

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2022年4月21日(21.04.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/080314 A1

(51) 国際特許分類:

B32B 27/34 (2006.01) C09J 7/25 (2018.01)
C08G 73/10 (2006.01) C09J 7/30 (2018.01)
C09J 179/08 (2006.01) B32B 7/025 (2019.01)
B32B 15/088 (2006.01) H05K 1/03 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2021/037569

(22) 国際出願日: 2021年10月11日(11.10.2021)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2020-173047 2020年10月14日(14.10.2020) JP
特願 2021-110117 2021年7月1日(01.07.2021) JP

(71) 出願人: 株式会社カネカ (KANEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島2-3-18 Osaka (JP).

(72) 発明者: 河野 富美弥 (KONO, Fumiya); 〒5200104 滋賀県大津市比叡辻2-1-1 株式会社カネカ内 Shiga (JP). 秋山 貴善 (AKIYAMA, Takayoshi); 〒5200104 滋賀県大津市比叡辻2-1-1 株式会社カネカ内 Shiga (JP). 秋定 真弥 (AKISADA, Mami); 〒5200104

滋賀県大津市比叡辻2-1-1 株式会社カネカ内 Shiga (JP). 宇野 真理 (UNO, Mari); 〒5660072 大阪府摂津市鳥飼西5-1-1 株式会社カネカ内 Osaka (JP).

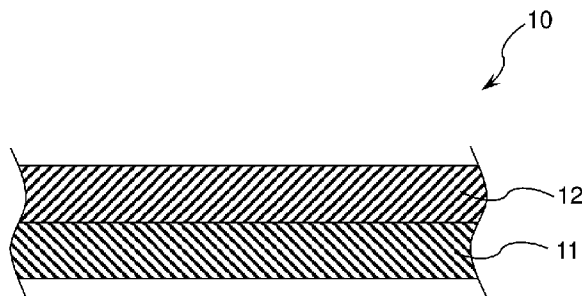
(74) 代理人: 特許業務法人はるか国際特許事務所 (HARUKA PATENT & TRADEMARK ATTORNEYS); 〒1020085 東京都千代田区六番町3 六番町SKビル5階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS,

(54) Title: MULTILAYER POLYIMIDE FILM, METAL-CLAD LAMINATED PLATE, AND METHOD FOR PRODUCING MULTILAYER POLYIMIDE FILM

(54) 発明の名称: 複層ポリイミドフィルム、金属張積層板、及び複層ポリイミドフィルムの製造方法



(57) Abstract: This multilayer polyimide film (10) comprises: a non-thermoplastic polyimide layer (11); and an adhesive layer (12) which is disposed on at least one surface of the non-thermoplastic polyimide layer (11) and includes polyimide. The non-thermoplastic polyimide has a dielectric loss tangent of 0.0030 or less at a frequency of 10 GHz, a temperature of 23 °C, and a relative humidity of 50%. The adhesive layer (12) does not have a melting peak or has a melting heat of 1.0 J/g or less at a melting peak in a temperature range of 100-420 °C. The polyimide included in the adhesive layer (12) has: at least one tetracarboxylic dianhydride residue selected from the group consisting of a pyromellitic acid dianhydride residue and a 3,3',4,4'-biphenyltetracarboxylic acid dianhydride residue; and at least one diamine residue selected from the group consisting of a 1,3-bis(4-aminophenoxy)benzene residue and a 4,4'-diamino-2,2'-dimethylbiphenyl residue.

MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約：複層ポリイミドフィルム (10) は、非熱可塑性ポリイミド層 (11) と、非熱可塑性ポリイミド層 (11) の少なくとも片面に配置された、ポリイミドを含む接着層 (12) とを有する。非熱可塑性ポリイミド層 (11) の周波数 10 GHz、温度 23℃、相対湿度 50% における誘電正接が、0.0030 以下である。接着層 (12) は、温度 100℃ 以上 420℃ 以下の範囲において、融解ピークを有しないか、又は融解ピークの融解熱が 1.0 J/g 以下である。接着層 (12) に含まれるポリイミドは、ピロメリット酸二無水物残基及び 3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物残基からなる群より選択される一種以上のテトラカルボン酸二無水物残基と、1, 3-ビス (4-アミノフェノキシ) ベンゼン残基及び 4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジメチルビフェニル残基からなる群より選択される一種以上のジアミン残基とを有する。

明 細 書

発明の名称：

複層ポリイミドフィルム、金属張積層板、及び複層ポリイミドフィルムの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、複層ポリイミドフィルム、金属張積層板、及び複層ポリイミドフィルムの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、スマートフォン、タブレットパソコン、ノートパソコン等を中心としたエレクトロニクス製品の需要拡大に伴い、フレキシブルプリント配線板（以下、「F P C」と記載することがある）の需要が伸びている。中でも、接着層として熱可塑性ポリイミド層を含む複層ポリイミドフィルムを材料として使用したF P Cは、耐熱性及び屈曲性に優れることから需要が更に伸びることが期待される。

[0003] また、近年の電子機器の高速信号伝送に伴い、回路を伝播する電気信号の高周波化を実現するために電子基板材料の低誘電率化及び低誘電正接化の要求が高まっている。電気信号の伝送損失を抑制するためには、電子基板材料の誘電率及び誘電正接を低くすることが有効である。I o T社会の黎明期である近年、高周波化の傾向は進んでおり、例えば1 0 G H z以上の領域においても伝送損失を抑制できるような基板材料が求められている。

[0004] 高周波化に適応可能な回路基板に用いられるフィルムとして、低い誘電正接を発現するポリイミドフィルムが知られており、例えば、特許文献1には低誘電正接を発現する非熱可塑性ポリイミド層を有する複層ポリイミドフィルムが開示されている。また、特許文献2には、非熱可塑性ポリイミド層の少なくとも片面に熱可塑性ポリイミド層を有し、1 0 G H zにおける誘電正接が0. 0 0 4以下である複層ポリイミドフィルムが開示されている

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2018-145303号公報

特許文献2：国際公開第2018/061727号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかし、特許文献1及び特許文献2に記載の技術だけでは、金属層との接着特性（詳しくは、金属層との密着性、金属層への埋め込み性等）を確保しつつ誘電正接を低減できる上、生産性に優れる複層ポリイミドフィルムを得ることは難しい。

[0007] 本発明はこれらの課題に鑑みてなされたものであって、その目的は、金属層との接着特性を確保しつつ誘電正接を低減できる上、生産性に優れる複層ポリイミドフィルム及びその製造方法、並びに当該複層ポリイミドフィルムを用いた金属張積層板を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明に係る複層ポリイミドフィルムは、非熱可塑性ポリイミド層と、前記非熱可塑性ポリイミド層の少なくとも片面に配置された、ポリイミドを含む接着層とを有する。前記非熱可塑性ポリイミド層の周波数10GHz、温度23℃、相対湿度50％における誘電正接が、0.0030以下である。前記接着層は、温度100℃以上420℃以下の範囲において、融解ピークを有しないか、又は融解ピークの融解熱が1.0J/g以下である。前記接着層に含まれる前記ポリイミドは、ピロメリット酸二無水物残基及び3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物残基からなる群より選択される一種以上のテトラカルボン酸二無水物残基と、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン残基及び4,4'-ジアミノ-2,2'-ジメチルビフェニル残基からなる群より選択される一種以上のジアミン残基とを有する。

[0009] 本発明の一実施形態に係る複層ポリイミドフィルムでは、前記接着層が、

前記非熱可塑性ポリイミド層の両面に配置されている。

[0010] 本発明の一実施形態に係る複層ポリイミドフィルムでは、前記接着層が、第三級アミンを1質量ppm以上の含有率で含む。

[0011] 本発明の一実施形態に係る複層ポリイミドフィルムでは、前記非熱可塑性ポリイミド層が、第三級アミンを1質量ppm以上の含有率で含む。

[0012] 本発明の一実施形態に係る複層ポリイミドフィルムでは、前記非熱可塑性ポリイミド層に含まれる非熱可塑性ポリイミドが、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物残基及び4, 4'-オキシジフタル酸無水物残基からなる群より選択される一種以上のテトラカルボン酸二無水物残基と、p-フェニレンジアミン残基及び1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン残基からなる群より選択される一種以上のジアミン残基とを有する。

[0013] 本発明の一実施形態に係る複層ポリイミドフィルムでは、前記非熱可塑性ポリイミド層に含まれる前記非熱可塑性ポリイミドがp-フェニレンジアミン残基を有し、前記接着層に含まれる前記ポリイミドがp-フェニレンジアミン残基を有しない。

[0014] 本発明の一実施形態に係る複層ポリイミドフィルムでは、前記接着層が、温度100℃以上420℃以下の範囲において融解ピークを有しない。

[0015] 本発明に係る金属張積層板は、本発明に係る複層ポリイミドフィルムと、前記複層ポリイミドフィルムの少なくとも一方の前記接着層の主面に配置された金属層とを有する。

[0016] 本発明に係る複層ポリイミドフィルムの製造方法は、非熱可塑性ポリイミド層と、前記非熱可塑性ポリイミド層の少なくとも片面に配置された、ポリイミドを含む接着層とを有する複層ポリイミドフィルムの製造方法であって、塗布工程と、ゲルフィルム形成工程と、イミド化工程とを備える。前記塗布工程では、ポリアミド酸、無水酢酸及び第三級アミンを含む非熱可塑性ポリイミド層形成用溶液と、ポリアミド酸を含む接着層形成用溶液とを、共押出-流延塗布法により支持体上に塗布する。前記ゲルフィルム形成工程では

、前記塗布工程で得られた塗布膜を乾燥させて自己支持性を有するゲルフィルムを形成する。前記イミド化工程では、前記ゲルフィルム形成工程で得られた前記ゲルフィルムを、最高温度360℃以上の条件で加熱して、前記非熱可塑性ポリイミド層形成用溶液中の前記ポリアミド酸及び前記接着層形成用溶液中の前記ポリアミド酸をイミド化する。前記塗布工程において、前記接着層形成用溶液に含まれる前記ポリアミド酸は、ピロメリット酸二無水物残基と、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物残基と、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン残基と、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジメチルビフェニル残基とを有する。前記塗布工程において、前記非熱可塑性ポリイミド層形成用溶液に含まれる前記ポリアミド酸は、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物残基及び4, 4'-オキシジフタル酸無水物残基からなる群より選択される一種以上のテトラカルボン酸二無水物残基と、p-フェニレンジアミン残基及び1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン残基からなる群より選択される一種以上のジアミン残基とを有する。

