することができ、更に樹脂フィルムの広域の周波数での誘電正接の上昇を抑えることができる。なお、（ｃ）成分は、ダイマージアミン組成物中に含まれていなくてもよい。

【００５６】

また、成分（ｂ）及び（ｃ）のクロマトグラムの面積パーセントの比率（ｂ／ｃ）が１以上である場合、テトラカルボン酸無水物成分及びジアミン成分のモル比（テトラカルボン酸無水物成分／ジアミン成分）は、好ましくは０．９７以上１．０未満とすることがよく、このようなモル比にすることで、ポリイミドの分子量の制御がより容易となる。

【００５７】

また、成分（ｂ）及び（ｃ）の前記クロマトグラムの面積パーセントの比率（ｂ／ｃ）が１未満である場合、テトラカルボン酸無水物成分及びジアミン成分のモル比（テトラカルボン酸無水物成分／ジアミン成分）は、好ましくは０．９７以上１．１以下とすることがよく、このようなモル比にすることで、ポリイミドの分子量の制御がより容易となる。

【００５８】

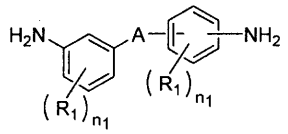
ダイマー酸由来のジアミンとしては、市販品が利用可能であり、（ａ）成分のダイマージアミン以外の成分を低減する目的で精製することが好ましく、例えば（ａ）成分を９６重量％以上とすることが好ましい。精製方法としては、特に制限されないが、蒸留法や沈殿精製等の公知の方法が好適である。ダイマー酸由来のジアミンの市販品としては、例えばクローダジャパン社製のＰＲＩＡＭＩＮＥ１０７３（商品名）、同ＰＲＩＡＭＩＮＥ１０７４（商品名）、同ＰＲＩＡＭＩＮＥ１０７５（商品名）等が挙げられる。

【００５９】

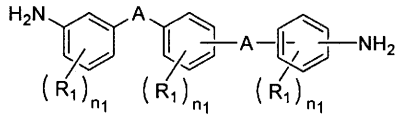
接着性ポリイミドは、上記以外のジアミン成分から誘導されるジアミン残基を含んでいてもよい。そのようなジアミン残基としては、例えば、一般式（Ｂ１）～（Ｂ７）で表されるジアミン化合物から誘導されるジアミン残基が好ましい。

【００６０】

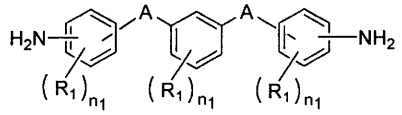
【化４】



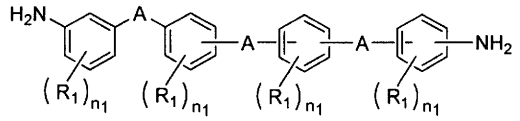
・・・ (B1)



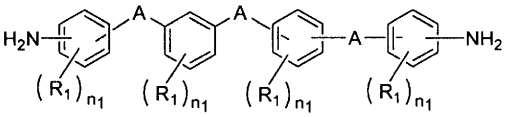
・・・ (B2)



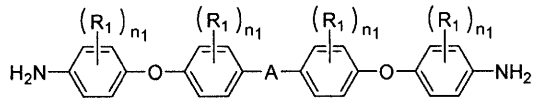
・・・ (B3)



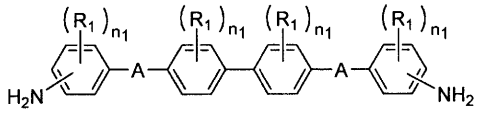
・・・ (B4)



・・・ (B5)



・・・ (B6)



・・・ (B7)

【００６１】

式（Ｂ１）～（Ｂ７）において、R_1は独立に炭素数１～６の１価の炭化水素基又はアルコキシ基を示し、連結基Ａは独立に－Ｏ－、－Ｓ－、－ＣＯ－、－ＳＯ－、－SO_2－、－ＣＯＯ－、－CH_2－、－Ｃ（CH_3）$_2$－、－ＮＨ－若しくは－ＣＯＮＨ－から選ばれる２価の基を示し、n_1は独立に０～４の整数を示す。ただし、式（Ｂ３）中から式（Ｂ２）と重複するものは除き、式（Ｂ５）中から式（Ｂ４）と重複するものは除くものとする。ここで、「独立に」とは、上記式（Ｂ１）～（Ｂ７）の内の一つにおいて、または二つ以上において、複数の連結基Ａ、複数のR_1若しくは複数のn_1が、同一でもよいし、異なっていてもよいことを意味する。なお、上記式（Ｂ１）～（Ｂ７）において、末端の二つのアミノ基における水素原子は置換されていてもよく、例えば－NR_2R_3（ここで、R_2，R_3は、独立してアルキル基などの任意の置換基を意味する）であってもよい。

【００６２】

式（Ｂ１）で表されるジアミン（以下、「ジアミン（Ｂ１）」と記すことがある）は、２つのベンゼン環を有する芳香族ジアミンである。このジアミン（Ｂ１）は、少なくとも１つのベンゼン環に直結したアミノ基と２価の連結基Ａとがメタ位にあることで、ポリイミド分子鎖が有する自由度が増加して高い屈曲性を有しており、ポリイミド分子鎖の柔軟性の向上に寄与すると考えられる。従って、ジアミン（Ｂ１）を用いることで、ポリイミドの熱可塑性が高まる。ここで、連結基Ａとしては、－Ｏ－、－CH_2－、－Ｃ（CH_3）

$_2$－、－ＣＯ－、－ＳＯ$_2$－、－Ｓ－が好ましい。

【００６３】

ジアミン（Ｂ１）としては、例えば、3,3’-ジアミノジフェニルメタン、3,3’-ジアミノジフェニルプロパン、3,3’-ジアミノジフェニルスルフィド、3,3’-ジアミノジフェニルスルホン、3,3’-ジアミノジフェニルエーテル、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,4’-ジアミノジフェニルメタン、3,4’-ジアミノジフェニルプロパン、3,4’-ジアミノジフェニルスルフィド、3,3’-ジアミノベンゾフェノン、(3,3’-ビスアミノ)ジフェニルアミン等を挙げることができる。

【００６４】

式（Ｂ２）で表されるジアミン（以下、「ジアミン（Ｂ２）」と記すことがある）は、３つのベンゼン環を有する芳香族ジアミンである。このジアミン（Ｂ２）は、少なくとも１つのベンゼン環に直結したアミノ基と２価の連結基Ａとがメタ位にあることで、ポリイミド分子鎖が有する自由度が増加して高い屈曲性を有しており、ポリイミド分子鎖の柔軟性の向上に寄与すると考えられる。従って、ジアミン（Ｂ２）を用いることで、ポリイミドの熱可塑性が高まる。ここで、連結基Ａとしては、－Ｏ－が好ましい。

【００６５】

ジアミン（Ｂ２）としては、例えば1,4-ビス（3-アミノフェノキシ）ベンゼン、3-[4-（4-アミノフェノキシ）フェノキシ]ベンゼンアミン、3-[3-（4-アミノフェノキシ）フェノキシ]ベンゼンアミン等を挙げることができる。

【００６６】

式（Ｂ３）で表されるジアミン（以下、「ジアミン（Ｂ３）」と記すことがある）は、３つのベンゼン環を有する芳香族ジアミンである。このジアミン（Ｂ３）は、１つのベンゼン環に直結した、２つの２価の連結基Ａが互いにメタ位にあることで、ポリイミド分子鎖が有する自由度が増加して高い屈曲性を有しており、ポリイミド分子鎖の柔軟性の向上に寄与すると考えられる。従って、ジアミン（Ｂ３）を用いることで、ポリイミドの熱可塑性が高まる。ここで、連結基Ａとしては、－Ｏ－が好ましい。

【００６７】

ジアミン（Ｂ３）としては、例えば1,3-ビス（4-アミノフェノキシ）ベンゼン（ＴＰＥ－Ｒ）、1,3-ビス（3-アミノフェノキシ）ベンゼン（ＡＰＢ）、4,4'-[2-メチル-(1,3-フェニレン)ビスオキシ]ビスアニリン、4,4'-[4-メチル-(1,3-フェニレン)ビスオキシ]ビスアニリン、4,4'-[5-メチル-(1,3-フェニレン)ビスオキシ]ビスアニリン等を挙げることができる。

【００６８】

式（Ｂ４）で表されるジアミン（以下、「ジアミン（Ｂ４）」と記すことがある）は、４つのベンゼン環を有する芳香族ジアミンである。このジアミン（Ｂ４）は、少なくとも１つのベンゼン環に直結したアミノ基と２価の連結基Ａとがメタ位にあることで高い屈曲性を有しており、ポリイミド分子鎖の柔軟性の向上に寄与すると考えられる。従って、ジアミン（Ｂ４）を用いることで、ポリイミドの熱可塑性が高まる。ここで、連結基Ａとしては、－Ｏ－、－ＣＨ$_2$－、－Ｃ（ＣＨ$_3$）$_2$－、－ＳＯ$_2$－、－ＣＯ－、－ＣＯＮＨ－が好ましい。

【００６９】

ジアミン（Ｂ４）としては、ビス［4-（3-アミノフェノキシ）フェニル］メタン、ビス［4-（3-アミノフェノキシ）フェニル］プロパン、ビス［4-（3-アミノフェノキシ）フェニル］エーテル、ビス［4-（3-アミノフェノキシ）フェニル］スルホン、ビス［4-（3-アミノフェノキシ）］ベンゾフェノン、ビス［4,4'-（3-アミノフェノキシ）］ベンズアニリド等を挙げることができる。

【００７０】

式（Ｂ５）で表されるジアミン（以下、「ジアミン（Ｂ５）」と記すことがある）は、４つのベンゼン環を有する芳香族ジアミンである。このジアミン（Ｂ５）は、少なくとも１つのベンゼン環に直結した、２つの２価の連結基Ａが互いにメタ位にあることで、ポリ

イミド分子鎖が有する自由度が増加して高い屈曲性を有しており、ポリイミド分子鎖の柔軟性の向上に寄与すると考えられる。従って、ジアミン（Ｂ５）を用いることで、ポリイミドの熱可塑性が高まる。ここで、連結基Ａとしては、－Ｏ－が好ましい。

【００７１】

ジアミン（Ｂ５）としては、4-[3-[4-(4-アミノフェノキシ)フェノキシ]フェノキシ]アニリン、4,4’-[オキシビス（3,1-フェニレンオキシ）]ビスアニリン等を挙げることができる。

【００７２】

式（Ｂ６）で表されるジアミン（以下、「ジアミン（Ｂ６）」と記すことがある）は、４つのベンゼン環を有する芳香族ジアミンである。このジアミン（Ｂ６）は、少なくとも２つのエーテル結合を有することで高い屈曲性を有しており、ポリイミド分子鎖の柔軟性の向上に寄与すると考えられる。従って、ジアミン（Ｂ６）を用いることで、ポリイミドの熱可塑性が高まる。ここで、連結基Ａとしては、－Ｃ（CH_3）$_2$－、－Ｏ－、－SO_2－、－ＣＯ－が好ましい。

【００７３】

ジアミン（Ｂ６）としては、例えば、2,2-ビス［4-（4-アミノフェノキシ）フェニル］プロパン（ＢＡＰＰ）、ビス［4-（4-アミノフェノキシ）フェニル］エーテル（ＢＡＰＥ）、ビス［4-（4-アミノフェノキシ）フェニル］スルホン（ＢＡＰＳ）、ビス［4-（4-アミノフェノキシ）フェニル］ケトン（ＢＡＰＫ）等を挙げることができる。

【００７４】

式（Ｂ７）で表されるジアミン（以下、「ジアミン（Ｂ７）」と記すことがある）は、４つのベンゼン環を有する芳香族ジアミンである。このジアミン（Ｂ７）は、ジフェニル骨格の両側に、それぞれ屈曲性の高い２価の連結基Ａを有するため、ポリイミド分子鎖の柔軟性の向上に寄与すると考えられる。従って、ジアミン（Ｂ７）を用いることで、ポリイミドの熱可塑性が高まる。ここで、連結基Ａとしては、－Ｏ－が好ましい。