[0017] 本発明の一実施形態に係る複層ポリイミドフィルムの製造方法では、前記塗布工程において、前記非熱可塑性ポリイミド層形成用溶液に含まれる前記ポリアミド酸がp-フェニレンジアミン残基を有し、前記接着層形成用溶液に含まれる前記ポリアミド酸がp-フェニレンジアミン残基を有しない。

[0018] 本発明の一実施形態に係る複層ポリイミドフィルムの製造方法では、前記イミド化工程において、前記最高温度における前記ゲルフィルムの加熱時間が10秒以上300秒以下である。

[0019] 本発明の一実施形態に係る複層ポリイミドフィルムの製造方法では、前記接着層は、温度100℃以上420℃以下の範囲において、融解ピークを有しないか、又は融解ピークの融解熱が1.0 J/g以下である。

[0020] 本発明の一実施形態に係る複層ポリイミドフィルムの製造方法では、前記接着層は、温度100℃以上420℃以下の範囲において融解ピークを有しない。

[0021] 本発明の一実施形態に係る複層ポリイミドフィルムの製造方法では、前記非熱可塑性ポリイミド層の周波数10GHz、温度23℃、相対湿度50％における誘電正接が、0.0030以下である。

発明の効果

[0022] 本発明によれば、金属層との接着特性を確保しつつ誘電正接を低減できる上、生産性に優れる複層ポリイミドフィルム及びその製造方法、並びに当該複層ポリイミドフィルムを用いた金属張積層板を提供できる。

図面の簡単な説明

[0023] [図1]本発明に係る複層ポリイミドフィルムの一例を示す断面図である。

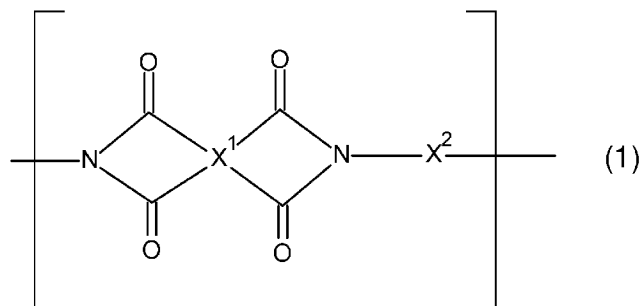
[図2]本発明に係る金属張積層板の一例を示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0024] 以下、本発明の好適な実施形態について詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。また、本明細書中に記載された学術文献及び特許文献の全てが、本明細書中において参考として援用される。

[0025] まず、本明細書中で使用される用語について説明する。「構造単位」とは、重合体を構成する繰り返し単位のことをいう。「ポリイミド」は、下記一般式(1)で表される構造単位(以下、「構造単位(1)」と記載することがある)を含む重合体である。

[0026] [化1]



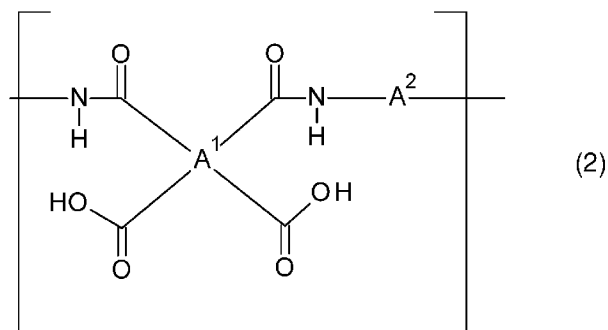
[0027] 一般式(1)中、X¹は、テトラカルボン酸二無水物残基(テトラカルボン酸二無水物由来の4価の有機基)を表し、X²は、ジアミン残基(ジアミン由

来の２価の有機基）を表す。

[0028] ポリイミドを構成する全構造単位に対する構造単位（１）の含有率は、例えば５０モル％以上１００モル％以下であり、好ましくは６０モル％以上１００モル％以下であり、より好ましくは７０モル％以上１００モル％以下であり、更に好ましくは８０モル％以上１００モル％以下であり、更により好ましくは９０モル％以上１００モル％以下であり、１００モル％であってもよい。

[0029] 「ポリアミド酸」は、下記一般式（２）で表される構造単位（以下、「構造単位（２）」と記載することがある）を含む重合体である。

[0030] [化２]



[0031] 一般式（２）中、 A^1 は、テトラカルボン酸二無水物残基（テトラカルボン酸二無水物由来の４価の有機基）を表し、 A^2 は、ジアミン残基（ジアミン由来の２価の有機基）を表す。

[0032] ポリアミド酸を構成する全構造単位に対する構造単位（２）の含有率は、例えば５０モル％以上１００モル％以下であり、好ましくは６０モル％以上１００モル％以下であり、より好ましくは７０モル％以上１００モル％以下であり、更に好ましくは８０モル％以上１００モル％以下であり、更により好ましくは９０モル％以上１００モル％以下であり、１００モル％であってもよい。

[0033] ポリイミドは、ポリアミド酸のイミド化物である。よって、ポリアミド酸を構成する全構造単位に対する構造単位（２）の含有率が１００モル％であ

る場合、当該ポリアミド酸のイミド化物であるポリイミドは、一般式（１）中の X^1 として一般式（２）中の A^1 で表される残基を有し、かつ一般式（１）中の X^2 として一般式（２）中の A^2 で表される残基を有する。

[0034] 「誘電正接」は、周波数１０GHz、温度２３℃、相対湿度５０％における誘電正接である。誘電正接の測定方法は、後述する実施例と同じ方法又はそれに準ずる方法である。

[0035] 「非熱可塑性ポリイミド」とは、フィルムの状態で金属製の固定枠に固定して加熱温度３８０℃の条件で２分間加熱した際に、フィルム形状（平坦な膜形状）を保持しているポリイミドをいう。

[0036] 層状物（より具体的には、非熱可塑性ポリイミド層、接着層、複層ポリイミドフィルム、金属層等）の「主面」とは、層状物の厚み方向に直交する面をさす。

[0037] 以下、化合物名の後に「系」を付けて、化合物及びその誘導体を包括的に総称する場合がある。テトラカルボン酸二無水物を「酸二無水物」と記載することがある。金属層との接着特性を、単に「接着特性」と記載することがある。

[0038] 以下の説明において参照する図面は、理解しやすくするために、それぞれの構成要素を主体に模式的に示しており、図示された各構成要素の大きさ、個数、形状等は、図面作成の都合上から実際とは異なる場合がある。また、説明の都合上、後に説明する図面において、先に説明した図面と同一構成部分については、同一符号を付して、その説明を省略する場合がある。

[0039] 以下、本発明の好適な実施形態について、複層ポリイミドフィルムの製造方法、複層ポリイミドフィルム、金属張積層板の順に説明する。

[0040] <第１実施形態：複層ポリイミドフィルムの製造方法>

本発明の第１実施形態に係る複層ポリイミドフィルムの製造方法は、非熱可塑性ポリイミド層と、非熱可塑性ポリイミド層の少なくとも片面に配置された、ポリイミドを含む接着層とを有する複層ポリイミドフィルムの製造方法であって、塗布工程と、ゲルフィルム形成工程と、イミド化工程とを備え

る。塗布工程では、ポリアミド酸、無水酢酸及び第三級アミンを含む非熱可塑性ポリイミド層形成用溶液と、ポリアミド酸を含む接着層形成用溶液とを、共押出—流延塗布法により支持体上に塗布する。ゲルフィルム形成工程では、塗布工程で得られた塗布膜を乾燥させて自己支持性を有するゲルフィルムを形成する。イミド化工程では、ゲルフィルム形成工程で得られたゲルフィルムを、最高温度360℃以上の条件で加熱して、非熱可塑性ポリイミド層形成用溶液中のポリアミド酸及び接着層形成用溶液中のポリアミド酸をイミド化する。塗布工程において、接着層形成用溶液に含まれるポリアミド酸は、ピロメリット酸二無水物残基と、3, 3', 4, 4'—ビフェニルテトラカルボン酸二無水物残基と、1, 3—ビス(4—アミノフェノキシ)ベンゼン残基と、4, 4'—ジアミノ—2, 2'—ジメチルビフェニル残基とを有する。塗布工程において、非熱可塑性ポリイミド層形成用溶液に含まれるポリアミド酸は、3, 3', 4, 4'—ビフェニルテトラカルボン酸二無水物残基及び4, 4'—オキシジフタル酸無水物残基からなる群より選択される一種以上のテトラカルボン酸二無水物残基と、p—フェニレンジアミン残基及び1, 3—ビス(4—アミノフェノキシ)ベンゼン残基からなる群より選択される一種以上のジアミン残基とを有する。

[0041] 上記「共押出—流延塗布法」は、2層以上の押出成形用ダイを有する押出成形機を用いて塗布膜を形成する方法である。詳しくは、共押出—流延塗布法は、押出成形用ダイのリップ開口部から、非熱可塑性ポリイミド層形成用溶液と接着層形成用溶液とを、2層以上の薄膜状に押し出して、支持体上に2層以上の層構成を有する塗布膜を形成する方法である。

[0042] 以下、自己支持性を有するゲルフィルムを、単に「ゲルフィルム」と記載することがある。ピロメリット酸二無水物を「PMDA」と記載することがある。3, 3', 4, 4'—ビフェニルテトラカルボン酸二無水物を「BPDA」と記載することがある。1, 3—ビス(4—アミノフェノキシ)ベンゼンを「TPER」と記載することがある。4, 4'—ジアミノ—2, 2'—ジメチルビフェニルを「m-TB」と記載することがある。p—フェニ

レンジアミンを「PDA」と記載することがある。4, 4'-オキシジフタル酸無水物を「ODPA」と記載することがある。非熱可塑性ポリイミド層に含まれる非熱可塑性ポリイミドを、単に「非熱可塑性ポリイミド」と記載することがある。

[0043] 第1実施形態に係る複層ポリイミドフィルムの製造方法によれば、生産性を高めることができる上、金属層との接着特性を確保しつつ誘電正接を低減できる複層ポリイミドフィルムを製造できる。その理由は、以下のように推測される。

[0044] 第1実施形態に係る製造方法では、共押出—流延塗布法を採用するとともに、無水酢酸及び第三級アミンを使用してイミド化を促進させる方法（化学イミド化法）を採用するため、フィルム形成工程が簡素化され、かつイミド化時間も短縮できる。そのため、第1実施形態に係る複層ポリイミドフィルムの製造方法によれば、生産性を高めることができる。

[0045] また、第1実施形態では、非熱可塑性ポリイミド層形成用溶液に含まれるポリアミド酸が、BPDA残基及びODPA残基からなる群より選択される一種以上の酸二無水物残基と、PDA残基及びTPER残基からなる群より選択される一種以上のジアミン残基とを有し、かつ上記ポリアミド酸を、最高温度360℃以上の条件で化学イミド化法によりイミド化する。化学イミド化法を採用する場合、熱イミド化法に比べ、イミド化反応が速やかに行われるため、第1実施形態では、比較的溶媒量が多い状態でポリアミド酸のイミド化反応が行われる。第1実施形態では、上記特定の残基を有するポリアミド酸を、最高温度360℃以上の条件で化学イミド化法によりイミド化するため、得られる非熱可塑性ポリイミドのパッキング性が高くなる。その結果、第1実施形態に係る製造方法で得られる非熱可塑性ポリイミド層は、誘電正接が低くなる傾向がある。よって、第1実施形態に係る複層ポリイミドフィルムの製造方法によれば、複層ポリイミドフィルムの誘電正接を低減できる。

[0046] また、第1実施形態では、接着層形成用溶液に含まれるポリアミド酸が、

PMDA残基とBPDA残基とTPER残基とm-TB残基とを有するため、最高温度360℃以上の条件でイミド化する際に、得られる接着層の接着特性を低下させずに、接着層形成用溶液中のポリアミド酸を含む膜の形状を良好に保つことができる。そのため、第1実施形態に係る複層ポリイミドフィルムの製造方法によれば、金属層との接着特性を確保できる。

[0047] 第1実施形態において、金属層との接着特性を高めつつ誘電正接をより低減できる複層ポリイミドフィルムを得るためには、非熱可塑性ポリイミド層形成用溶液に含まれるポリアミド酸がPDA残基を有し、かつ接着層形成用溶液に含まれるポリアミド酸がPDA残基を有しないことが好ましい。

[0048] 以下、第1実施形態に係る製造方法が備える各工程について詳述する。

[0049] [塗布工程]

(非熱可塑性ポリイミド層形成用溶液)

非熱可塑性ポリイミド層形成用溶液は、複層ポリイミドフィルムのコア層である非熱可塑性ポリイミド層を形成するための溶液である。非熱可塑性ポリイミド層形成用溶液は、ポリアミド酸、無水酢酸及び第三級アミンを含む。

[0050] 非熱可塑性ポリイミド層形成用溶液に含まれるポリアミド酸（以下、「非熱可塑性ポリアミド酸」と記載することがある）は、BPDA残基及びODPA残基からなる群より選択される一種以上の酸二無水物残基と、PDA残基及びTPER残基からなる群より選択される一種以上のジアミン残基とを有する。非熱可塑性ポリアミド酸は、一種又は二種以上のポリアミド酸を含んでもよいが、一種のポリアミド酸からなることが好ましい。

[0051] 非熱可塑性ポリアミド酸は、BPDA残基及びODPA残基からなる群より選択される一種以上の酸二無水物残基に加え、他の酸二無水物残基を有してもよい。他の酸二無水物残基（BPDA残基及びODPA残基以外の酸二無水物残基）を形成するための酸二無水物（モノマー）としては、例えば、PMDA、2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1,2,5,6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2,2',3,3'-ビ

フェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 4'-オキシジフタル酸無水物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物、1, 1-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、1, 1-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、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)、エチレンビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)、ビスフェノールAビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)、及びこれらの誘導体等が挙げられる。

[0052] 耐熱性を高めつつ、誘電正接をより低減できる複層ポリイミドフィルムを得るためには、他の酸二無水物残基としては、PMDA残基が好ましい。

[0053] 誘電正接をより低減できる複層ポリイミドフィルムを得るためには、非熱可塑性ポリアミド酸を構成する全酸二無水物残基に対する、BPDA残基とODPA残基との合計含有率は、50モル%以上であることが好ましく、70モル%以上であることがより好ましく、80モル%以上であることが更に好ましく、90モル%以上であることが更に好ましく、100モル%でも構わない。

[0054] 他の酸二無水物残基としてPMDA残基を使用する場合、耐熱性を高めつつ、誘電正接をより低減できる複層ポリイミドフィルムを得るためには、非熱可塑性ポリアミド酸を構成する全酸二無水物残基に対する、BPDA残基とODPA残基とPMDA残基との合計含有率は、50モル%以上であることが好ましく、70モル%以上であることがより好ましく、80モル%以上であることが更に好ましく、90モル%以上であることが更に好ましく、95モル%以上であることが特に好ましく、100モル%でも構わない。

[0055] 誘電正接をより低減できる複層ポリイミドフィルムを得るためには、非熱可塑性ポリアミド酸は、BPDA残基及びODPA残基の二種の酸二無水物残基を有することが好ましい。耐熱性を高めつつ、誘電正接をより低減でき

る複層ポリイミドフィルムを得るためには、非熱可塑性ポリアミド酸は、B P D A 残基、O D P A 残基及びP M D A 残基の三種の酸二無水物残基を有することが好ましい。

[0056] 誘電正接をより低減できる複層ポリイミドフィルムを得るためには、非熱可塑性ポリアミド酸を構成する全酸二無水物残基に対するB P D A 残基の含有率は、40モル%以上80モル%以下であることが好ましく、50モル%以上70モル%以下であることがより好ましい。

[0057] 誘電正接をより低減できる複層ポリイミドフィルムを得るためには、非熱可塑性ポリアミド酸を構成する全酸二無水物残基に対するO D P A 残基の含有率は、10モル%以上50モル%以下であることが好ましく、20モル%以上40モル%以下であることがより好ましい。

[0058] 耐熱性を高めつつ、誘電正接をより低減できる複層ポリイミドフィルムを得るためには、非熱可塑性ポリアミド酸を構成する全酸二無水物残基に対するP M D A 残基の含有率は、1モル%以上10モル%以下であることが好ましく、2モル%以上8モル%以下であることがより好ましい。

[0059] 非熱可塑性ポリアミド酸は、上述した酸二無水物残基に加え、P D A 残基及びT P E - R 残基からなる群より選択される一種以上のジアミン残基を有する。

[0060] 非熱可塑性ポリアミド酸は、P D A 残基及びT P E - R 残基からなる群より選択される一種以上のジアミン残基に加え、他のジアミン残基を有してもよい。他のジアミン残基（P D A 残基及びT P E - R 残基以外のジアミン残基）を形成するためのジアミン（モノマー）としては、例えば、1,4-ビス（4-アミノフェノキシ）ベンゼン、4,4'-ジアミノジフェニルプロパン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルスルフィド、3,3'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、3,3'-ジアミノジフェニルエーテル、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、1,5-ジアミノナフタレン、4,4'-ジアミノジフェニルジエチルシラン、4,4'-ジアミノジフェニルシラン

、4, 4'-ジアミノジフェニルエチルホスフィンオキシド、4, 4'-ジアミノジフェニルN-メチルアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルN-フェニルアミン、1, 3-ジアミノベンゼン、1, 2-ジアミノベンゼン、及びこれらの誘導体等が挙げられる。

[0061] 誘電正接をより低減できる複層ポリイミドフィルムを得るためには、非熱可塑性ポリアミド酸を構成する全ジアミン残基に対する、PDA残基とTPER残基との合計含有率は、50モル%以上であることが好ましく、70モル%以上であることがより好ましく、80モル%以上であることが更に好ましく、90モル%以上であることが更に好ましく、95モル%以上であることが特に好ましく、100モル%でも構わない。

[0062] 誘電正接をより低減できる複層ポリイミドフィルムを得るためには、非熱可塑性ポリアミド酸は、PDA残基及びTPER残基の二種のジアミン残基を有することが好ましい。

[0063] 誘電正接をより低減できる複層ポリイミドフィルムを得るためには、非熱可塑性ポリアミド酸を構成する全ジアミン残基に対するPDA残基の含有率は、60モル%以上95モル%以下であることが好ましく、70モル%以上90モル%以下であることがより好ましい。

[0064] 誘電正接をより低減できる複層ポリイミドフィルムを得るためには、非熱可塑性ポリアミド酸を構成する全ジアミン残基に対するTPER残基の含有率は、5モル%以上40モル%以下であることが好ましく、10モル%以上30モル%以下であることがより好ましい。

[0065] 非熱可塑性ポリアミド酸の製造方法（合成方法）としては、あらゆる公知の方法及びそれらを組み合わせた方法を用いることができる。非熱可塑性ポリアミド酸の製造方法（合成方法）の具体例としては、有機溶媒中でジアミンとテトラカルボン酸二無水物とを反応させる方法が挙げられる。反応させる際のジアミンの物質質量とテトラカルボン酸二無水物の物質質量とは、実質的に同量であることが好ましい。ジアミンとテトラカルボン酸二無水物とを用いて非熱可塑性ポリアミド酸を合成する場合、ジアミンの物質質量（ジアミン

を複数種使用する場合は、各ジアミンの物質量)と、テトラカルボン酸二無水物の物質量(テトラカルボン酸二無水物を複数種使用する場合は、各テトラカルボン酸二無水物の物質量)とを調整することで、所望のポリアミド酸(ジアミンとテトラカルボン酸二無水物との重合体)を得ることができる。非熱可塑性ポリアミド酸中の各残基のモル分率は、例えば、非熱可塑性ポリアミド酸の合成に使用する各モノマー(ジアミン及びテトラカルボン酸二無水物)のモル分率と一致する。ジアミンとテトラカルボン酸二無水物との反応、即ち、非熱可塑性ポリアミド酸の合成反応の温度条件は、特に限定されないが、例えば10℃以上150℃以下の範囲である。非熱可塑性ポリアミド酸の合成反応の反応時間は、例えば10分以上30時間以下の範囲である。非熱可塑性ポリアミド酸の合成には、いかなるモノマーの添加方法を用いてもよい。