【００７５】

ジアミン（Ｂ７）としては、例えば、ビス［4-（3-アミノフェノキシ）］ビフェニル、ビス［4-（4-アミノフェノキシ）］ビフェニル等を挙げることができる。

【００７６】

接着性ポリイミドは、全ジアミン残基に対して、ジアミン（Ｂ１）～ジアミン（Ｂ７）から選ばれる少なくとも一種のジアミン化合物から誘導されるジアミン残基を、好ましくは１モル％以上５０モル％以下の範囲内、より好ましくは５モル％以上３５モル％以下の範囲内で含有することがよい。ジアミン（Ｂ１）～ジアミン（Ｂ７）は、屈曲性を有する分子構造を持つため、これらから選ばれる少なくとも一種のジアミン化合物を上記範囲内の量で使用することによって、ポリイミド分子鎖の柔軟性を向上させ、熱可塑性を付与することができる。

【００７７】

接着性ポリイミドは、発明の効果を損なわない範囲で、さらに上記以外のジアミン残基を含むことができる。

【００７８】

接着性ポリイミドは、上記の酸無水物成分とジアミン成分を溶媒中で反応させ、ポリアミド酸を生成したのち加熱閉環させることにより製造できる。例えば、酸無水物成分とジアミン成分をほぼ等モルで有機溶媒中に溶解させて、０～１００℃の範囲内の温度で３０分～２４時間撹拌し重合反応させることでポリイミドの前駆体であるポリアミド酸が得られる。反応にあたっては、生成する前駆体が有機溶媒中に５～５０重量％の範囲内、好ましくは１０～４０重量％の範囲内となるように反応成分を溶解する。重合反応に用いる有機溶媒としては、例えば、Ｎ,Ｎ－ジメチルホルムアミド（ＤＭＦ）、Ｎ,Ｎ－ジメチルアセトアミド（ＤＭＡｃ）、Ｎ,Ｎ－ジエチルアセトアミド、Ｎ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）、２－ブタノン、ジメチルスルホキシド（ＤＭＳＯ）、ヘキサメチルホスホルアミド、Ｎ－メチルカプロラクタム、硫酸ジメチル、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキ

サン、ジオキサン、テトラヒドロフラン、ジグライム、トリグライム、メタノール、エタノール、ベンジルアルコール、クレゾール等が挙げられる。これらの溶媒を２種以上併用して使用することもでき、更にはキシレン、トルエンのような芳香族炭化水素の併用も可能である。また、このような有機溶媒の使用量としては特に制限されるものではないが、重合反応によって得られるポリアミド酸溶液の濃度が５～５０重量％程度になるような使用量に調整して用いることが好ましい。

【００７９】

合成されたポリアミド酸は、通常、反応溶媒溶液として使用することが有利であるが、必要により濃縮、希釈又は他の有機溶媒に置換することができる。また、ポリアミド酸は一般に溶媒可溶性に優れるので、有利に使用される。ポリアミド酸の溶液の粘度は、５００ｃｐｓ～１００，０００ｃｐｓの範囲内であることが好ましい。この範囲を外れると、コーター等による塗工作業の際にフィルムに厚みムラ、スジ等の不良が発生し易くなる。

【００８０】

ポリアミド酸をイミド化させてポリイミドを形成させる方法は、特に制限されず、例えば前記溶媒中で、８０～４００℃の範囲内の温度条件で１～２４時間かけて加熱するといった熱処理が好適に採用される。また、温度は一定の温度条件で加熱しても良いし、工程の途中で温度を変えることもできる。

【００８１】

接着性ポリイミドにおいて、上記酸無水物成分及びジアミン成分の種類や、２種以上の酸無水物成分又はジアミン成分を適用する場合のそれぞれのモル比を選定することにより、誘電特性、熱膨張係数、引張弾性率、ガラス転移温度等の物性を制御することができる。また、接着性ポリイミドが構造単位を複数有する場合は、ブロックとして存在しても、ランダムに存在していてもよいが、ランダムに存在することが好ましい。

【００８２】

接着性ポリイミドの重量平均分子量は、例えば１０,０００～４００,０００の範囲内が好ましく、５０,０００～３５０,０００の範囲内がより好ましい。重量平均分子量が１０,０００未満であると、フィルムの強度が低下して脆化しやすい傾向となる。一方、重量平均分子量が４００,０００を超えると、過度に粘度が増加して塗工作業の際にフィルム厚みムラ、スジ等の不良が発生しやすい傾向になる。

【００８３】

（接着性ポリイミドの架橋形成）

接着性ポリイミドがケトン基を有する場合に、該ケトン基と求核付加反応する官能基を有する架橋剤を反応させることによって、架橋構造を形成することができる。架橋構造の形成によって、耐熱性を向上させることができる。このような架橋構造を形成したポリイミド（以下「架橋ポリイミド」と記すことがある）は、接着性ポリイミドの応用例であり、好ましい形態となる。

【００８４】

架橋剤としては、例えば、少なくとも２つの第１級のアミノ基を官能基として有するアミノ化合物（以下、「架橋形成用アミノ化合物」と記すことがある）を用いることが好ましい。接着性ポリイミドのケトン基と架橋形成用アミノ化合物のアミノ基を反応させてＣ＝Ｎ結合を形成させることによって、架橋構造を形成することができる。つまり、アミノ化合物における２つの第１級のアミノ基は、ケトン基と求核付加反応する官能基として機能する。

【００８５】

ケトン基を有する接着性ポリイミドを形成するために好ましいテトラカルボン酸無水物としては、例えば３,３’,４,４’－ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物(ＢＴＤＡ)を、ジアミン化合物としては、例えば、４,４’―ビス（３－アミノフェノキシ）ベンゾフェノン（ＢＡＢＰ）、１,３－ビス［４－（３－アミノフェノキシ）ベンゾイル］ベンゼン（ＢＡＢＢ）等の芳香族ジアミンを挙げることができる。架橋構造を形成させる目的において、特に、全テトラカルボン酸残基に対して、ＢＴＤＡから誘導されるＢＴＤＡ残基を、好

ましくは５０モル％以上、より好ましくは６０モル％以上含有する上記の接着性ポリイミドに対し、架橋形成用アミノ化合物を作用させることが好ましい。なお、本発明において、「ＢＴＤＡ残基」とは、ＢＴＤＡから誘導された４価の基のことを意味する。

【００８６】

架橋形成用アミノ化合物としては、（I）ジヒドラジド化合物、（II）芳香族ジアミン、（III）脂肪族アミン等を例示することができる。これらの中でも、ジヒドラジド化合物が好ましい。ジヒドラジド化合物以外の脂肪族アミンは、室温でも架橋構造を形成しやすく、ワニスの保存安定性の懸念があり、一方、芳香族ジアミンは、架橋構造の形成のために高温にする必要がある。このように、ジヒドラジド化合物を使用した場合は、ワニスの保存安定性と硬化時間の短縮化を両立させることができる。ジヒドラジド化合物としては、例えば、シュウ酸ジヒドラジド、マロン酸ジヒドラジド、コハク酸ジヒドラジド、グルタル酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、ピメリン酸ジヒドラジド、スベリン酸ジヒドラジド、アゼライン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、ドデカン二酸ジヒドラジド、マレイン酸ジヒドラジド、フマル酸ジヒドラジド、ジグリコール酸ジヒドラジド、酒石酸ジヒドラジド、リンゴ酸ジヒドラジド、フタル酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、テレフタル酸ジヒドラジド、２，６－ナフトエ二酸ジヒドラジド、４，４－ビスベンゼンジヒドラジド、１，４－ナフトエ酸ジヒドラジド、２，６－ピリジン二酸ジヒドラジド、イタコン酸ジヒドラジド等のジヒドラジド化合物が好ましい。以上のジヒドラジド化合物は、単独でもよいし、２種類以上混合して用いることもできる。

【００８７】

また、上記（I）ジヒドラジド化合物、（II）芳香族ジアミン、（III）脂肪族アミン等のアミノ化合物は、例えば（I）と（II）の組み合わせ、(I)と（III）との組み合わせ、(I)と(II)と(III)との組み合わせのように、カテゴリーを超えて２種以上組み合わせて使用することもできる。

【００８８】

また、架橋形成用アミノ化合物による架橋によって形成される網目状の構造をより密にするという観点から、本発明で使用する架橋形成用アミノ化合物は、その分子量（架橋形成用アミノ化合物がオリゴマーの場合は重量平均分子量）が５,０００以下であることが好ましく、より好ましくは９０～２,０００、更に好ましくは１００～１,５００がよい。この中でも、１００～１,０００の分子量をもつ架橋形成用アミノ化合物が特に好ましい。架橋形成用アミノ化合物の分子量が９０未満になると、架橋形成用アミノ化合物の１つのアミノ基が接着性ポリイミドのケトン基とＣ＝Ｎ結合を形成するにとどまり、残りのアミノ基の周辺が立体的に嵩高くなるために残りのアミノ基はＣ＝Ｎ結合を形成しにくい傾向となる。

【００８９】

接着性ポリイミド中のケトン基と架橋形成用アミノ化合物とを架橋形成させる場合は、接着性ポリイミドを含む樹脂溶液に、上記架橋形成用アミノ化合物を加えて、接着性ポリイミド中のケトン基と架橋形成用アミノ化合物の第１級アミノ基とを縮合反応させる。この縮合反応により、樹脂溶液は硬化して硬化物となる。この場合、架橋形成用アミノ化合物の添加量は、ケトン基１モルに対し、第１級アミノ基が合計で０．００４モル～１．５モル、好ましくは０．００５モル～１．２モル、より好ましくは０．０３モル～０．９モル、最も好ましくは０．０４モル～０．６モルとすることができる。ケトン基１モルに対して第１級アミノ基が合計で０．００４モル未満となるような架橋形成用アミノ化合物の添加量では、架橋形成用アミノ化合物による架橋が十分ではないため、硬化後の耐熱性が発現しにくい傾向となり、架橋形成用アミノ化合物の添加量が１．５モルを超えると未反応の架橋形成用アミノ化合物が熱可塑剤として作用し、接着剤層としての耐熱性を低下させる傾向がある。

【００９０】

接着性ポリイミド中のケトン基と架橋剤の官能基とを求核付加反応させることによって架橋形成し、硬化物である架橋ポリイミドとなる。架橋形成のための求核付加反応の条件

は特に制限されず、架橋剤の種類に応じて選択できる。例えば、架橋形成用アミノ化合物の第１級アミノ基を接着性ポリイミドにおけるケトン基と反応させる場合は、加熱による縮合反応によってイミン結合（Ｃ＝Ｎ結合）が生成し、架橋構造が形成される。架橋形成のための縮合反応の条件は、接着性ポリイミドにおけるケトン基と上記架橋形成用アミノ化合物の第１級アミノ基がイミン結合（Ｃ＝Ｎ結合）を形成する条件であれば、特に制限されない。加熱縮合の温度は、縮合によって生成する水を系外へ放出させるため、又は接着性ポリイミドの合成後に引き続いて加熱縮合反応を行なう場合に当該縮合工程を簡略化するため等の理由で、例えば１２０～２２０℃の範囲内が好ましく、１４０～２００℃の範囲内がより好ましい。反応時間は、３０分～２４時間程度が好ましい。反応の終点は、例えばフーリエ変換赤外分光光度計（市販品：日本分光製ＦＴ／ＩＲ６２０）を用い、赤外線吸収スペクトルを測定することによって、１６７０ｃｍ$^{-1}$付近のポリイミド樹脂におけるケトン基に由来する吸収ピークの減少又は消失、及び１６３５ｃｍ$^{-1}$付近のイミン基に由来する吸収ピークの出現により確認することができる。