[0066] 非熱可塑性ポリイミド層形成用溶液は、非熱可塑性ポリアミド酸に加え、脱水閉環剤としての無水酢酸、及び触媒としての第三級アミンを含む。非熱可塑性ポリイミド層形成用溶液が無水酢酸及び第三級アミンを含むことにより、イミド化が促進される。第三級アミンとしては、例えば、脂肪族第三級アミン、芳香族第三級アミン、複素環式第三級アミン等が挙げられる。イミド化を容易に促進させるためには、第三級アミンとしては、複素環式第三級アミンが好ましく、 β 位及び/又は γ 位にアルキル基が導入されたピリジン化合物(より具体的には、 β -ピコリン、 γ -ピコリン、3,5-ジメチルピリジン等)、ピリジン及びイソキノリンからなる群より選択される一種以上がより好ましい。

[0067] 第三級アミンの添加量としては、非熱可塑性ポリアミド酸のアミド基に対して、0.5倍モル当量以上5.0倍モル当量以下が好ましく、0.7倍モル当量以上2.5倍モル当量以下がより好ましく、0.8倍モル当量以上2.0倍モル当量以下が更に好ましい。また、無水酢酸の添加量としては、非熱可塑性ポリアミド酸のアミド基に対して、0.5倍モル当量以上10.0倍モル当量以下が好ましく、0.7倍モル当量以上5.0倍モル当量以下が

より好ましく、0.8倍モル当量以上3.0倍モル当量以下が更に好ましい。なお、本明細書中において、「非熱可塑性ポリアミド酸のアミド基」とは、ジアミンとテトラカルボン酸二無水物との重合反応によって生成したアミド基をさす。後述するポリアミド酸溶液に第三級アミン及び無水酢酸を加える際、有機溶媒に溶かさず直接加えてもよいし、有機溶媒に溶かしたものを加えてもよい。有機溶媒に溶かさず直接加える方法では第三級アミン及び無水酢酸が拡散する前に反応が急激に進行し、ゲルが生成することがある。よって、第三級アミン及び無水酢酸を有機溶媒に溶かして得られた溶液（イミド化促進剤）を、ポリアミド酸溶液に添加することが好ましい。

[0068] 非熱可塑性ポリイミド層形成用溶液は、例えば、非熱可塑性ポリアミド酸と有機溶媒とを含むポリアミド酸溶液に、第三級アミン及び無水酢酸を添加して得られる。ポリアミド酸溶液に使用可能な有機溶媒としては、例えば、テトラメチル尿素、N，N-ジメチルエチルウレアのようなウレア系溶媒；ジメチルスルホキシドのようなスルホキシド系溶媒；ジフェニルスルホン、テトラメチルスルホンのようなスルホン系溶媒；N，N-ジメチルアセトアミド、N，N-ジメチルホルムアミド（以下、「DMF」と記載することがある）、N，N-ジエチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ヘキサメチルリン酸トリアミド等のアミド系溶媒； γ -ブチロラクトン等のエステル系溶媒；クロロホルム、塩化メチレン等のハロゲン化アルキル系溶媒；ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素系溶媒；フェノール、クレゾール等のフェノール系溶媒；シクロペンタノン等のケトン系溶媒；テトラヒドロフラン、1，3-ジオキサラン、1，4-ジオキサン、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、p-クレゾールメチルエーテル等のエーテル系溶媒が挙げられる。通常これらの溶媒を単独で用いるが、必要に応じて二種以上を適宜組合わせて用いてもよい。上述した重合方法で非熱可塑性ポリアミド酸を得た場合、反応溶液（反応後の溶液）自体を、ポリアミド酸溶液としてもよい。この場合、ポリアミド酸溶液中の有機溶媒は、上記重合方法に

において反応に使用した有機溶媒である。また、反応溶液から溶媒を除去して得られた固体の非熱可塑性ポリアミド酸を、有機溶媒に溶解してポリアミド酸溶液を調製してもよい。

[0069] ポリアミド酸溶液には、染料、界面活性剤、レベリング剤、可塑剤、シリコン、増感剤等の添加剤が添加されていてもよい。また、摺動性、熱伝導性、導電性、耐コロナ性、ループスティフネス等のフィルムの諸特性を改善する目的で、ポリアミド酸溶液にフィラーを添加することもできる。フィラーとしては、いかなるものを用いてもよいが、好ましい例としては、シリカ、酸化チタン、アルミナ、窒化珪素、窒化ホウ素、リン酸水素カルシウム、リン酸カルシウム、雲母等からなるフィラーが挙げられる。

[0070] ポリアミド酸溶液中の非熱可塑性ポリアミド酸の濃度は、特に限定されず、ポリアミド酸溶液全量に対して、例えば5重量%以上35重量%以下であり、好ましくは8重量%以上30重量%以下である。

[0071] (接着層形成用溶液)

接着層形成用溶液は、金属層と接着させる接着層を形成するための溶液である。接着層形成用溶液は、ポリアミド酸を含む。接着層形成用溶液は、ポリアミド酸以外に、上述した無水酢酸及び第三級アミンを含んでもよい。接着層形成用溶液が無水酢酸及び第三級アミンを含む場合、無水酢酸及び第三級アミンの好ましい添加量の範囲は、いずれも上述した非熱可塑性ポリイミド層形成用溶液における好ましい添加量の範囲と同じである。なお、非熱可塑性ポリイミド層形成用溶液が無水酢酸及び第三級アミンを含んでいれば、接着層形成用溶液が無水酢酸及び第三級アミンを含まなくても、イミド化工程において、無水酢酸及び第三級アミンが、非熱可塑性ポリイミド層形成用溶液から接着層形成用溶液へと拡散するため、接着層形成用溶液中のポリアミド酸を化学イミド化法によりイミド化できる。

[0072] 接着層形成用溶液に含まれるポリアミド酸（以下、「接着性ポリアミド酸」と記載することがある）は、PMDA残基とBPDA残基とTPER残基とm-TB残基とを有する。接着性ポリアミド酸は、一種又は二種以上の

ポリアミド酸を含んでもよいが、一種のポリアミド酸からなることが好ましい。

[0073] 接着性ポリアミド酸は、PMDA残基及びBPDA残基に加え、他の酸二無水物残基を有してもよい。他の酸二無水物残基（PMDA残基及びBPDA残基以外の酸二無水物残基）を形成するための酸二無水物（モノマー）としては、例えば、上述した非熱可塑性ポリアミド酸を形成するための酸二無水物として例示したものと同一酸二無水物が挙げられる。

[0074] 誘電正接をより低減しつつ接着特性により優れる複層ポリイミドフィルムを得るためには、接着性ポリアミド酸を構成する全酸二無水物残基に対する、PMDA残基とBPDA残基との合計含有率は、50モル%以上であることが好ましく、70モル%以上であることがより好ましく、80モル%以上であることが更に好ましく、90モル%以上であることが更に好ましく、95モル%以上であることが特に好ましく、100モル%でも構わない。

[0075] 誘電正接をより低減しつつ接着特性により優れる複層ポリイミドフィルムを得るためには、接着性ポリアミド酸を構成する全酸二無水物残基に対するPMDA残基の含有率は、20モル%以上80モル%以下であることが好ましく、30モル%以上70モル%以下であることがより好ましい。

[0076] 誘電正接をより低減しつつ接着特性により優れる複層ポリイミドフィルムを得るためには、接着性ポリアミド酸を構成する全酸二無水物残基に対するBPDA残基の含有率は、20モル%以上80モル%以下であることが好ましく、30モル%以上70モル%以下であることがより好ましい。

[0077] 接着性ポリアミド酸は、上述した酸二無水物残基に加え、ジアミン残基として、TPER残基及びm-TB残基を有する。

[0078] 接着性ポリアミド酸は、TPER残基及びm-TB残基に加え、他のジアミン残基を有してもよい。他のジアミン残基（TPER残基及びm-TB残基以外のジアミン残基）を形成するためのジアミン（モノマー）としては、例えば、上述した非熱可塑性ポリアミド酸を形成するためのジアミンとして例示したものと同一ジアミンが挙げられる。

- [0079] 誘電正接をより低減しつつ接着特性により優れる複層ポリイミドフィルムを得るためには、接着性ポリアミド酸を構成する全ジアミン残基に対する、TPE-R残基とm-TB残基との合計含有率は、50モル%以上であることが好ましく、70モル%以上であることがより好ましく、80モル%以上であることが更に好ましく、90モル%以上であることが更に好ましく、95モル%以上であることが特に好ましく、100モル%でも構わない。
- [0080] 誘電正接をより低減しつつ接着特性により優れる複層ポリイミドフィルムを得るためには、接着性ポリアミド酸を構成する全ジアミン残基に対するTPE-R残基の含有率は、50モル%以上95モル%以下であることが好ましく、60モル%以上95モル%以下であることがより好ましい。
- [0081] 誘電正接をより低減しつつ接着特性により優れる複層ポリイミドフィルムを得るためには、接着性ポリアミド酸を構成する全ジアミン残基に対するm-TB残基の含有率は、5モル%以上50モル%以下であることが好ましく、5モル%以上40モル%以下であることがより好ましい。
- [0082] 接着層形成用溶液には、染料、界面活性剤、レベリング剤、可塑剤、シリコーン、増感剤等の添加剤が添加されていてもよい。また、摺動性、熱伝導性、導電性、耐コロナ性、ループスティフネス等のフィルムの諸特性を改善する目的で、接着層形成用溶液にフィラーを添加することもできる。フィラーとしては、いかなるものを用いてもよいが、好ましい例としては、シリカ、酸化チタン、アルミナ、窒化珪素、窒化ホウ素、リン酸水素カルシウム、リン酸カルシウム、雲母等からなるフィラーが挙げられる。
- [0083] 接着層形成用溶液（ポリアミド酸溶液）を得る方法は、非熱可塑性ポリアミド酸の代わりに接着性ポリアミド酸を合成すること（接着性ポリアミド酸を合成するためのモノマーを用いること）以外は、上述した非熱可塑性ポリイミド層形成用溶液を得る方法と同じである。
- [0084] 接着層形成用溶液（ポリアミド酸溶液）中の接着性ポリアミド酸の濃度は、特に限定されず、接着層形成用溶液全量に対して、例えば5重量%以上35重量%以下であり、好ましくは8重量%以上30重量%以下である。

[0085] 誘電正接を更に低減しつつ接着特性に更に優れる複層ポリイミドフィルムを得るためには、第1実施形態に係る複層ポリイミドフィルムの製造方法は、下記条件1を満たすことが好ましく、下記条件1及び2を満たすことがより好ましく、下記条件1、2及び3を満たすことが更に好ましい。

条件1：接着性ポリアミド酸が、酸二無水物残基としてPMDA残基及びBPDA残基のみを有し、かつジアミン残基としてTPER残基及びm-TB残基のみを有する。

条件2：非熱可塑性ポリアミド酸が、酸二無水物残基としてBPDA残基、ODPA残基及びPMDA残基のみを有し、かつジアミン残基としてTPER残基及びPDA残基のみを有する。

条件3：接着性ポリアミド酸において、PMDA残基の物質量をBPDA残基の物質量で除した値が0.8以上1.2以下であり、かつTPER残基の物質量をm-TB残基の物質量で除した値が2.0以上2.5以下である。

[0086] 上記条件1及び2を満たすと、非熱可塑性ポリイミド層に含まれるポリイミド及び接着層に含まれるポリイミドの双方が、TPER残基、PMDA残基及びBPDA残基を有するため、非熱可塑性ポリイミド層と接着層との密着性に優れる複層ポリイミドフィルムが得られる。

[0087] (塗布方法)

塗布工程における塗布方法は、非熱可塑性ポリイミド層形成用溶液と接着層形成用溶液とを、共押出—流延塗布法により支持体上に塗布する方法である限り、特に限定されない。例えば、公知の押出成形機を用いて、押出成形用ダイのリップ開口部から、非熱可塑性ポリイミド層形成用溶液と接着層形成用溶液とを、2層以上の薄膜状に押し出すことにより、支持体上に2層以上の層構成を有する塗布膜を形成することができる。

[0088] 共押出—流延塗布法に用いる支持体としては、ガラス板、アルミ箔、ステンレス鋼製のエンドレスベルト、ステンレス鋼製のドラム等が好適に用いられる。

[0089] [ゲルフィルム形成工程]

ゲルフィルム形成工程では、塗布工程で得られた塗布膜を乾燥させて自己支持性を有するゲルフィルムを形成する。塗布膜の乾燥は、例えば支持体上で行うことができる。塗布膜を乾燥させる際の乾燥温度は、例えば、50℃以上200℃以下である。また、塗布膜を乾燥させる際の乾燥時間は、例えば1分以上100分以下である。なお、塗布膜を、温度50℃にて10分加熱した後、温度100℃にて10分加熱する等のように、多段階の乾燥工程を設けてもよい。

[0090] [イミド化工程]

イミド化工程では、ゲルフィルム形成工程で得られたゲルフィルムを、最高温度360℃以上の条件で加熱して、非熱可塑性ポリイミド層形成用溶液中のポリアミド酸及び接着層形成用溶液中のポリアミド酸をイミド化する。この工程により、非熱可塑性ポリイミド層と接着層との積層体である複層ポリイミドフィルムが得られる。誘電正接をより低減するためには、イミド化工程における最高温度は380℃以上であることが好ましい。イミド化工程における最高温度の上限としては、例えば500℃であり、好ましくは450℃である。誘電正接をより低減しつつ接着特性により優れる複層ポリイミドフィルムを得るためには、最高温度におけるゲルフィルムの加熱時間は、10秒以上300秒以下であることが好ましく、20秒以上200秒以下であることがより好ましく、30秒以上150秒以下であることが更に好ましく、60秒以上100秒以下であってもよい。また、最高温度に到達するまでに任意の温度で任意の時間保持してもよい。

[0091] イミド化工程は、空気下、減圧下、又は窒素等の不活性ガス中で行うことができる。また、イミド化工程では、フィルムの硬化時の収縮を回避するため、ゲルフィルムを支持体から引き剥がして、ゲルフィルムの端部を固定した状態で加熱することが好ましい。また、イミド化工程では、ゲルフィルムを、搬送方向又は搬送方向と直交する方向に延伸しながら加熱してもよい。

[0092] [第1実施形態に係る製造方法で得られる複層ポリイミドフィルム]

次に、第1実施形態に係る製造方法で得られる複層ポリイミドフィルムについて、図面を参照しながら説明する。

[0093] 図1は、第1実施形態に係る製造方法で得られる複層ポリイミドフィルムの一例を示す断面図である。図1に示すように、複層ポリイミドフィルム10は、非熱可塑性ポリイミド層11と、非熱可塑性ポリイミド層11の少なくとも片面（一方の主面）に配置された接着層12とを有する。

[0094] なお、図1に示す複層ポリイミドフィルム10では、非熱可塑性ポリイミド層11の片面のみに接着層12が設けられているが、後述する実施例で作製した複層ポリイミドフィルムのように、非熱可塑性ポリイミド層11の両面（両主面）に接着層12が設けられていてもよい。非熱可塑性ポリイミド層11の両面に接着層12が設けられている場合、2層の接着層12は、同種のポリイミドを含んでいてもよく、互いに異なる種類のポリイミドを含んでいてもよい。また、2層の接着層12の厚みは、同一であっても異なってもよい。また、本発明では、非熱可塑性ポリイミド層11及び接着層12の双方が、2層以上設けられていてもよい。以下の説明において、「複層ポリイミドフィルム10」には、非熱可塑性ポリイミド層11の片面のみに接着層12が設けられているフィルムと、非熱可塑性ポリイミド層11の両面に接着層12が設けられているフィルムと、非熱可塑性ポリイミド層11及び接着層12の双方が2層以上設けられたフィルムとが含まれる。

[0095] 複層ポリイミドフィルム10の厚み（各層の合計厚み）は、例えば6 μm 以上60 μm 以下である。複層ポリイミドフィルム10の厚みが薄いほど、得られるFPCの軽量化が容易となり、また得られるFPCの折り曲げ性が向上する。機械的強度を確保しつつFPCの軽量化を容易とし、かつFPCの折り曲げ性を向上させるためには、複層ポリイミドフィルム10の厚みは、7 μm 以上60 μm 以下であることが好ましく、10 μm 以上60 μm 以下であることがより好ましい。複層ポリイミドフィルム10の厚みは、レーザホログージを用いて測定することができる。

[0096] 金属箔との密着性を確保しつつFPCの薄型化を容易に実現するためには

、接着層 1 2 の厚み（接着層 1 2 が 2 層以上設けられている場合は、それぞれの接着層 1 2 の厚み）は、 $1\ \mu\text{m}$ 以上 $15\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。また、複層ポリイミドフィルム 1 0 の線膨張係数の調整を容易に行うためには、非熱可塑性ポリイミド層 1 1 と接着層 1 2 の厚み比率（非熱可塑性ポリイミド層 1 1 の厚み／接着層 1 2 の厚み）は、 $55/45$ 以上 $95/5$ 以下であることが好ましい。非熱可塑性ポリイミド層 1 1 と接着層 1 2 がそれぞれ複数層設けられている場合、上記厚み比率は、それぞれの総厚みの比率である。接着層 1 2 の層数が多くなっても、接着層 1 2 の総厚みが非熱可塑性ポリイミド層 1 1 の総厚みを超えないことが好ましい。

[0097] 複層ポリイミドフィルム 1 0 の反りを抑制するためには、非熱可塑性ポリイミド層 1 1 の両面に接着層 1 2 が設けられていることが好ましく、非熱可塑性ポリイミド層 1 1 の両面に、同種のポリイミドを含む接着層 1 2 が設けられていることがより好ましい。非熱可塑性ポリイミド層 1 1 の両面に接着層 1 2 が設けられている場合、複層ポリイミドフィルム 1 0 の反りを抑制するためには、2 層の接着層 1 2 の厚みは、同一であることが好ましい。なお、2 層の接着層 1 2 の厚みが互いに異なっても、より厚い接着層 1 2 の厚みを基準とした際、もう一方の接着層 1 2 の厚みが 40% 以上 100% 未満の範囲であれば、複層ポリイミドフィルム 1 0 の反りを抑制できる。

[0098] 誘電正接をより低減できる複層ポリイミドフィルム 1 0 を得るためには、非熱可塑性ポリイミド層 1 1 の誘電正接が 0.0030 以下であることが好ましい。非熱可塑性ポリイミド層 1 1 の誘電正接は、例えば、非熱可塑性ポリアミド酸を構成する各残基の含有率、及びイミド化工程における最高温度のうちの少なくとも 1 つを変更することにより調整できる。非熱可塑性ポリイミド層 1 1 の誘電正接を 0.0030 以下に調整することにより、例えば、複層ポリイミドフィルム 1 0 の誘電正接を 0.0040 以下とすることが可能となる。非熱可塑性ポリイミド層 1 1 の誘電正接の下限值は、特に限定されるものではないが、例えば 0.0001 である。

[0099] 接着特性を確保しつつ誘電正接をより低減できる複層ポリイミドフィルム

10を得るためには、接着層12は、温度100℃以上420℃以下の範囲において、融解ピークを有しないか、又は融解ピークの融解熱が1.0 J/g以下であることが好ましい。以下、温度100℃以上420℃以下の範囲における融解ピークを、単に「融解ピーク」と記載することがある。融解ピークの融解熱の測定方法は、後述する実施例と同じ方法又はそれに準ずる方法である。接着層12が、融解ピークを有しないか、又は融解ピークの融解熱が1.0 J/g以下である場合、イミド化工程において接着層形成用溶液中のポリアミド酸を含む膜の形状を良好に保つことができる。そのため、イミド化工程における最高温度360℃以上の加熱により複層ポリイミドフィルム10の低誘電正接化を行いつつ、金属層との接着に適した接着層12の形状を維持できる。接着層12の融解ピークの融解熱は、化学イミド化法によりイミド化すると、低くなる傾向がある。また、接着層12の融解ピークの融解熱は、例えば、接着性ポリアミド酸を構成する各残基の含有率、及びイミド化工程における最高温度のうちの少なくとも1つを変更することにより調整できる。

[0100] 接着特性を確保しつつ誘電正接を更に低減できる複層ポリイミドフィルム10を得るためには、接着層12は、融解ピークを有しないことが好ましい。

[0101] 接着層12は、温度400℃における貯蔵弾性率が20.0 MPa以上であり、かつ温度400℃における損失弾性率が4.0 MPa以上であることが好ましい。上記貯蔵弾性率及び上記損失弾性率が上記範囲であると、高温での加熱にも耐えうる接着層12とすることができる。好ましくは、上記貯蔵弾性率は30.0 MPa以上であり、上記損失弾性率は5.0 MPa以上である。