【００９１】

接着性ポリイミドのケトン基と上記架橋形成用アミノ化合物の第１級のアミノ基との加熱縮合は、例えば、

（１）接着性ポリイミドの合成（イミド化）に引き続き、架橋形成用アミノ化合物を添加して加熱する方法、

（２）ジアミン成分として予め過剰量のアミノ化合物を仕込んでおき、接着性ポリイミドの合成（イミド化）に引き続き、イミド化若しくはアミド化に関与しない残りのアミノ化合物を架橋形成用アミノ化合物として利用して接着性ポリイミドとともに加熱する方法、又は、

（３）上記の架橋形成用アミノ化合物を添加した接着性ポリイミドの組成物を所定の形状に加工した後（例えば任意の基材に塗布した後やフィルム状に形成した後）に加熱する方法、

等によって行うことができる。

【００９２】

接着性ポリイミドの耐熱性付与のため、イミン結合の形成によって架橋構造とした架橋ポリイミドの例を挙げて説明したが、これに限定されるものではなく、ポリイミドの硬化方法として、例えばエポキシ樹脂、エポキシ樹脂硬化剤、マレイミド、活性化エステル樹脂、スチレン骨格を有する樹脂等の不飽和結合を有する化合物等を配合し硬化することも可能である。

【００９３】

樹脂フィルム（Ａ）を構成する第１接着剤層（Ｂ１）及び第２接着剤層（Ｂ２）は、それぞれ、任意成分として、例えば可塑剤、エポキシ樹脂などの他の樹脂成分、硬化剤、硬化促進剤、有機フィラー、無機フィラー、カップリング剤、難燃剤などを適宜含有することができる。

【００９４】

樹脂フィルム（Ａ）は、例えば回路基板に適用する場合において、誘電損失の悪化を抑制するために、１０ＧＨｚにおける誘電正接（Ｔａｎδ）が、好ましくは０．００１６以下、より好ましくは０．００１２以下、更に好ましくは０．０００８以下がよい。樹脂フィルム（Ａ）の１０ＧＨｚにおける誘電正接が０．００１６を超えると、回路基板に適用した際に、高周波信号の伝送経路上で電気信号のロスなどの不都合が生じやすくなる。一方、樹脂フィルム（Ａ）の１０ＧＨｚにおける誘電正接の下限値は特に制限されない。

【００９５】

樹脂フィルム（Ａ）は、例えば回路基板に適用する場合において、インピーダンス整合性を確保するために、１０ＧＨｚにおける比誘電率が３．０以下であることが好ましく、２．８以下であることがより好ましく、２．６以下であることが更に好ましい。樹脂フィルム（Ａ）の１０ＧＨｚにおける比誘電率が３．０を超えると、回路基板に適用した際に、樹脂フィルム（Ａ）の誘電損失の悪化に繋がり、高周波信号の伝送経路上で電気信号の

ロスなどの不都合が生じやすくなる。

【００９６】

樹脂フィルム（Ａ）は、ＰＴＦＥ層（ＦＥ）の厚みをT_{FE}、第１接着剤層（Ｂ１）の厚みをT_{B1}、第２接着剤層（Ｂ２）の厚みをT_{B2}としたとき、以下の関係を有することが好ましい。

$$0.15 \leqq (T_{B1}+T_{B2})/(T_{FE}+T_{B1}+T_{B2}) \leqq 0.70$$

樹脂フィルム（Ａ）の総厚みに対する第１接着剤層（Ｂ１）及び第２接着剤層（Ｂ２）の合計厚みの比率が０．１５より小さいと、加熱後の寸法変化率が大きくなって、寸法安定性が損なわれるおそれがあり、０．７０より大きいとＰＴＦＥによる樹脂フィルム（Ａ）全体の誘電特性の向上効果が得られにくくなる。

ここで、ＰＴＦＥ層（ＦＥ）の厚みT_{FE}は、特に限定されるものではないが、例えば２５～２５０μｍの範囲内が好ましく、５０～１００μｍの範囲内がより好ましい。また、第１接着剤層（Ｂ１）の厚みT_{B1}及び第２接着剤層（Ｂ２）の厚みT_{B2}は、特に限定されるものではないが、それぞれ、例えば１～１００μｍの範囲内が好ましく、５～５０μｍの範囲内がより好ましい。

【００９７】

樹脂フィルム（Ａ）は、ＰＴＦＥ層（ＦＥ）、第１接着剤層（Ｂ１）及び第２接着剤層（Ｂ２）からなるフィルム（シート）であってもよいし、例えば、銅箔、ガラス板などの無機材料の基材や、ポリイミド系フィルム、ポリアミド系フィルム、ポリエステル系フィルムなどの樹脂基材に積層された状態であってもよい。

【００９８】

本実施の形態の樹脂フィルム（Ａ）の製造方法については特に限定されないが、第１接着剤層（Ｂ１）及び第２接着剤層（Ｂ２）が接着性ポリイミドによるポリイミド層である場合を例に挙げると、以下の［１］～［３］の方法を挙げることができる。

［１］ＰＴＦＥフィルムの片面に、接着性ポリイミドを溶液の状態（例えば、ポリイミド組成物の状態）で塗布して塗布膜を形成し、これを例えば８０～１８０℃の温度で乾燥させた後、もう片側の面にも、同様にして接着性ポリイミドによる塗布膜を形成し、加熱乾燥して樹脂フィルム（Ａ）を形成する方法。

［２］任意の基材に、接着性ポリイミドの前駆体であるポリアミド酸の溶液を塗布・乾燥した後、イミド化してフィルム化した後、基材から剥離する。このようにして得られたポリイミドフィルム２枚の間にＰＴＦＥフィルムを挟みこみ、熱圧着することによって樹脂フィルム（Ａ）を形成する方法。

［３］任意の基材に、接着性ポリイミドの前駆体であるポリアミド酸の溶液を塗布・乾燥した後、ポリアミド酸のゲルフィルムを基材から剥離する。このようにして得られたゲルフィルム２枚の間にＰＴＦＥフィルムを挟みこみ、熱圧着することによってイミド化と同時に樹脂フィルム（Ａ）を形成する方法。

接着性ポリイミドの溶液（又はポリアミド酸溶液）を基材上に塗布する方法としては特に制限されず、例えばコンマ、ダイ、ナイフ、リップ等のコーターにて塗布することが可能である。

【００９９】

以上のようにして得られる樹脂フィルム（Ａ）は、ＰＴＦＥ層（ＦＥ）を、所定の貯蔵弾性率を有する第１接着剤層（Ｂ１）及び第２接着剤層（Ｂ２）で挟み込んだサンドイッチ構造を有するため、接着性、誘電特性及び寸法安定性に優れている。そのため、樹脂フィルム（Ａ）は、例えば、接着剤フィルム（ボンディングシート）や、回路基板の絶縁樹脂層の一部分を構成する接着剤層などとして好ましく適用できるものである。樹脂フィルム（Ａ）を適用することによって、回路基板において、高周波信号伝送時の伝送損失の低減が可能であり、かつ、寸法安定性を確保できる。

【０１００】

［金属張積層板］

図２は、本発明の一実施の形態にかかる金属張積層板の構成を示す模式図である。本実

施の形態の金属張積層板（Ｃ）は、一対の片面金属張積層板を、接着層（Ａ’）で貼り合わせた構造を有している。

すなわち、金属張積層板（Ｃ）は、第１の片面金属張積層板（Ｃ１）と、第２の片面金属張積層板（Ｃ２）と、これら第１の片面金属張積層板（Ｃ１）及び第２の片面金属張積層板（Ｃ２）の間に積層された接着層（Ａ’）を備えている。ここで、接着層（Ａ’）は、上記樹脂フィルム（Ａ）によって構成されている。

【０１０１】

また、第１の片面金属張積層板（Ｃ１）は、第１の金属層（Ｍ１）と、この第１の金属層（Ｍ１）の少なくとも片側の面に積層された第１の絶縁樹脂層（Ｐ１）と、を有する。第２の片面金属張積層板（Ｃ２）は、第２の金属層（Ｍ２）と、この第２の金属層（Ｍ２）の少なくとも片側の面に積層された第２の絶縁樹脂層（Ｐ２）と、を有する。接着層（Ａ’）は、第１の絶縁樹脂層（Ｐ１）及び第２の絶縁樹脂層（Ｐ２）に当接するように配置されている。つまり、金属張積層板（Ｃ）は、第１の金属層（Ｍ１）／第１の絶縁樹脂層（Ｐ１）／接着層（Ａ’）／第２の絶縁樹脂層（Ｐ２）／第２の金属層（Ｍ２）がこの順に積層された構造を有する。第１の金属層（Ｍ１）と第２の金属層（Ｍ２）は、それぞれ最も外側に位置し、それらの内側に第１の絶縁樹脂層（Ｐ１）及び第２の絶縁樹脂層（Ｐ２）が配置され、さらに第１の絶縁樹脂層（Ｐ１）と第２の絶縁樹脂層（Ｐ２）の間には、接着層（Ａ’）が介在配置されている。

【０１０２】

一対の片面金属張積層板（Ｃ１，Ｃ２）の構成は、特に限定されず、ＦＰＣ材料として一般的なものを使用可能であり、市販の銅張積層板などであってもよい。なお、第１の片面金属張積層板（Ｃ１）と第２の片面金属張積層板（Ｃ２）の構成は同じであってもよいし、異なっていてもよい。

【０１０３】

（金属層）

第１の金属層（Ｍ１）及び第２の金属層（Ｍ２）の材質としては、特に制限はないが、例えば、銅、ステンレス、鉄、ニッケル、ベリリウム、アルミニウム、亜鉛、インジウム、銀、金、スズ、ジルコニウム、タンタル、チタン、鉛、マグネシウム、マンガン及びこれらの合金等が挙げられる。この中でも、特に銅又は銅合金が好ましい。なお、後述する本実施の形態の回路基板における配線層の材質も第１の金属層（Ｍ１）及び第２の金属層（Ｍ２）と同様である。

【０１０４】

第１の金属層（Ｍ１）及び第２の金属層（Ｍ２）の厚みは特に限定されるものではないが、例えば銅箔等の金属箔を用いる場合、好ましくは３５μｍ以下であり、より好ましくは５～２５μｍの範囲内がよい。生産安定性及びハンドリング性の観点から金属箔の厚みの下限値は５μｍとすることが好ましい。なお、銅箔を用いる場合は、圧延銅箔でも電解銅箔でもよい。また、銅箔としては、市販されている銅箔を用いることができる。

【０１０５】

また、金属箔は、例えば、防錆処理や、接着力の向上を目的として、例えばサイディング、アルミニウムアルコラート、アルミニウムキレート、シランカップリング剤等による表面処理を施してもよい。

【０１０６】

（絶縁樹脂層）

第１の絶縁樹脂層（Ｐ１）及び第２の絶縁樹脂層（Ｐ２）としては、電気的絶縁性を有する樹脂により構成されるものであれば特に限定はなく、例えばポリイミド、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン、シリコーン、ＥＴＦＥなどを挙げることができるが、ポリイミドによって構成されることが好ましい。また、第１の絶縁樹脂層（Ｐ１）及び第２の絶縁樹脂層（Ｐ２）は、単層に限らず、複数の樹脂層が積層されたものであってもよい。

【０１０７】

＜層厚＞

金属張積層板（Ｃ）は、第１の絶縁樹脂層（Ｐ１）と接着層（Ａ’）と第２の絶縁樹脂層（Ｐ２）の合計厚みをＴ１としたとき、該合計厚みＴ１が５０～５００μｍの範囲内であり、１００～３００μｍの範囲内であることが好ましい。合計厚みＴ１が５０μｍ未満では、回路基板とした際の伝送損失を低下させる効果が不十分となり、５００μｍを超えると、回路基板の屈曲性の低下や生産性低下の恐れがある。

【０１０８】

また、接着層（Ａ’）の厚みＴ２（つまり、樹脂フィルム（Ａ）におけるＴ$_{E}$＋Ｔ$_{B1}$＋Ｔ$_{B2}$）は、例えば２６～３５０μｍの範囲内にあることが好ましく、３０～２５０μｍの範囲内がより好ましい。接着層（Ａ’）の厚みＴ２が上記下限値に満たないと、高周波基板として伝送損失が大きくなることがある。一方、接着層（Ａ’）の厚みが上記上限値を超えると、寸法安定性が低下するなどの不具合が生じることがある。

【０１０９】

また、合計厚みＴ１に対する接着層（Ａ’）の厚みＴ２の比率（Ｔ２／Ｔ１）は、０．５０～０．９０の範囲内であり、０．５０～０．８０の範囲内であることが好ましい。比率（Ｔ２／Ｔ１）が０．５未満では、Ｔ１を５０μｍ以上とすることが困難となり、さらに回路基板とした際の伝送損失を低下させる効果が不十分となり、０．９０を超えると寸法安定性が低下するなどの不具合が生じる。

【０１１０】

第１の絶縁樹脂層（Ｐ１）及び第２の絶縁樹脂層（Ｐ２）の厚みＴ３は、共に、例えば、１２～１００μｍの範囲内にあることが好ましく、１２～５０μｍの範囲内がより好ましい。第１の絶縁樹脂層（Ｐ１）及び第２の絶縁樹脂層（Ｐ２）の厚みＴ３が上記の下限値に満たないと、金属張積層板（Ｃ）の反りなどの問題が生じることがある。第１の絶縁樹脂層（Ｐ１）及び第２の絶縁樹脂層（Ｐ２）の厚みＴ３が上記の上限値を超えると、生産性が低下するなどの不具合が生じる。なお、第１の絶縁樹脂層（Ｐ１）と第２の絶縁樹脂層（Ｐ２）は、必ずしも同じ厚みでなくてもよい。

【０１１１】

＜熱膨張係数＞

第１の絶縁樹脂層（Ｐ１）及び第２の絶縁樹脂層（Ｐ２）は、熱膨張係数（ＣＴＥ）が１０ｐｐｍ／Ｋ以上がよく、好ましくは１０ｐｐｍ／Ｋ以上３０ｐｐｍ／Ｋ以下の範囲内、より好ましくは１５ｐｐｍ／Ｋ以上２５ｐｐｍ／Ｋ以下の範囲内である。ＣＴＥが１０ｐｐｍ／Ｋ未満であるか、又は３０ｐｐｍ／Ｋを超えると、反りが発生したり、寸法安定性が低下したりする。使用する原料の組合せ、厚み、乾燥・硬化条件を適宜変更することで所望のＣＴＥを有するポリイミド層とすることができる。

【０１１２】

第１接着剤層（Ｂ１）及び第２接着剤層（Ｂ２）が低弾性であり、ガラス転移温度が低いため、接着層（Ａ’）全体のＣＴＥが３０ｐｐｍ／Ｋを超えても、積層時に発生する内部応力を緩和することができる。また、第１の絶縁樹脂層（Ｐ１）、接着層（Ａ’）及び第２の絶縁樹脂層（Ｐ２）の全体の熱膨張係数（ＣＴＥ）は、１０ｐｐｍ／Ｋ以上がよく、好ましくは１０ｐｐｍ／Ｋ以上３０ｐｐｍ／Ｋ以下の範囲内、より好ましくは１５ｐｐｍ／Ｋ以上２５ｐｐｍ／Ｋ以下の範囲内である。これらの樹脂層全体のＣＴＥが１０ｐｐｍ／Ｋ未満であるか、又は３０ｐｐｍ／Ｋを超えると、反りが発生したり、寸法安定性が低下したりする。

【０１１３】

＜誘電正接＞

第１の絶縁樹脂層（Ｐ１）及び第２の絶縁樹脂層（Ｐ２）は、例えば回路基板に適用する場合において、誘電損失の悪化を抑制するために、それぞれ、１０ＧＨｚにおける誘電正接（Ｔａｎδ）が、好ましくは０．０２以下、より好ましくは０．０１以下、更に好ましくは０．００８以下がよい。第１の絶縁樹脂層（Ｐ１）及び第２の絶縁樹脂層（Ｐ２）の１０ＧＨｚにおける誘電正接が０．０２を超えると、回路基板に適用した際に、高周波

信号の伝送経路上で電気信号のロスなどの不都合が生じやすくなる。一方、第１の絶縁樹脂層（Ｐ１）及び第２の絶縁樹脂層（Ｐ２）の１０ＧＨｚにおける誘電正接の下限値は特に制限されないが、回路基板の絶縁樹脂層としての物性制御を考慮している。

【０１１４】

＜比誘電率＞

第１の絶縁樹脂層（Ｐ１）及び第２の絶縁樹脂層（Ｐ２）は、例えば回路基板の絶縁樹脂層として適用する場合において、インピーダンス整合性を確保するために、絶縁樹脂層全体として、１０ＧＨｚにおける比誘電率が４．０以下であることが好ましい。第１の絶縁樹脂層（Ｐ１）及び第２の絶縁樹脂層（Ｐ２）の１０ＧＨｚにおける比誘電率が４．０を超えると、回路基板に適用した際に、第１の絶縁樹脂層（Ｐ１）及び第２の絶縁樹脂層（Ｐ２）の誘電損失の悪化に繋がり、高周波信号の伝送経路上で電気信号のロスなどの不都合が生じやすくなる。

【０１１５】

＜作用＞

金属張積層板（Ｃ）では、絶縁樹脂層全体の低誘電正接化を図り、高周波信号伝送への対応を可能にするため、接着層（Ａ’）にＰＴＦＥ層（ＦＥ）を設けている。しかし、ＰＴＦＥ層（ＦＥ）は、接着性が低く、加熱前後の寸法変化率が大きいため、ＰＴＦＥ層（ＦＥ）の層厚を大きくするに伴い、密着性不足に起因する層間剥離などの問題や、寸法安定性の低下を招く恐れがある。

【０１１６】

そこで、本実施の形態の金属張積層板（Ｃ）では、接着層（Ａ’）として、ＰＴＦＥ層（ＦＥ）を貯蔵弾性率が低い第１接着剤層（Ｂ１）及び第２接着剤層（Ｂ２）で挟み込んだサンドイッチ構造とすることによって、接着性を高め、加熱によって生じる内部応力を緩和して寸法安定性を確保している。特に、第１接着剤層（Ｂ１）及び第２接着剤層（Ｂ２）の材質として、ダイマー酸の二つの末端カルボン酸基が１級アミノメチル基又はアミノ基に置換されてなるダイマー酸由来のジアミンから誘導されるジアミン残基を５０モル％以上含有するポリイミドを用いる場合には、接着層（Ａ’）全体の比誘電率及び誘電正接を大きく増加させずに、接着性と寸法安定性を向上させることができる。

【０１１７】

また、接着層（Ａ’）は、第１の絶縁樹脂層（Ｐ１）と第２の絶縁樹脂層（Ｐ２）との間に積層されているので、中間層としての機能を果たし、反りと寸法変化を抑制する。更に、例えば半導体チップの実装時における半田リフロー等の加熱工程においても、第１の絶縁樹脂層（Ｐ１）又は第２の絶縁樹脂層（Ｐ２）によって直接的な熱や酸素との接触が遮られるので、接着層（Ａ’）が酸化劣化の影響を受けにくく寸法変化は生じにくい。このように、第１の絶縁樹脂層（Ｐ１）、接着層（Ａ’）及び第２の絶縁樹脂層（Ｐ２）という層構成の特徴による利点も有する。

【０１１８】

［金属張積層板の製造］

金属張積層板（Ｃ）は、例えば接着層（Ａ’）となる樹脂フィルム（Ａ）を、第１の片面金属張積層板（Ｃ１）の第１の絶縁樹脂層（Ｐ１）と、第２の片面金属張積層板（Ｃ２）の第２の絶縁樹脂層（Ｐ２）との間に配置して貼り合わせ、熱圧着させる方法によって製造することができる。

【０１１９】

以上のようにして得られる本実施の形態の金属張積層板（Ｃ）は、第１の金属層（Ｍ１）及び／又は第２の金属層（Ｍ２）をエッチングするなどして配線回路加工することによって、片面ＦＰＣ又は両面ＦＰＣなどの回路基板を製造することができる。

【０１２０】

［金属張積層板の好ましい構成例］

次に、本実施の形態の金属張積層板（Ｃ）における第１の絶縁樹脂層（Ｐ１）、第２の絶縁樹脂層（Ｐ２）、接着層（Ａ’）、第１の金属層（Ｍ１）及び第２の金属層（Ｍ２）に

ついて、より具体的に説明する。

【０１２１】

図３は、本実施の形態の金属張積層板１００の構造を示す模式的断面図である。金属張積層板１００は、図３に示すように、第１の金属層（Ｍ１）及び第２の金属層（Ｍ２）としての金属層１０１，１０１と、第１の絶縁樹脂層（Ｐ１）及び第２の絶縁樹脂層（Ｐ２）としてのポリイミド層１１０，１１０と、接着層（Ａ’）としての接着層１２０を備えている。ここで、金属層１０１およびポリイミド層１１０によって、第１の片面金属張積層板（Ｃ１）又は第２の片面金属張積層板（Ｃ２）としての片面金属張積層板１３０が形成されている。本態様では、第１の片面金属張積層板（Ｃ１）と第２の片面金属張積層板（Ｃ２）の構成は同じである。

【０１２２】

ポリイミド層１１０，１１０は、いずれも、複数のポリイミド層が積層された構造であってもよい。例えば、図３に示す態様では、ベース層として、非熱可塑性ポリイミドからなる非熱可塑性ポリイミド層１１１，１１１と、非熱可塑性ポリイミド層１１１，１１１の両側にそれぞれ設けられた、熱可塑性ポリイミドからなる熱可塑性ポリイミド層１１２，１１２とを備えた３層構造をなしている。なお、ポリイミド層１１０，１１０は、それぞれ３層構造に限らない。

【０１２３】

図３に示す金属張積層板１００において、２つの片面金属張積層板１３０，１３０における外側の熱可塑性ポリイミド層１１２，１１２は、それぞれ接着層１２０に貼り合わされ、金属張積層板１００を形成している。接着層１２０は、金属張積層板１００において、２つの片面金属張積層板１３０，１３０を貼り合わせるための接着層であり、かつ、寸法安定性を確保しつつ、金属張積層板１００の絶縁樹脂層を厚くするためのものである。接着層１２０については、上記接着層（Ａ’）について説明したとおりである。

【０１２４】

次に、ポリイミド層１１０，１１０を構成する非熱可塑性ポリイミド層１１１と、熱可塑性ポリイミド層１１２について説明する。なお、「非熱可塑性ポリイミド」とは、一般に加熱しても軟化、接着性を示さないポリイミドのことであるが、本発明では、動的粘弾性測定装置（ＤＭＡ）を用いて測定した、３０℃における貯蔵弾性率が１．０×１０^{9}Ｐａ以上であり、３５０℃における貯蔵弾性率が１．０×１０^{8}Ｐａ以上であるポリイミドをいう。また、「熱可塑性ポリイミド」とは、一般にガラス転移温度（Ｔｇ）が明確に確認できるポリイミドのことであるが、本発明では、ＤＭＡを用いて測定した、３０℃における貯蔵弾性率が１．０×１０^{9}Ｐａ以上であり、３５０℃における貯蔵弾性率が１．０×１０^{8}Ｐａ未満であるポリイミドをいう。

【０１２５】

非熱可塑性ポリイミド層：

非熱可塑性ポリイミド層１１１を構成する非熱可塑性ポリイミドは、テトラカルボン酸残基及びジアミン残基を含むものである。非熱可塑性ポリイミドは、芳香族テトラカルボン酸二無水物から誘導される芳香族テトラカルボン酸残基及び芳香族ジアミンから誘導される芳香族ジアミン残基を含むことが好ましい。

【０１２６】

（テトラカルボン酸残基）

非熱可塑性ポリイミド層１１１を構成する非熱可塑性ポリイミドは、テトラカルボン酸残基として、３，３’、４，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物（ＢＰＤＡ）及び１,４-フェニレンビス(トリメリット酸モノエステル)二無水物（ＴＡＨＱ）の少なくとも１種から誘導されるテトラカルボン酸残基並びにピロメリット酸二無水物（ＰＭＤＡ）及び２,３,６,７－ナフタレンテトラカルボン酸二無水物（ＮＴＣＤＡ）の少なくとも１種から誘導されるテトラカルボン酸残基を含有することが好ましい。