[0102] 接着特性に優れる複層ポリイミドフィルム10を得るためには、接着層12の温度360℃における貯蔵弾性率が1.0 GPa以下であることが好ましく、0.1 GPa以下であることがより好ましい。複層ポリイミドフィルム10を用いて金属張積層板を作製する際、接着層12の温度360℃にお

ける貯蔵弾性率が1.0 GPa以下であると、接着層12と金属箔とを貼り合わせる際の好ましいラミネート温度（360℃以上）において、密着性に優れる接着層12とすることができる。

[0103] 接着層12の貯蔵弾性率及び損失弾性率の測定方法は、後述する実施例と同じ方法又はそれに準ずる方法である。

[0104] 接着層12と金属層との密着性に関する指標としては、後述する実施例に記載の密着強度が挙げられる。接着特性に優れる複層ポリイミドフィルム10を得るためには、後述する実施例に記載の密着強度が10 N/cm以上であることが好ましい。

[0105] 非熱可塑性ポリイミド層11には、非熱可塑性ポリイミド以外の成分（添加剤）が含まれていてもよい。添加剤としては、例えば、染料、界面活性剤、レベリング剤、可塑剤、シリコン、フィラー、増感剤等を用いることができる。非熱可塑性ポリイミド層11中の非熱可塑性ポリイミドの含有率は、非熱可塑性ポリイミド層11の全量に対して、例えば70重量%以上であり、80重量%以上であることが好ましく、90重量%以上であることがより好ましく、100重量%であってもよい。

[0106] 接着層12には、ポリイミド以外の成分（添加剤）が含まれていてもよい。添加剤としては、例えば、染料、界面活性剤、レベリング剤、可塑剤、シリコン、フィラー、増感剤等を用いることができる。接着層12中のポリイミドの含有率は、接着層12の全量に対して、例えば70重量%以上であり、80重量%以上であることが好ましく、90重量%以上であることがより好ましく、100重量%であってもよい。

[0107] なお、非熱可塑性ポリイミド層11及び接着層12には、触媒として用いた第三級アミンが、例えば、それぞれ1質量ppm以上1000質量ppm以下の含有率で含まれる。

[0108] <第2実施形態：複層ポリイミドフィルム>

次に、本発明の第2実施形態に係る複層ポリイミドフィルムについて説明する。第2実施形態に係る複層ポリイミドフィルムは、非熱可塑性ポリイミ

ド層と、非熱可塑性ポリイミド層の少なくとも片面に配置された、ポリイミドを含む接着層とを有する。非熱可塑性ポリイミド層の周波数10GHz、温度23℃、相対湿度50%における誘電正接が、0.0030以下である。接着層は、温度100℃以上420℃以下の範囲において、融解ピークを有しないか、又は融解ピークの融解熱が1.0J/g以下である。接着層に含まれるポリイミドは、PMDA残基及びBPDA残基からなる群より選択される一種以上のテトラカルボン酸二無水物残基と、TPER残基及びm-TB残基からなる群より選択される一種以上のジアミン残基とを有する。第2実施形態に係る複層ポリイミドフィルムは、上述した構成を備えることにより、金属層との接着特性を確保しつつ誘電正接を低減できる上、生産性に優れる。

[0109] 第2実施形態に係る複層ポリイミドフィルムは、上述した第1実施形態に係る複層ポリイミドフィルムの製造方法で製造することができる。よって、以下の説明において、第1実施形態と重複する内容については、その説明を省略する場合がある。以下、第1実施形態と異なる点を中心に説明する。

[0110] 第2実施形態に係る複層ポリイミドフィルムにおいて、非熱可塑性ポリイミド層は、誘電正接が0.0030以下である限り、特に限定されない。ただし、第2実施形態において、誘電正接を0.0030以下に容易に調整するためには、非熱可塑性ポリイミド層に含まれる非熱可塑性ポリイミドが、BPDA残基及びODPA残基からなる群より選択される一種以上のテトラカルボン酸二無水物残基と、PDA残基及びTPER残基からなる群より選択される一種以上のジアミン残基とを有することが好ましい。

[0111] また、第2実施形態に係る複層ポリイミドフィルムでは、接着層は、以下の条件A及び条件Bを満たす限り、特に限定されない。

条件A：温度100℃以上420℃以下の範囲において、融解ピークを有しないか、又は融解ピークの融解熱が1.0J/g以下である。

条件B：接着層に含まれるポリイミドが、PMDA残基及びBPDA残基からなる群より選択される一種以上のテトラカルボン酸二無水物残基と、T

P E - R 残基及び m - T B 残基からなる群より選択される一種以上のジアミン残基とを有する。

[0112] ただし、第2実施形態において、上記条件Aを満たす接着層を容易に得るためには、接着層は、PMDA残基とBPDA残基とTPE-R残基とm-TB残基とを有することが好ましい。

[0113] また、第2実施形態において、非熱可塑性ポリイミド層の誘電正接を0.0030以下に容易に調整しつつ、上記条件Aを満たす接着層を容易に得るためには、非熱可塑性ポリイミド層に含まれる非熱可塑性ポリイミドがPDA残基を有し、かつ接着層に含まれるポリイミドがPDA残基を有しないことが好ましい。

[0114] 第2実施形態において、上記列挙した各残基の好ましい含有率、及び上記列挙した残基以外の任意の残基の種類については、第1実施形態において、ポリアミド酸の各残基の好ましい含有率、及びポリアミド酸の任意の残基の種類とそれぞれ同じである。

[0115] 第2実施形態のその他の点については、上述した〔第1実施形態に係る製造方法で得られる複層ポリイミドフィルム〕の項で説明した内容と同じである。

[0116] <第3実施形態：金属張積層板>

次に、本発明の第3実施形態に係る金属張積層板について、図面を参照しながら説明する。第3実施形態に係る金属張積層板は、第2実施形態に係る複層ポリイミドフィルムと、この複層ポリイミドフィルムの少なくとも一方の接着層の主面に配置された金属層とを有する。第3実施形態に係る金属張積層板は、上述した第2実施形態に係る複層ポリイミドフィルムを材料として用いて製造することができる。よって、以下の説明において、第1実施形態及び第2実施形態と重複する内容については、その説明を省略する場合がある。

[0117] 図2は、第3実施形態に係る金属張積層板の一例を示す断面図である。図2に示すように、金属張積層板20は、複層ポリイミドフィルム10と、複

層ポリイミドフィルム 10 の接着層 12 の主面 12 a に配置された金属層 13（金属箔）とを有する。

[0118] [第3実施形態に係る金属張積層板の製造方法]

複層ポリイミドフィルム 10 を用いて金属張積層板 20 を製造する際は、複層ポリイミドフィルム 10 の少なくとも片面（例えば図 2 の場合、接着層 12 の非熱可塑性ポリイミド層 11 側とは反対側の主面 12 a）に、金属層 13 となる金属箔を貼り合わせる。これにより、図 2 に示す金属張積層板 20 が得られる。接着層 12 の主面 12 a に金属箔を貼り合わせる方法としては、特に制限されず、種々の公知の方法を採用できる。例えば、一对以上の金属ロールを有する熱ロールラミネート装置又はダブルベルトプレス（DBP）による連続処理方法を採用することができる。熱ロールラミネートを実施する手段の具体的な構成は特に限定されるものではないが、得られる金属張積層板 20 の外観を良好なものとするために、加圧面と金属箔との間に保護材料を配置することが好ましい。

[0119] 非熱可塑性ポリイミド層 11 の両面に接着層 12 が設けられている場合は、複層ポリイミドフィルム 10 の両面（両主面）に金属箔を貼り合わせることで、両面金属張積層板（図示せず）が得られる。

[0120] 金属層 13 となる金属箔は、特に限定されるものではなく、あらゆる金属箔を用いることができる。例えば、銅、ステンレス鋼、ニッケル、アルミニウム、及びこれら金属の合金等を材料とする金属箔が好適に用いられる。また、一般的な金属張積層板では、圧延銅箔、電解銅箔等の銅箔が多用されるが、第3実施形態においても、銅箔が好ましく用いられる。

[0121] また、金属箔は、目的に応じて表面処理等を施して、表面粗さ等を調整したものを使用できる。更に、金属箔の表面には、防錆層、耐熱層、接着層等が形成されていてもよい。金属箔の厚みについては特に限定されるものではなく、その用途に応じて、十分な機能が発揮できる厚みであればよい。複層ポリイミドフィルム 10 と貼り合わせる際のシワの発生を抑制しつつ、FPC の薄型化を容易に実現するためには、金属箔の厚みは、 $5\ \mu\text{m}$ 以上 $50\ \mu\text{m}$

m以下であることが好ましい。

実施例

[0122] 以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

[0123] <物性の測定方法及び評価方法>

[製膜性]

ポリアミド酸溶液（詳しくは、後述するポリアミド酸溶液P4～P13のいずれか）に、無水酢酸／イソキノリン／DMF（重量比：無水酢酸／イソキノリン／DMF＝3.0／1.2／4.4）からなるイミド化促進剤を添加して、接着層形成用溶液を得た。イミド化促進剤の添加量は、ポリアミド酸溶液100重量部に対して50重量部であった。得られた接着層形成用溶液をミキサーで攪拌しながら、製膜装置のTダイから押し出して、ステンレス鋼製のエンドレスベルト上に流延塗布し、塗布膜を形成した。得られた塗布膜を、温度130℃で100秒間乾燥させた後、得られたゲルフィルムを、エンドレスベルトから引き剥がしてテンタークリップに固定した。次いで、ゲルフィルムを、温度250℃で17秒間加熱した後、温度300℃で137秒間加熱し、ゲルフィルム中のポリアミド酸をイミド化した。このイミド化工程において、厚み17μmの接着層からなる単層フィルムが得られた場合を「製膜可能」とし、シワ、割れ等の問題が生じてフィルム化できなかった場合を「製膜不可能」とした。

[0124] [接着層の融解温度及び融解熱]

後述する実施例及び比較例で得られた複層ポリイミドフィルムの接着層からサンプリングした測定用試料（質量：8mg）を用い、示差走査熱量計（セイコーインスツル社製「DSC220」）により、融解温度及び融解熱を測定した。詳しくは、測定用試料をアルミ皿（アルミニウム製の容器）に入れて、そのアルミ皿を上記示差走査熱量計の測定部にセットした。また、リファレンスとして空のアルミ皿を使用した。そして、雰囲気温度を0℃から450℃まで昇温速度10℃／分で昇温させた後、450℃から0℃まで降