【０１２７】

ＢＰＤＡから誘導されるテトラカルボン酸残基（以下、「ＢＰＤＡ残基」ともいう。）

及びＴＡＨＱから誘導されるテトラカルボン酸残基（以下、「ＴＡＨＱ残基」ともいう。）は、ポリマーの秩序構造を形成しやすく、分子の運動抑制により誘電正接や吸湿性を低下させることができる。ＢＰＤＡ残基は、ポリイミド前駆体のポリアミド酸としてのゲル膜の自己支持性を付与できるが、その一方で、イミド化後のＣＴＥを増大させるとともに、ガラス転移温度を低くして耐熱性を低下させる傾向になる。

【０１２８】

このような観点から、非熱可塑性ポリイミド層１１１を構成する非熱可塑性ポリイミドが、全テトラカルボン酸残基の１００モル部に対して、ＢＰＤＡ残基及びＴＡＨＱ残基の合計を好ましくは３０モル部以上６０モル部以下の範囲内、より好ましくは４０モル部以上５０モル部以下の範囲内で含有するように制御する。ＢＰＤＡ残基及びＴＡＨＱ残基の合計が３０モル部未満では、ポリマーの秩序構造の形成が不十分となって、耐吸湿性が低下したり、誘電正接の低減が不十分となり、６０モル部を超えると、ＣＴＥの増加や面内リタデーション（ＲＯ）の変化量の増大のほか、耐熱性が低下したりするおそれがある。

【０１２９】

また、ピロメリット酸二無水物から誘導されるテトラカルボン酸残基（以下、「ＰＭＤＡ残基」ともいう。）及び２,３,６,７－ナフタレンテトラカルボン酸二無水物から誘導されるテトラカルボン酸残基（以下、「ＮＴＣＤＡ残基」ともいう。）は、剛直性を有するため、面内配向性を高め、ＣＴＥを低く抑えるとともに、面内リタデーション（ＲＯ）の制御や、ガラス転移温度の制御の役割を担う残基である。一方で、ＰＭＤＡ残基は、分子量が小さいため、その量が多くなり過ぎると、ポリマーのイミド基濃度が高くなり、極性基が増加して吸湿性が大きくなってしまい、分子鎖内部の水分の影響により誘電正接が増加する。また、ＮＴＣＤＡ残基は、剛直性が高いナフタレン骨格によりフィルムが脆くなりやすく、弾性率を増大させる傾向になる。

そのため、非熱可塑性ポリイミド層を構成する非熱可塑性ポリイミドは、全テトラカルボン酸残基の１００モル部に対して、ＰＭＤＡ残基及びＮＴＣＤＡ残基の合計を好ましくは４０モル部以上７０モル部以下の範囲内、より好ましくは５０モル部以上６０モル部以下の範囲内、さらに好ましくは５０～５５モル部の範囲内で含有する。ＰＭＤＡ残基及びＮＴＣＤＡ残基の合計が４０モル部未満では、ＣＴＥが増加したり、耐熱性が低下したりするおそれがあり、７０モル部を超えると、ポリマーのイミド基濃度が高くなり、極性基が増加して低吸湿性が損なわれ、誘電正接が増加するおそれやフィルムが脆くなりフィルムの自己支持性が低下するおそれがある。

【０１３０】

また、ＢＰＤＡ残基及びＴＡＨＱ残基の少なくとも１種並びにＰＭＤＡ残基及びＮＴＣＤＡ残基の少なくとも１種の合計が、全テトラカルボン酸残基の１００モル部に対して８０モル部以上、好ましくは９０モル部以上であることがよい。

【０１３１】

また、ＢＰＤＡ残基及びＴＡＨＱ残基の少なくとも１種と、ＰＭＤＡ残基及びＮＴＣＤＡ残基少なくとも１種のモル比｛（ＢＰＤＡ残基＋ＴＡＨＱ残基）／（ＰＭＤＡ残基＋ＮＴＣＤＡ残基）｝を０．４以上１．５以下の範囲内、好ましくは０．６以上１．３以下の範囲内、より好ましくは０．８以上１．２以下の範囲内とし、ＣＴＥとポリマーの秩序構造の形成を制御することがよい。

【０１３２】

ＰＭＤＡ及びＮＴＣＤＡは、剛直骨格を有するため、他の一般的な酸無水物成分に比べて、ポリイミド中の分子の面内配向性の制御が可能であり、熱膨張係数（ＣＴＥ）の抑制とガラス転移温度（Ｔｇ）の向上効果がある。また、ＢＰＤＡ及びＴＡＨＱは、ＰＭＤＡと比較し分子量が大きいため、仕込み比率の増加によりイミド基濃度が低下することで、誘電正接の低下や吸湿率の低下に効果がある。一方でＢＰＤＡ及びＴＡＨＱの仕込み比率が増加すると、ポリイミド中の分子の面内配向性が低下し、ＣＴＥの増加に繋がる。さらに分子内の秩序構造の形成が進み、ヘイズ値が増加する。このような観点から、ＰＭＤＡ及びＮＴＣＤＡの合計の仕込み量は、原料の全酸無水物成分の１００モル部に対し、４０

～７０モル部の範囲内、好ましくは５０～６０モル部の範囲内、より好ましくは５０～５５モル部の範囲内がよい。原料の全酸無水物成分の１００モル部に対し、ＰＭＤＡ及びＮＴＣＤＡの合計の仕込み量が４０モル部未満であると、分子の面内配向性が低下し、低ＣＴＥ化が困難となり、またＴｇの低下による加熱時におけるフィルムの耐熱性や寸法安定性が低下する。一方、ＰＭＤＡ及びＮＴＣＤＡの合計の仕込み量が７０モル部を超えると、イミド基濃度の増加により吸湿率が悪化したり、弾性率を増大させる傾向になる。

【０１３３】

また、ＢＰＤＡ及びＴＡＨＱは、分子運動の抑制やイミド基濃度の低下による低誘電正接化、吸湿率低下に効果があるが、イミド化後のポリイミドフィルムとしてのＣＴＥを増大させる。このような観点から、ＢＰＤＡ及びＴＡＨＱの合計の仕込み量は、原料の全酸無水物成分の１００モル部に対し、３０～６０モル部の範囲内、好ましくは４０～５０モル部の範囲内、より好ましくは４０～４５モル部の範囲内がよい。

【０１３４】

非熱可塑性ポリイミド層１１１を構成する非熱可塑性ポリイミドに含まれる、上記ＢＰＤＡ残基、ＴＡＨＱ残基、ＰＭＤＡ残基、ＮＴＣＤＡ残基以外のテトラカルボン酸残基としては、例えば、３,３’,４,４’-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、４,４’-オキシジフタル酸無水物、２,３',３,４'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、２,２',３,３'-、２,３,３',４'-又は３,３',４,４'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、２,３',３,４'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、ビス(２,３-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、３,３''，４,４''-、２,３,３''，４''-又は２,２''，３,３''-p-テルフェニルテトラカルボン酸二無水物、２,２-ビス(２,３-又は３,４-ジカルボキシフェニル)-プロパン二無水物、ビス(２,３-又は３.４-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(２,３-又は３,４-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、１,１-ビス(２,３-又は３,４-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、１,２,７,８-、１,２,６,７-又は１,２,９,１０-フェナンスレン-テトラカルボン酸二無水物、２,３,６,７-アントラセンテトラカルボン酸二無水物、２,２-ビス（３,４-ジカルボキシフェニル）テトラフルオロプロパン二無水物、２,３,５,６-シクロヘキサン二無水物、１,２,５,６-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、１,４,５,８-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、４,８-ジメチル-１,２,３,５,６,７-ヘキサヒドロナフタレン-１,２,５,６-テトラカルボン酸二無水物、２,６-又は２,７-ジクロロナフタレン-１,４,５,８-テトラカルボン酸二無水物、２,３,６,７-（又は１,４,５,８-）テトラクロロナフタレン-１,４,５,８-（又は２,３,６,７-）テトラカルボン酸二無水物、２,３,８,９-、３,４,９,１０-、４,５,１０,１１-又は５,６,１１,１２-ペリレン-テトラカルボン酸二無水物、シクロペンタン-１,２,３,４-テトラカルボン酸二無水物、ピラジン-２,３,５,６-テトラカルボン酸二無水物、ピロリジン-２,３,４,５-テトラカルボン酸二無水物、チオフェン-２,３,４,５-テトラカルボン酸二無水物、４,４’-ビス（２,３-ジカルボキシフェノキシ）ジフェニルメタン二無水物、エチレングリコール ビスアンヒドロトリメリテート等の芳香族テトラカルボン酸二無水物から誘導されるテトラカルボン酸残基が挙げられる。

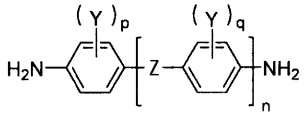
【０１３５】

（ジアミン残基）

非熱可塑性ポリイミド層１１１を構成する非熱可塑性ポリイミドに含まれるジアミン残基としては、一般式（Ａ１）で表されるジアミン化合物から誘導されるジアミン残基が好ましい。

【０１３６】

【化５】



… (A1)

【０１３７】
式（Ａ１）において、連結基Ｚは単結合又は－ＣＯＯ－を示し、Ｙは独立に、ハロゲン原子若しくはフェニル基で置換されてもよい炭素数１～３の１価の炭化水素、又は炭素数１～３のアルコキシ基、又は炭素数１～３のパーフルオロアルキル基、又はアルケニル基を示し、ｎは０～２の整数を示し、ｐ及びｑは独立に０～４の整数を示す。ここで、「独立に」とは、上記式（Ａ１）において、複数の置換基Ｙ、さらに整数ｐ、ｑが、同一でもよいし、異なっていてもよいことを意味する。なお、上記式（Ａ１）において、末端の二つのアミノ基における水素原子は置換されていてもよく、例えば－ＮＲ$_2$Ｒ$_3$（ここで、Ｒ$_2$，Ｒ$_3$は、独立してアルキル基などの任意の置換基を意味する）であってもよい。

【０１３８】
一般式（Ａ１）で表されるジアミン化合物（以下、「ジアミン（Ａ１）」と記すことがある）は、１ないし３つのベンゼン環を有する芳香族ジアミンである。ジアミン（Ａ１）は、剛直構造を有しているため、ポリマー全体に秩序構造を付与する作用を有している。そのため、ガス透過性が低く、低吸湿性のポリイミドが得られ、分子鎖内部の水分を低減できるため、誘電正接を下げることができる。ここで、連結基Ｚとしては、単結合が好ましい。

【０１３９】
ジアミン（Ａ１）としては、例えば、１,４－ジアミノベンゼン（ｐ－ＰＤＡ；パラフェニレンジアミン）、２，２’－ジメチル－４，４’－ジアミノビフェニル（ｍ－ＴＢ）、２,２’－ｎ－プロピル－４,４’－ジアミノビフェニル（ｍ－ＮＰＢ）、４－アミノフェニル－４’－アミノベンゾエート（ＡＰＡＢ）等を挙げることができる。

【０１４０】
非熱可塑性ポリイミド層１１１を構成する非熱可塑性ポリイミドは、ジアミン（Ａ１）から誘導されるジアミン残基を、全ジアミン残基の１００モル部に対して、好ましくは８０モル部以上、より好ましくは８５モル部以上含有することがよい。ジアミン（Ａ１）を上記範囲内の量で使用することによって、モノマー由来の剛直構造により、ポリマー全体に秩序構造が形成されやすくなり、ガス透過性が低く、低吸湿性、かつ低誘電正接である非熱可塑性ポリイミドが得られやすい。

【０１４１】
また、非熱可塑性ポリイミドにおける全ジアミン残基の１００モル部に対して、ジアミン（Ａ１）から誘導されるジアミン残基が８０モル部以上８５モル部以下の範囲内である場合は、より剛直であり、面内配向性に優れる構造であるという観点から、ジアミン（Ａ１）として、１,４－ジアミノベンゼンを用いることが好ましい。