温速度 $40^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で降温させた。次いで、再度、 0°C から 450°C まで昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で昇温させた。そして、2 回目に昇温させた際の吸熱チャートのピークの温度を融解温度とした。また、上記吸熱チャートのピークの面積から融解熱（単位： J/g ）を求めた。なお、上記吸熱チャートの温度 100°C 以上 420°C 以下の範囲において融解ピークがない場合、つまり、測定対象の接着層が温度 100°C 以上 420°C 以下の範囲において融解ピークを有しない場合、融解熱は $0\text{ J}/\text{g}$ とした。

[0125] [接着層の貯蔵弾性率 (E') 及び損失弾性率 (E'')]

上記 [製膜性] の評価で得られた単層フィルムと同じ手順により得られた単層フィルムを測定用試料として用い、動的粘弾性測定装置（日立ハイテクサイエンス社製「DM6100」）により、 E' 及び E'' を測定した。詳しくは、空気雰囲気下、上記動的粘弾性測定装置により試料の動的粘弾性を測定し、測定温度に対して、 E' 及び E'' をプロットしたグラフを作成し、当該グラフから、温度 360°C 及び 400°C における E' と、温度 400°C における E'' を読み取った。測定条件を以下に示す。

試料の幅： 9 mm

試料保持具（つかみ具）の間隔： 20 mm

測定温度範囲： $0^{\circ}\text{C} \sim 440^{\circ}\text{C}$

昇温速度： $3^{\circ}\text{C}/\text{分}$

歪み振幅： $10\text{ }\mu\text{m}$

測定周波数： 5 Hz

最小張力／圧縮力： 100 mN

張力／圧縮ゲイン： 1.5

力振幅初期値： 100 mN

[0126] [第三級アミンの含有率]

後述する実施例及び比較例で得られた複層ポリイミドフィルムの各層（詳しくは、接着層及び非熱可塑性ポリイミド層）からサンプリングした測定用試料（質量： 0.5 mg ）を用いて、熱分解ガスクロマトグラフ／質量分析

装置（アジレント・テクノロジー社製「Py-GC/MS」）により、加熱温度 350℃の条件で各層の第三級アミンの含有率を測定した。

[0127] [誘電正接]

上記[製膜性]の評価で得られた単層フィルムと同じ手順で得られた単層フィルム（接着層）、非熱可塑性ポリイミド層、並びに後述する実施例及び比較例で得られた複層ポリイミドフィルム（全層）の各々を測定用試料として用い、ネットワークアナライザ（キーサイト・テクノロジー社製「N5224B」）及び空洞共振器損動法誘電率測定装置（EMラボ社製「CP531」）により誘電正接を測定した。詳しくは、試料を、温度 23℃かつ相对湿度 50%の雰囲気下で 24 時間放置した後、上記ネットワークアナライザ及び上記空洞共振器損動法誘電率測定装置を用いて、温度 23℃、相对湿度 50%、測定周波数 10GHz の条件で誘電正接を測定した。複層ポリイミドフィルム（全層）の誘電正接が 0.0040 以下である場合、「誘電正接を低減できている」と評価した。一方、複層ポリイミドフィルム（全層）の誘電正接が 0.0040 を超えている場合、「誘電正接を低減できていない」と評価した。なお、非熱可塑性ポリイミド層については、後述する実施例及び比較例で得られた複層ポリイミドフィルムの両面の接着層の各々を紙やすり（#600）で削って得られた非熱可塑性ポリイミド層からなる単層フィルムを、測定用試料として用いた。

[0128] [密着性]

複層ポリイミドフィルム（後述する実施例及び比較例で得られた複層ポリイミドフィルムのいずれか）の両面に厚み 12μm の電解銅箔（福田金属箔粉工業社製「CF-T49A-HD2」）を配し、更にそれぞれの電解銅箔の外表面に保護フィルム（カネカ社製「アピカル（登録商標）125NP1」、厚み：125μm）を配した状態で、熱ロールラミネート機を用いて、ラミネート温度 360℃、ラミネート圧力 314N/cm（32kgf/cm）、ラミネート速度 1.0m/分の条件でラミネートを行い、フレキシブル銅張積層板を得た。得られたフレキシブル銅張積層板について、JIS

C 6 4 7 1 - 1 9 9 5 の「6. 5 引きはがし強さ」に従って解析した。具体的には、各フレキシブル銅張積層板の一方の電解銅箔を、剥離角度 90° 、引張速度 100 mm/分 、測定幅 1 mm の条件で引き剥がし、その荷重（単位： N/cm ）を密着強度とした。密着強度が 10 N/cm 以上である場合、「密着性に優れている」と評価した。一方、密着強度が 10 N/cm 未満である場合、「密着性に優れていない」と評価した。

[0129] [埋め込み性]

上記 [密着性] の評価で得られたフレキシブル銅張積層板と同じ手順で得られたフレキシブル銅張積層板の銅箔をエッチング処理にて完全に除去した。次いで、露出した複層ポリイミドフィルムの表面を、光学顕微鏡を用いて倍率 20 倍の条件で観察した。そして、複層ポリイミドフィルムの表面に銅箔のマット面が均一に転写されている場合、「A（埋め込み性に優れている）」と評価した。一方、複層ポリイミドフィルムの表面に銅箔のマット面が均一に転写されていない場合、「B（埋め込み性に優れていない）」と評価した。

[0130] 上記密着強度が 10 N/cm 以上であり、かつ上記埋め込み性の評価が A である場合、「金属層との接着特性を確保できている」と評価した。一方、上記密着強度が 10 N/cm 未満であるか、又は上記埋め込み性の評価が B である場合、「金属層との接着特性を確保できていない」と評価した。

[0131] <ポリアミド酸溶液の調製>

以下、ポリアミド酸溶液 P 1 ~ P 1 3 の調製方法について説明する。なお、ポリアミド酸溶液 P 1 ~ P 1 3 の調製は、いずれも温度 20°C の窒素雰囲気下で行った。

[0132] [ポリアミド酸溶液 P 1 の調製]

反応槽に、 1477.48 kg の DMF と、 27.28 kg の TPE-R と、 57.24 kg の PDA とを入れた後、更に 109.93 kg の BPD A を入れて、反応槽内容物を攪拌した。BPD A が溶解したことを目視で確認後、反応槽内容物を攪拌しながら反応槽に 71.48 kg の ODP A を入

れて、反応槽内容物を30分間攪拌した。次いで、反応槽内容物を攪拌しながら、予め調製しておいたPMDA溶液（溶媒：DMF、PMDAの溶解量：4.08kg、PMDAの濃度：7.2重量%）を、反応槽内容物の粘度が急激に上昇しないような添加速度で所定時間反応槽に添加し続けた。そして、反応槽内容物の温度23℃での粘度が2000ポイズに達した時点でPMDA溶液の添加及び反応槽内容物の攪拌を止めて、ポリアミド酸溶液P1を得た。

[0133] 得られたポリアミド酸溶液P1中のポリアミド酸から得られるポリイミドについて、以下に示す方法で非熱可塑性であることを確認した。まず、100重量部のポリアミド酸溶液P1に、無水酢酸／イソキノリン／DMF（重量比：無水酢酸／イソキノリン／DMF＝101／51／48）からなるイミド化促進剤を40重量部添加して非熱可塑性ポリイミド層形成用溶液を調製した。次いで、得られた非熱可塑性ポリイミド層形成用溶液をミキサーで攪拌しながら、製膜装置のTダイから押し出して、ステンレス鋼製のエンドレスベルト上に流延塗布し、塗布膜を形成した。得られた塗布膜を、温度100℃で380秒間乾燥させた後、得られたゲルフィルムを、エンドレスベルトから引き剥がしてテンタークリップに固定した。次いで、ゲルフィルムを、温度300℃で110秒間加熱した後、温度380℃で97秒間加熱し、ゲルフィルム中のポリアミド酸をイミド化させ、厚み34μmのポリイミドフィルムを得た。得られたポリイミドフィルムを金属製の固定枠に固定し、加熱温度380℃の条件で2分間加熱したところ、ポリイミドフィルムの形状（フィルム形状）が保持されていた。よって、ポリアミド酸溶液P1中のポリアミド酸から得られるポリイミドは、非熱可塑性ポリイミドであった。なお、以下に調製方法を示すポリアミド酸溶液P2及びP3についても、上記ポリアミド酸溶液P1を用いたフィルム形成方法と同じ方法で得られたポリイミドフィルムを金属製の固定枠に固定し、加熱温度380℃の条件で2分間加熱したところ、ポリイミドフィルムの形状（フィルム形状）が保持されていた。よって、ポリアミド酸溶液P2及びP3中のポリアミド酸から

得られるポリイミドは、いずれも非熱可塑性ポリイミドであった。

[0134] [ポリアミド酸溶液P2の調製]

反応槽に、1404.80kgのDMFと、27.87kgのTPERと、58.48kgのPDAとを入れた後、更に112.31kgのBPDAを入れて、反応槽内容物を攪拌した。BPDAが溶解したことを目視で確認後、反応槽内容物を攪拌しながら反応槽に65.13kgのODPAを入れて、反応槽内容物を30分間攪拌した。次いで、反応槽内容物を攪拌しながら、予め調製しておいたPMDA溶液（溶媒：DMF、PMDAの溶解量：9.71kg、PMDAの濃度：7.2重量%）を、反応槽内容物の粘度が急激に上昇しないような添加速度で所定時間反応槽に添加し続けた。そして、反応槽内容物の温度23℃での粘度が2000ポイズに達した時点でPMDA溶液の添加及び反応槽内容物の攪拌を止めて、ポリアミド酸溶液P2を得た。

[0135] [ポリアミド酸溶液P3の調製]