【０１４２】
非熱可塑性ポリイミド層１１１を構成する非熱可塑性ポリイミドに含まれるその他のジアミン残基としては、例えば、2,2-ビス-［4-（3-アミノフェノキシ）フェニル］プロパン、ビス［4-（３－アミノフェノキシ）フェニル］スルホン、ビス［4-（3-アミノフェノキシ）ビフェニル、ビス［1-（3-アミノフェノキシ）］ビフェニル、ビス［4-（3-アミノフェノキシ）フェニル］メタン、ビス［4-（3-アミノフェノキシ）フェニル］エーテル、ビス［4-（3-アミノフェノキシ）］ベンゾフェノン、9,9-ビス［4-（3-アミノフェノキシ

）フェニル］フルオレン、2,2－ビス-［4-（4-アミノフェノキシ）フェニル］ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス-［4-（3-アミノフェノキシ）フェニル］ヘキサフルオロプロパン、3，3’-ジメチル-4,4’-ジアミノビフェニル、4,4’-メチレンジ-o-トルイジン、4,4’-メチレンジ-2,6-キシリジン、4,4’-メチレン-2,6-ジエチルアニリン、3,3’-ジアミノジフェニルエタン、3,3’-ジアミノビフェニル、3,3’-ジメトキシベンジジン、3,3''-ジアミノ-p-テルフェニル、4,4'-［1,4-フェニレンビス（1-メチルエチリデン）］ビスアニリン、4,4'-［1,3-フェニレンビス（1-メチルエチリデン）］ビスアニリン、ビス(p-アミノシクロヘキシル)メタン、ビス(p-β-アミノ-t-ブチルフェニル)エーテル、ビス(p-β-メチル-δ-アミノペンチル)ベンゼン、p-ビス(2-メチル-4-アミノペンチル)ベンゼン、p-ビス(1,1-ジメチル-5-アミノペンチル)ベンゼン、1,5-ジアミノナフタレン、2,6-ジアミノナフタレン、2,4-ビス(β-アミノ-t-ブチル)トルエン、2,4-ジアミノトルエン、m-キシレン-2,5-ジアミン、p-キシレン-2,5-ジアミン、m-キシリレンジアミン、p-キシリレンジアミン、2,6-ジアミノピリジン、2,5-ジアミノピリジン、2,5-ジアミノ-1,3,4-オキサジアゾール、ピペラジン、2'-メトキシ-4,4'-ジアミノベンズアニリド、4,4'-ジアミノベンズアニリド、１,３-ビス[２-(４-アミノフェニル)-２-プロピル]ベンゼン、６-アミノ-２-（４-アミノフェノキシ）ベンゾオキサゾール等の芳香族ジアミン化合物から誘導されるジアミン残基、ダイマー酸の二つの末端カルボン酸基が１級のアミノメチル基又はアミノ基に置換されてなるダイマー酸由来のジアミン等の脂肪族ジアミン化合物から誘導されるジアミン残基が挙げられる。

【０１４３】

非熱可塑性ポリイミドにおいて、上記テトラカルボン酸残基及びジアミン残基の種類や、２種以上のテトラカルボン酸残基又はジアミン残基を適用する場合のそれぞれのモル比を選定することにより、熱膨張係数、貯蔵弾性率、引張弾性率等を制御することができる。また、非熱可塑性ポリイミドにおいて、ポリイミドの構造単位を複数有する場合は、ブロックとして存在しても、ランダムに存在していてもよいが、面内リタデーション（ＲＯ）のばらつきを抑制する観点から、ランダムに存在することが好ましい。

【０１４４】

なお、非熱可塑性ポリイミドに含まれるテトラカルボン酸残基及びジアミン残基を、いずれも芳香族基とすることで、ポリイミドフィルムの高温環境下での寸法精度を向上させ、面内リタデーション（ＲＯ）の変化量を小さくすることができるため好ましい。

【０１４５】

非熱可塑性ポリイミドのイミド基濃度は、３３％以下であることが好ましく、３２％以下であることがより好ましい。ここで、「イミド基濃度」は、ポリイミド中のイミド基部（－（ＣＯ）$_2$－Ｎ－）の分子量を、ポリイミドの構造全体の分子量で除した値を意味する。イミド基濃度が３３％を超えると、樹脂自体の分子量が小さくなるとともに、極性基の増加によって低吸湿性も悪化する。上記酸無水物とジアミン化合物の組み合わせを選択することによって、非熱可塑性ポリイミド中の分子の配向性を制御することで、イミド基濃度低下に伴うＣＴＥの増加を抑制し、低吸湿性を担保している。

【０１４６】

非熱可塑性ポリイミドの重量平均分子量は、例えば１０,０００～４００,０００の範囲内が好ましく、５０,０００～３５０,０００の範囲内がより好ましい。重量平均分子量が１０,０００未満であると、フィルムの強度が低下して脆化しやすい傾向となる。一方、重量平均分子量が４００,０００を超えると、過度に粘度が増加して塗工作業の際にフィルム厚みムラ、スジ等の不良が発生しやすい傾向になる。

【０１４７】

非熱可塑性ポリイミド層１１１の厚みは、ベース層としての機能を確保し、且つ製造時および熱可塑性ポリイミド塗工時の搬送性の観点から、６μｍ以上１００μｍ以下の範囲内であることが好ましく、９μｍ以上５０μｍ以下の範囲内がより好ましい。非熱可塑性ポリイミド層１１１の厚みが上記の下限値未満である場合、電気絶縁性やハンドリング性が不十分となり、上限値を超えると、生産性が低下する。

【０１４８】
非熱可塑性ポリイミド層１１１は、耐熱性の観点から、ガラス転移温度（Ｔｇ）が２８０℃以上であることが好ましい。
【０１４９】
また、反りを抑制する観点から、非熱可塑性ポリイミド層１１１の熱膨張係数は、１ｐｐｍ／Ｋ以上３０ｐｐｍ／Ｋ以下の範囲内、好ましくは１ｐｐｍ／Ｋ以上２５ｐｐｍ／Ｋ以下の範囲内、より好ましくは１０ｐｐｍ／Ｋ以上２０ｐｐｍ／Ｋ以下の範囲内にあることがよい。
【０１５０】
また、非熱可塑性ポリイミド層１１１を構成する非熱可塑性ポリイミドには、任意成分として、例えば可塑剤、エポキシ樹脂などの他の硬化樹脂成分、硬化剤、硬化促進剤、カップリング剤、充填剤、溶剤、難燃剤などを適宜配合することができる。ただし、可塑剤には、極性基を多く含有するものがあり、それが銅配線からの銅の拡散を助長する懸念があるため、可塑剤は極力使用しないことが好ましい。
【０１５１】
熱可塑性ポリイミド層：
熱可塑性ポリイミド層１１２を構成する熱可塑性ポリイミドは、テトラカルボン酸残基及びジアミン残基を含むものであり、芳香族テトラカルボン酸二無水物から誘導される芳香族テトラカルボン酸残基及び芳香族ジアミンから誘導される芳香族ジアミン残基を含むことが好ましい。
【０１５２】
（テトラカルボン酸残基）
熱可塑性ポリイミド層１１２を構成する熱可塑性ポリイミドに用いるテトラカルボン酸残基としては、上記非熱可塑性ポリイミド層１１１を構成する非熱可塑性ポリイミドにおけるテトラカルボン酸残基として例示したものと同様のものを用いることができる。
【０１５３】
（ジアミン残基）
熱可塑性ポリイミド層１１２を構成する熱可塑性ポリイミドに含まれるジアミン残基としては、上述の接着性ポリイミドに関して説明した一般式（Ｂ１）～（Ｂ７）で表されるジアミン化合物から誘導されるジアミン残基が好ましい。
【０１５４】
熱可塑性ポリイミド層１１２を構成する熱可塑性ポリイミドは、全ジアミン残基の１００モル部に対して、ジアミン（Ｂ１）～ジアミン（Ｂ７）から選ばれる少なくとも一種のジアミン化合物から誘導されるジアミン残基を６０モル部以上、好ましくは６０モル部以上９９モル部以下の範囲内、より好ましくは７０モル部以上９５モル部以下の範囲内で含有することがよい。ジアミン（Ｂ１）～ジアミン（Ｂ７）は、屈曲性を有する分子構造を持つため、これらから選ばれる少なくとも一種のジアミン化合物を上記範囲内の量で使用することによって、ポリイミド分子鎖の柔軟性を向上させ、熱可塑性を付与することができる。原料中のジアミン（Ｂ１）～ジアミン（Ｂ７）の合計量が全ジアミン成分の１００モル部に対して６０モル部未満であるとポリイミド樹脂の柔軟性不足で十分な熱可塑性が得られない。
【０１５５】
また、熱可塑性ポリイミド層１１２を構成する熱可塑性ポリイミドに含まれるジアミン残基としては、一般式（Ａ１）で表されるジアミン化合物から誘導されるジアミン残基も好ましい。式（Ａ１）で表されるジアミン化合物［ジアミン（Ａ１）］については、非熱可塑性ポリイミドの説明で述べたとおりである。ジアミン（Ａ１）は、剛直構造を有し、ポリマー全体に秩序構造を付与する作用を有しているため、分子の運動抑制により誘電正接や吸湿性を低下させることができる。更に、熱可塑性ポリイミドの原料として使用することで、ガス透過性が低く、長期耐熱接着性に優れたポリイミドが得られる。
【０１５６】

熱可塑性ポリイミド層１１２を構成する熱可塑性ポリイミドは、ジアミン（Ａ１）から誘導されるジアミン残基を、好ましくは１モル部以上４０モル部以下の範囲内、より好ましくは５モル部以上３０モル部以下の範囲内で含有してもよい。ジアミン（Ａ１）を上記範囲内の量で使用することによって、モノマー由来の剛直構造により、ポリマー全体に秩序構造が形成されるので、熱可塑性でありながら、ガス透過性及び吸湿性が低く、長期耐熱接着性に優れたポリイミドが得られる。

【０１５７】

熱可塑性ポリイミド層１１２を構成する熱可塑性ポリイミドは、発明の効果を損なわない範囲で、ジアミン（Ａ１）、（Ｂ１）～（Ｂ７）以外のジアミン化合物から誘導されるジアミン残基を含むことができる。

【０１５８】

熱可塑性ポリイミドにおいて、上記テトラカルボン酸残基及びジアミン残基の種類や、２種以上のテトラカルボン酸残基又はジアミン残基を適用する場合のそれぞれのモル比を選定することにより、熱膨張係数、引張弾性率、ガラス転移温度等を制御することができる。また、熱可塑性ポリイミドにおいて、ポリイミドの構造単位を複数有する場合は、ブロックとして存在しても、ランダムに存在していてもよいが、ランダムに存在することが好ましい。

【０１５９】

なお、熱可塑性ポリイミドに含まれるテトラカルボン酸残基及びジアミン残基を、いずれも芳香族基とすることで、ポリイミドフィルムの高温環境下での寸法精度を向上させ、面内リタデーション（ＲＯ）の変化量を抑制することができる。

【０１６０】

熱可塑性ポリイミドのイミド基濃度は、３３％以下であることが好ましく、３２％以下であることがより好ましい。ここで、「イミド基濃度」は、ポリイミド中のイミド基部（－（ＣＯ）$_2$－Ｎ－）の分子量を、ポリイミドの構造全体の分子量で除した値を意味する。イミド基濃度が３３％を超えると、樹脂自体の分子量が小さくなるとともに、極性基の増加によって低吸湿性も悪化する。上記ジアミン化合物の組み合わせを選択することによって、熱可塑性ポリイミド中の分子の配向性を制御することで、イミド基濃度低下に伴うＣＴＥの増加を抑制し、低吸湿性を担保している。

【０１６１】

熱可塑性ポリイミドの重量平均分子量は、例えば１０,０００～４００,０００の範囲内が好ましく、５０,０００～３５０,０００の範囲内がより好ましい。重量平均分子量が１０,０００未満であると、フィルムの強度が低下して脆化しやすい傾向となる。一方、重量平均分子量が４００,０００を超えると、過度に粘度が増加して塗工作業の際にフィルム厚みムラ、スジ等の不良が発生しやすい傾向になる。

【０１６２】

熱可塑性ポリイミド層１１２を構成する熱可塑性ポリイミドは、例えば回路基板の絶縁樹脂層における接着層となるため、銅の拡散を抑制するために完全にイミド化された構造が最も好ましい。但し、ポリイミドの一部がアミド酸となっていてもよい。そのイミド化率は、フーリエ変換赤外分光光度計（市販品：日本分光製ＦＴ／ＩＲ６２０）を用い、１回反射ＡＴＲ法にてポリイミド薄膜の赤外線吸収スペクトルを測定することによって、１０１５ｃｍ$^{-1}$付近のベンゼン環吸収体を基準とし、１７８０ｃｍ$^{-1}$のイミド基に由来するＣ＝Ｏ伸縮の吸光度から算出される。

【０１６３】

熱可塑性ポリイミド層１１２の厚みは、接着機能を確保する観点から、１μｍ以上１０μｍ以下の範囲内であることが好ましく、１μｍ以上５μｍ以下の範囲内がより好ましい。熱可塑性ポリイミド層１１２の厚みが上記の下限値未満である場合、接着性が不十分となり、上限値を超えると、寸法安定性が悪化する傾向となる。

【０１６４】

熱可塑性ポリイミド層１１２は、反りを抑制する観点から、熱膨張係数が、３０ｐｐｍ

／Ｋ以上、好ましくは３０ｐｐｍ／Ｋ以上１００ｐｐｍ／Ｋ以下の範囲内、より好ましくは３０ｐｐｍ／Ｋ以上８０ｐｐｍ／Ｋ以下の範囲内にあることがよい。

【０１６５】

また、熱可塑性ポリイミド層１１２に用いる樹脂には、ポリイミドの他に、任意成分として、例えば可塑剤、エポキシ樹脂などの他の硬化樹脂成分、硬化剤、硬化促進剤、無機フィラー、カップリング剤、充填剤、溶剤、難燃剤などを適宜配合することができる。ただし、可塑剤には、極性基を多く含有するものがあり、それが銅配線からの銅の拡散を助長する懸念があるため、可塑剤は極力使用しないことが好ましい。

【０１６６】

金属張積層板１００において、回路加工後の寸法安定性を確保するため、２つのポリイミド層１１０と接着層１２０の全体の熱膨張係数は、１０ｐｐｍ／Ｋ以上がよく、好ましくは１０ｐｐｍ／Ｋ以上３０ｐｐｍ／Ｋ以下の範囲内、より好ましくは１５ｐｐｍ／Ｋ以上２５ｐｐｍ／Ｋの範囲内にあることがよい。

なお、金属張積層板１００において、２つのポリイミド層１１０と接着層１２０の合計厚みＴ１、接着層１２０の厚みＴ２、及び、合計厚みＴ１に対する接着層１２０の厚みＴ２の比率（Ｔ２／Ｔ１）については、図２について説明したとおりである。

【０１６７】

（ポリイミドの合成）

ポリイミド層１１０を構成するポリイミドは、上記酸無水物及びジアミンを溶媒中で反応させ、前駆体樹脂を生成したのち加熱閉環させることにより製造できる。なお、ポリイミドの合成方法は、上記接着性ポリイミドについて説明した方法に準じて実施可能である。

【０１６８】

［回路基板］

金属張積層板１００は、主にＦＰＣ、リジッド・フレックス回路基板などの回路基板材料として有用である。すなわち、金属張積層板１００の２つの金属層１０１の片方又は両方を、常法によってパターン状に加工して配線層を形成することによって、本発明の一実施の形態であるＦＰＣなどの回路基板を製造できる。この回路基板は、図示は省略するが、第１の絶縁樹脂層（Ｐ１）と、接着層（Ａ’）と、第２の絶縁樹脂層（Ｐ２）とがこの順に積層された樹脂積層体と、この樹脂積層体の片側又は両側の面に設けられた配線層と、を備えている。

【実施例】

【０１６９】

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら限定されるものではない。なお、以下の実施例において、特にことわりのない限り各種測定、評価は下記によるものである。

【０１７０】

[アミン価の測定方法]

約２ｇのダイマージアミン組成物を２００～２５０ｍＬの三角フラスコに秤量し、指示薬としてフェノールフタレインを用い、溶液が薄いピンク色を呈するまで、０．１ｍｏｌ／Ｌのエタノール性水酸化カリウム溶液を滴下し、中和を行ったブタノール約１００ｍＬに溶解させる。そこに３～７滴のフェノールフタレイン溶液を加え、サンプルの溶液が薄いピンク色に変わるまで、０．１ｍｏｌ／Ｌのエタノール性水酸化カリウム溶液で攪拌しながら滴定する。そこへブロモフェノールブルー溶液を５滴加え、サンプル溶液が黄色に変わるまで、０．２ｍｏｌ／Ｌの塩酸／イソプロパノール溶液で攪拌しながら滴定する。

アミン価は、次の式（１）により算出する。

アミン価＝｛（Ｖ２×Ｃ２）－（Ｖ１×Ｃ１）｝×ＭＫＯＨ／ｍ　・・・（１）

ここで、アミン価はｍｇ－ＫＯＨ／ｇで表される値であり、ＭＫＯＨは水酸化カリウムの分子量５６．１である。また、Ｖ、Ｃはそれぞれ滴定に用いた溶液の体積と濃度であり、添え字の１、２はそれぞれ０．１ｍｏｌ／Ｌのエタノール性水酸化カリウム溶液、０．２ｍｏｌ／Ｌの塩酸／イソプロパノール溶液を表す。さらに、ｍはグラムで表されるサン

プル重量である。
【０１７１】
[重量平均分子量（Ｍｗ）の測定]
　重量平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフ（東ソー株式会社製、ＨＬＣ－８２２０ＧＰＣを使用）により測定した。標準物質としてポリスチレンを用い、展開溶媒にテトラヒドロフラン（ＴＨＦ）を用いた。
【０１７２】
[粘度の測定]
　Ｅ型粘度計（ブルックフィールド社製、商品名；ＤＶ－ＩＩ＋Ｐｒｏ）を用いて、２５℃における粘度を測定した。トルクが１０％～９０％になるよう回転数を設定し、測定を開始してから２分経過後、粘度が安定した時の値を読み取った。
【０１７３】
［熱膨張係数（ＣＴＥ）の測定］
　３ｍｍ×２０ｍｍのサイズのポリイミドフィルムを、サーモメカニカルアナライザー（Ｂｒｕｋｅｒ社製、商品名；４０００ＳＡ）を用い、５．０ｇの荷重を加えながら一定の昇温速度で３０℃から２６５℃まで２０℃／分の速度で昇温させ、更にその温度で１０分保持した後、５℃／分の速度で冷却し、２５０℃から１００℃までの平均熱膨張係数（熱膨張係数）を求めた。
【０１７４】
[ピール強度の測定]
　金属張積層板を幅：８ｃｍ×長さ：４ｃｍに切断し、測定サンプルを調製した。測定サンプルのＰＴＦＥフィルムと接着剤層の界面のピール強度は、テンシロンテスター（東洋精機製作所製、商品名；ストログラフＶＥ－１Ｄ）を用いて、測定サンプルの銅箔面を両面テープによりアルミ板に固定し、接着剤層を１８０°方向に５０ｍｍ／分の速度で剥離していき、ＰＴＦＥ層から１０ｍｍ剥離したときの中央値強度を求めた。
【０１７５】
[比誘電率および誘電正接の測定]
　ベクトルネットワークアナライザ（Ａｇｉｌｅｎｔ社製、商品名；Ｅ８３６３Ｃ）ならびにＳＰＤＲ共振器を用いて、１０ＧＨｚにおける樹脂シート（接着剤フィルム、樹脂積層体）の比誘電率および誘電正接を測定した。なお、測定に使用した材料は、温度；２４～２６℃、湿度４５℃～５５％ＲＨの条件下で、２４時間放置したものである。
【０１７６】
［貯蔵弾性率及びガラス転移温度（Ｔｇ）の測定］
　５ｍｍ×２０ｍｍにサンプルを切り出し、動的粘弾性装置（ＤＭＡ：ユー・ビー・エム社製、商品名；Ｅ４０００Ｆ）を用いて、昇温速度４℃／分で３０℃から４００℃まで段階的に加熱し、周波数１１Ｈｚで測定を行った。また、測定中のＴａｎδの値が最大となる最大温度をＴｇとして定義した。
【０１７７】
［寸法変化率の測定］
　寸法変化率の測定は、以下の手順で行った。まず、１５０ｍｍ角の試験片を用い、１００ｍｍ間隔にてドライフィルムレジストを露光、現像することによって、位置測定用ターゲットを形成する。温度２３±２℃、相対湿度５０±５％の雰囲気中にてエッチング前(常態)の寸法を測定した後に、試験片のターゲット以外の銅をエッチング(液温４０℃以下、時間１０分以内)により除去する。温度２３±２℃、相対湿度５０±５％の雰囲気中に２４±４時間静置後、エッチング後の寸法を測定する。ＭＤ方向（長手方向）及びＴＤ方向（幅方向）の各３箇所の常態に対する寸法変化率を算出し、各々の平均値をもってエッチング後の寸法変化率とする。エッチング後寸法変化率は下記数式により算出した。
【０１７８】
　エッチング後寸法変化率（％）＝［（Ｂ－Ａ）/Ａ］×１００
　Ａ；エッチング前のターゲット間距離

Ｂ；エッチング後のターゲット間距離

【０１７９】

次に、本試験片を２５０℃のオーブンで１時間加熱処理し、その後の位置ターゲット間の距離を測定する。ＭＤ方向（長手方向）及びＴＤ方向（幅方向）の各３箇所のエッチング後に対する寸法変化率を算出し、各々の平均値をもって加熱処理後の寸法変化率とする。加熱寸法変化率は下記数式により算出した。

【０１８０】

加熱寸法変化率（％）＝［(Ｃ－Ｂ)／Ｂ］×１００

Ｂ；エッチング後のターゲット間距離

Ｃ；加熱後のターゲット間距離

【０１８１】

本実施例で用いた略号は以下の化合物を示す。

ＰＭＤＡ：ピロメリット酸二無水物

ＢＰＤＡ：３，３’，４，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物

ｍ－ＴＢ：２,２'‐ジメチル‐４,４'‐ジアミノビフェニル

ＴＰＥ－Ｒ：１,３-ビス（４‐アミノフェノキシ）ベンゼン

ビスアニリン－Ｍ：１,３-ビス[２-(４-アミノフェニル)-２-プロピル]ベンゼン

ＮＭＰ：Ｎ－メチル－２－ピロリドン

ＤＭＡｃ：Ｎ,Ｎ‐ジメチルアセトアミド

ＢＴＤＡ：３,３’,４,４’－ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物

ＤＤＡ：炭素数３６の脂肪族ジアミン（クローダジャパン株式会社製、商品名；ＰＲＩＡＭＩＮＥ１０７４、アミン価；２０５ｍｇＫＯＨ／ｇ、環状構造及び鎖状構造のダイマージアミンの混合物、ダイマー成分の含有量；９５重量％以上）

Ｎ－１２：ドデカン二酸ジヒドラジド

ＯＰ９３５：有機ホスフィン酸アルミニウム塩（クラリアントジャパン社製、商品名；Ｅｘｏｌｉｔ　ＯＰ９３５）

【０１８２】

（合成例１）

＜接着剤層用の樹脂溶液の調製＞

窒素導入管、撹拌機、熱電対、ディーンスタークトラップ、冷却管を付した５００ｍＬの４ツ口フラスコに、４４．９２ｇのＢＴＤＡ（０．１３９モル）、７５．０８ｇのＤＤＡ（０．１４１モル）、１６８ｇのＮＭＰ及び１１２ｇのキシレンを装入し、４０℃で３０分間混合して、ポリアミド酸溶液を調製した。このポリアミド酸溶液を１９０℃に昇温し、４時間加熱、撹拌し、留出する水及びキシレンを系外に除去した。その後、１００℃まで冷却し、１１２ｇのキシレンを加え撹拌し、更に３０℃まで冷却することでイミド化を完結したポリイミド溶液１（固形分；２９．５重量％、重量平均分子量；７５，７００）を調製した。

【０１８３】

（合成例２）

＜絶縁樹脂層用のポリアミド酸溶液の調製＞

窒素気流下で、反応層に、６４．２０ｇのｍ－ＴＢ（０．３０２モル）及び５．４８ｇのビスアニリン－Ｍ（０．０１６モル）並びに重合後の固形分濃度が１５重量％となる量のＤＭＡｃを投入し、室温で撹拌して溶解させた。次に、３４．２０ｇのＰＭＤＡ（０．１５７モル）及び４６．１３ｇのＢＰＤＡ（０．１５７モル）を添加した後、室温で３時間撹拌を続けて重合反応を行い、ポリアミド酸溶液２（粘度；２６，５００ｃｐｓ）を調製した。

【０１８４】

（合成例３）

＜絶縁樹脂層用のポリアミド酸溶液の調製＞

６９．５９ｇのｍ－ＴＢ（０．３２８モル）、５４２．７５ｇのＴＰＥ－Ｒ（１．８５

７モル）、重合後の固形分濃度が１２重量％となる量のＤＭＡｃ、１９４．３９ｇのＰＭＤＡ（０．８９１モル）及び３９３．３１ｇのＢＰＤＡ（１．３３７モル）を原料組成とした以外は、合成例２と同様にしてポリアミド酸溶液３（粘度；２，６５０ｃｐｓ）を調製した。

【０１８５】

（作製例１）

＜接着剤フィルムの調製＞

ポリイミド溶液１の１６９．４９ｇ（固形分として５０ｇ）に１．８ｇのＮ－１２（０．００３６モル）及び１２．５ｇのＯＰ９３５を配合し、６．４８５ｇのＮＭＰと１９．３４５ｇのキシレンを加えて希釈して、ポリイミドワニス１を調製した。

【０１８６】

ポリイミドワニス１を乾燥後厚みが２５μｍとなるように離型基材（縦×横×厚さ＝３２０ｍｍ×２４０ｍｍ×２５μｍ）のシリコーン処理面に塗工した後、８０℃で１５分間加熱乾燥し、離型基材上から剥離することで接着剤フィルム１を調製した。接着剤フィルム１のＴｇは７８℃であり、１０ＧＨｚにおける比誘電率（以下、Ｄｋと記すことがある）及び誘電正接（以下、Ｄｆと記すことがある）はそれぞれ、２．６８、０．００２８であった。なお、接着剤フィルム１の硬化後の５０℃における貯蔵弾性率および急勾配温度域１８０℃～２６０℃の貯蔵弾性率の最大値は、それぞれ、５．０×１０^{2}ＭＰａ、３．０ＭＰａであった。

【０１８７】

（作製例２）

＜片面金属張積層板の調製＞

銅箔１（電解銅箔、厚さ；１２μｍ、樹脂層側の表面粗度Ｒｚ；０．６μｍ）の上に、ポリアミド酸溶液３を硬化後の厚みが約２～３μｍとなるように均一に塗布した後、１２０℃で加熱乾燥し溶媒を除去した。次にその上にポリアミド酸溶液２を硬化後の厚みが、約２１μｍとなるように均一に塗布し、１２０℃で加熱乾燥し溶媒を除去した。更に、その上にポリアミド酸溶液３を硬化後の厚みが約２～３μｍとなるように均一に塗布した後、１２０℃で加熱乾燥し溶媒を除去した。更に、１２０℃から３６０℃まで段階的な熱処理を行い、イミド化を完結して、片面金属張積層板１を調製した。片面金属張積層板１の寸法変化率は、次のとおりである。なお、片面金属張積層板１で用いたポリアミド酸溶液３の硬化後の５０℃における貯蔵弾性率および急勾配温度域１８０℃～２６０℃の貯蔵弾性率の最大値はそれぞれ、３．３５ＭＰａ、２．７１ＭＰａであった。

ＭＤ方向（長手方向）のエッチング後寸法変化率；０．０１％

ＴＤ方向（幅方向）のエッチング後寸法変化率；－０．０４％

ＭＤ方向（長手方向）の加熱後寸法変化率；－０．０３％

ＴＤ方向（幅方向）の加熱後寸法変化率；－０．０１％

【０１８８】

＜ポリイミドフィルムの調製＞

塩化第二鉄水溶液を用いて片面金属張積層板１の銅箔層をエッチング除去してポリイミドフィルム１（厚み；２５μｍ、ＣＴＥ；２０ｐｐｍ／Ｋ、Ｄｋ；３．４０、Ｄｆ；０．００２９）を調製した。

【０１８９】

（作製例３）

＜片面金属張積層板の調製＞

銅箔１（電解銅箔、厚さ；１２μｍ、樹脂層側の表面粗度Ｒｚ；０．６μｍ）の上に、ポリアミド酸溶液３を硬化後の厚みが約２～３μｍとなるように均一に塗布した後、１２０℃で加熱乾燥し溶媒を除去した。次にその上にポリアミド酸溶液２を硬化後の厚みが、約４６μｍとなるように均一に塗布したこと以外、作製例２と同様に片面金属張積層板２を調製した。

【０１９０】

（作製例４）
＜片面金属張積層板の調製＞
銅箔１（電解銅箔、厚さ；１２μｍ、樹脂層側の表面粗度Ｒｚ；０．６μｍ）の上に、ポリアミド酸溶液３を硬化後の厚みが約２～３μｍとなるように均一に塗布した後、１２０℃で加熱乾燥し溶媒を除去した。次にその上にポリアミド酸溶液２を硬化後の厚みが、約８μｍとなるように均一に塗布したこと以外、作製例２と同様に片面金属張積層板３を調製した。
【０１９１】
［実施例１］
表面処理を施したＰＴＦＥフィルム（縦×横×厚さ＝２００ｍｍ×１００ｍｍ×５０μｍ、Ｄｋ；２．１、Ｄｆ；０．０００２９）を準備し、その両面に２枚の接着剤フィルム１を積層し、樹脂フィルム１を調製した。この樹脂フィルム１のＤｋ及びＤｆはそれぞれ、２．５、０．００１３であった。次に、樹脂フィルム１を介してその両面に片面金属張積層板１の絶縁樹脂層側を重ね合わせ、１６０℃で１時間、３．５ＭＰａの圧力をかけて圧着して、金属張積層板１を調製した。金属張積層板１の評価結果は次の通りである。
ＭＤ方向のエッチング後寸法変化率；－０．０８％
ＴＤ方向のエッチング後寸法変化率；－０．０９％
ＭＤ方向の加熱後寸法変化率；０．００％
ＴＤ方向の加熱後寸法変化率；－０．０１％
金属張積層板１は反りがなく、寸法変化、ピール強度も問題はなかった。また、金属張積層板１における銅箔層をエッチング除去して調製した樹脂積層体１（厚み；１５０μｍ）におけるＤｋ及びＤｆはそれぞれ、２．７０、０．００３１であった。これらの評価結果を表１に示す。
【０１９２】
［実施例２、３］
片面金属張積層板２、片面金属張積層板３を使用したこと以外、実施例１と同様にして、金属張積層板２、３を調製した。金属張積層板２、３及び銅箔除去後の樹脂積層体２，３の評価結果を表１に示す。
【０１９３】
（比較例１）
表面処理したＰＴＦＥフィルムの両面に銅箔１を重ね合わせ、３３０℃で１時間、３．５ＭＰａの圧力をかけて圧着したが剥離した。
【０１９４】
（比較例２）
表面処理したＰＴＦＥフィルムの両面に片面金属張積層板１を重ね合わせ、３３０℃で１時間、３．５ＭＰａの圧力をかけて圧着したが剥離した。
【０１９５】
以上の結果をまとめて、表１に示す。
【０１９６】

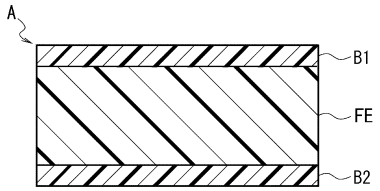
【表１】

		実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2
金属張積層板		1	2	3	4	5
圧着温度[℃]		160	160	160	330	330
ｴｯﾁﾝｸﾞ後寸法変化率[%]	MD	-0.08	-0.04	-0.11	測定不能	測定不能
	TD	-0.09	-0.05	-0.11	測定不能	測定不能
加熱後寸法変化率[%]	MD	0.00	-0.02	0.01	測定不能	測定不能
	TD	-0.01	-0.03	0.01	測定不能	測定不能
ピール強度[kN/m]		0.46	0.46	0.46	未測定	未測定
樹脂積層体		1	2	3	4	5
Df (10GHz)		0.0031	0.0038	0.0024	―	―
Dk (10GHz)		2.7	2.9	2.6	―	―

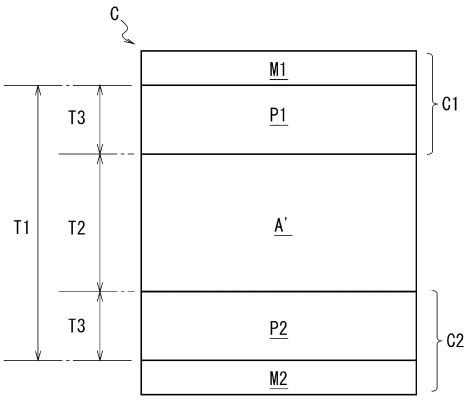
【０１９７】
実施例１、実施例２および実施例３はエッチング後寸法変化率及び加熱後寸法変化率が低く、ピール強度が高いことが分かる。それに対し、比較例１及び２は３３０℃での熱圧着による積層を行ったが、十分な密着力を得ることができず、積層できなかった。
【符号の説明】
【０１９８】
１００…金属張積層板、１０１…金属層、１１０…ポリイミド層、１１１…非熱可塑性ポリイミド層、１１２…熱可塑性ポリイミド層、１２０…接着層、１３０…片面金属張積層板

【図面】

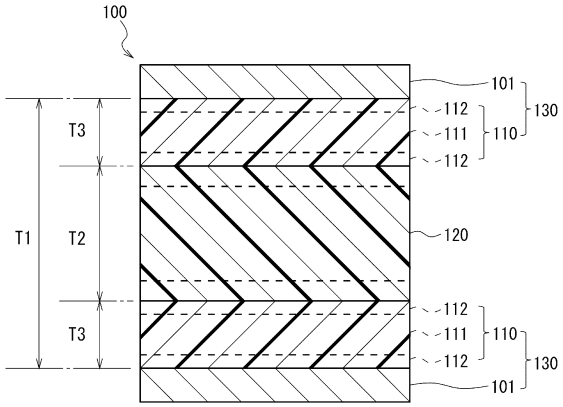
【図１】


A
B1
FE
B2

【図２】


C
M1
P1
A'
P2
M2
C1
C2
T1
T2
T3
T3

【図３】


100
101
112
111
112
110
130
120
T1
T2
T3
T3

フロントページの続き

東京都中央区日本橋一丁目１３番１号 日鉄ケミカル＆マテリアル株式会社内
審査官 高崎 久子

(56)参考文献 特開２０２０－０７２１９８（ＪＰ，Ａ）
特開２０２０－０５６０１１（ＪＰ，Ａ）
特開２０１８－１７０４１７（ＪＰ，Ａ）
中国特許出願公開第１１０８７１６０６（ＣＮ，Ａ）
特開２０００－１５４３５６（ＪＰ，Ａ）
特開２０２０－０５５２９９（ＪＰ，Ａ）
特開２０１８－１４０５４４（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－０４６０１２（ＪＰ，Ａ）
特開２０１３－０６４０７８（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野 (Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｂ３２Ｂ
Ｃ０８Ｇ７３／００－７３／２６
Ｃ０９Ｊ７／００－７／５０
Ｈ０５Ｋ１／０３