反応槽に、1480.09kgのDMFと、23.70kgの4,4'-ジアミノジフェニルエーテル（以下、「ODA」と記載することがある）と、72.89kgの2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン（以下、「BAPP」と記載することがある）とを入れた後、反応槽内容物を攪拌した。上記各モノマーが溶解したことを目視で確認後、反応槽内容物を攪拌しながら反応槽に、38.14kgの3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物（以下、「BTDA」と記載することがある）と、32.27kgのPMDAとを入れて、反応槽内容物を30分間攪拌した。次いで、反応槽内容物を攪拌しながら反応槽に、32.00kgのPDAを入れた後、67.13kgのPMDAを入れて、反応槽内容物を30分間攪拌した。次いで、反応槽内容物を攪拌しながら、予め調製しておいたPMDA溶液（溶媒：DMF、PMDAの溶解量：3.87kg、PMDAの濃度：7.2重量%）を、反応槽内容物の粘度が急激に上昇しないような添加速度で所定時間反応槽に添加し続けた。そして、反応槽内

容物の温度 23℃での粘度が 2000 ポイズに達した時点で PMDA 溶液の添加及び反応槽内容物の攪拌を止めて、ポリアミド酸溶液 P 3 を得た。

[0136] [ポリアミド酸溶液 P 4 の調製]

反応槽に、1507.46 kg の DMF と、98.25 kg の TPE-R と、70.71 kg の BPDA とを入れた後、反応槽内容物を 30 分間攪拌した。次いで、反応槽内容物を攪拌しながら反応槽に 15.73 kg の PMDA を入れた後、反応槽内容物を 30 分間攪拌した。次いで、反応槽内容物を攪拌しながら反応槽に、30.61 kg の m-TB と、33.55 kg の PMDA とを入れた後、反応槽内容物を 30 分間攪拌した。次いで、反応槽内容物を攪拌しながら、予め調製しておいた PMDA 溶液（溶媒：DMF、PMDA の溶解量：3.15 kg、PMDA の濃度：7.2 重量%）を、反応槽内容物の粘度が急激に上昇しないような添加速度で所定時間反応槽に添加し続けた。そして、反応槽内容物の温度 23℃での粘度が 1000 ポイズに達した時点で PMDA 溶液の添加及び反応槽内容物の攪拌を止めて、ポリアミド酸溶液 P 4 を得た。

[0137] [ポリアミド酸溶液 P 5 の調製]

反応槽に、1508.32 kg の DMF と、96.16 kg の TPE-R と、89.97 kg の BPDA とを入れた後、反応槽内容物を 30 分間攪拌した。次いで、反応槽内容物を攪拌しながら反応槽に、29.96 kg の m-TB と、32.84 kg の PMDA とを入れた後、反応槽内容物を 30 分間攪拌した。次いで、反応槽内容物を攪拌しながら、予め調製しておいた PMDA 溶液（溶媒：DMF、PMDA の溶解量：3.08 kg、PMDA の濃度：7.2 重量%）を、反応槽内容物の粘度が急激に上昇しないような添加速度で所定時間反応槽に添加し続けた。そして、反応槽内容物の温度 23℃での粘度が 1000 ポイズに達した時点で PMDA 溶液の添加及び反応槽内容物の攪拌を止めて、ポリアミド酸溶液 P 5 を得た。

[0138] [ポリアミド酸溶液 P 6 の調製]

反応槽に、1506.86 kg の DMF と、99.70 kg の TPE-R

と、57.40kgのBPDAとを入れた後、反応槽内容物を30分間攪拌した。次いで、反応槽内容物を攪拌しながら反応槽に26.60kgのPMDAを入れた後、反応槽内容物を30分間攪拌した。次いで、反応槽内容物を攪拌しながら反応槽に、31.06kgのm-TBと、34.04kgのPMDAとを入れた後、反応槽内容物を30分間攪拌した。次いで、反応槽内容物を攪拌しながら、予め調製しておいたPMDA溶液（溶媒：DMF、PMDAの溶解量：3.19kg、PMDAの濃度：7.2重量%）を、反応槽内容物の粘度が急激に上昇しないような添加速度で所定時間反応槽に添加し続けた。そして、反応槽内容物の温度23℃での粘度が1000ポイズに達した時点でPMDA溶液の添加及び反応槽内容物の攪拌を止めて、ポリアミド酸溶液P6を得た。

[0139] [ポリアミド酸溶液P7の調製]

反応槽に、1541.34kgのDMFと、91.60kgのTPERと、131.86kgのBPDAとを入れた後、反応槽内容物を30分間攪拌した。次いで、反応槽内容物を攪拌しながら反応槽に25.69kgのm-TBを入れた後、反応槽内容物を30分間攪拌した。次いで、反応槽内容物を攪拌しながら、予め調製しておいたm-TB溶液（溶媒：DMF、m-TBの溶解量：2.85kg、m-TBの濃度：30重量%）を、反応槽内容物の粘度が急激に上昇しないような添加速度で所定時間反応槽に添加し続けた。そして、反応槽内容物の温度23℃での粘度が1000ポイズに達した時点でm-TB溶液の添加及び反応槽内容物の攪拌を止めて、ポリアミド酸溶液P7を得た。

[0140] [ポリアミド酸溶液P8の調製]

反応槽に、1541.39kgのDMFと、97.45kgのTPERと、130.93kgのBPDAとを入れた後、反応槽内容物を30分間攪拌した。次いで、反応槽内容物を攪拌しながら反応槽に20.78kgのm-TBを入れた後、反応槽内容物を30分間攪拌した。次いで、反応槽内容物を攪拌しながら、予め調製しておいたm-TB溶液（溶媒：DMF、m-

T Bの溶解量：2.83kg、m-T Bの濃度：30重量%)を、反応槽内容物の粘度が急激に上昇しないような添加速度で所定時間反応槽に添加し続けた。そして、反応槽内容物の温度23℃での粘度が1000ポイズに達した時点でm-T B溶液の添加及び反応槽内容物の攪拌を止めて、ポリアミド酸溶液P 8を得た。

[0141] [ポリアミド酸溶液P 9の調製]

反応槽に、1541.84kgのDMFと、96.99kgのTPERと、139.61kgのBPDAとを入れた後、反応槽内容物を30分間攪拌した。次いで、反応槽内容物を攪拌しながら反応槽に13.85kgのPDAを入れた後、反応槽内容物を30分間攪拌した。次いで、反応槽内容物を攪拌しながら、予め調製しておいたPDA溶液（溶媒：DMF、PDAの溶解量：1.54kg、PDAの濃度：20重量%）を、反応槽内容物の粘度が急激に上昇しないような添加速度で所定時間反応槽に添加し続けた。そして、反応槽内容物の温度23℃での粘度が1000ポイズに達した時点でPDA溶液の添加及び反応槽内容物の攪拌を止めて、ポリアミド酸溶液P 9を得た。

[0142] [ポリアミド酸溶液P 10の調製]

反応槽に、1540.30kgのDMFと、105.94kgのTPERと、113.05kgのPMDAとを入れた後、反応槽内容物を30分間攪拌した。次いで、反応槽内容物を攪拌しながら反応槽に29.71kgのm-T Bを入れた後、反応槽内容物を30分間攪拌した。次いで、反応槽内容物を攪拌しながら、予め調製しておいたm-T B溶液（溶媒：DMF、m-T Bの溶解量：3.30kg、m-T Bの濃度：30重量%）を、反応槽内容物の粘度が急激に上昇しないような添加速度で所定時間反応槽に添加し続けた。そして、反応槽内容物の温度23℃での粘度が1000ポイズに達した時点でm-T B溶液の添加及び反応槽内容物の攪拌を止めて、ポリアミド酸溶液P 10を得た。

[0143] [ポリアミド酸溶液P 11の調製]

反応槽に、1509.23kgのDMFと、134.24kgのTPERと、67.63kgのBPDAとを入れた後、反応槽内容物を30分間攪拌した。次いで、反応槽内容物を攪拌しながら反応槽に47.13kgのPMDAを入れた後、反応槽内容物を30分間攪拌した。次いで、反応槽内容物を攪拌しながら、予め調製しておいたPMDA溶液（溶媒：DMF、PMDAの溶解量：3.01kg、PMDAの濃度：7.2重量%）を、反応槽内容物の粘度が急激に上昇しないような添加速度で所定時間反応槽に添加し続けた。そして、反応槽内容物の温度23℃での粘度が1000ポイズに達した時点でPMDA溶液の添加及び反応槽内容物の攪拌を止めて、ポリアミド酸溶液P11を得た。

[0144] [ポリアミド酸溶液P12の調製]

反応槽に、1514.99kgのDMFと、160.67kgのBAPPと、23.03kgのBPDAとを入れた後、反応槽内容物を30分間攪拌した。次いで、反応槽内容物を攪拌しながら反応槽に65.73kgのPMDAを入れた後、反応槽内容物を30分間攪拌した。次いで、反応槽内容物を攪拌しながら、予め調製しておいたPMDA溶液（溶媒：DMF、PMDAの溶解量：2.56kg、PMDAの濃度：7.2重量%）を、反応槽内容物の粘度が急激に上昇しないような添加速度で所定時間反応槽に添加し続けた。そして、反応槽内容物の温度23℃での粘度が1000ポイズに達した時点でPMDA溶液の添加及び反応槽内容物の攪拌を止めて、ポリアミド酸溶液P12を得た。

[0145] [ポリアミド酸溶液P13の調製]

反応槽に、1510.01kgのDMFと、124.96kgのTPERと、92.78kgのBPDAとを入れた後、反応槽内容物を30分間攪拌した。次いで、反応槽内容物を攪拌しながら反応槽に、4.78kgのm-TBと、26.53kgのPMDAとを入れた後、反応槽内容物を30分間攪拌した。次いで、反応槽内容物を攪拌しながら、予め調製しておいたPMDA溶液（溶媒：DMF、PMDAの溶解量：2.95kg、PMDAの

濃度：7.2重量％）を、反応槽内容物の粘度が急激に上昇しないような添加速度で所定時間反応槽に添加し続けた。そして、反応槽内容物の温度23℃での粘度が1000ポイズに達した時点でPMDA溶液の添加及び反応槽内容物の攪拌を止めて、ポリアミド酸溶液P13を得た。

[0146] 表1に、ポリアミド酸溶液P1～P13のそれぞれについて使用した材料及びその割合を示す。ポリアミド酸溶液P1～P13のそれぞれに含まれるポリアミド酸中の各残基のモル分率は、使用した各モノマー（ジアミン及びテトラカルボン酸二無水物）のモル分率と一致していた。また、表2に、ポリアミド酸溶液P4～P13のそれぞれを用いて得られた単層フィルムについて、上述した方法で測定及び評価した結果を示す。なお、表1において、「－」は、当該成分を使用しなかったことを意味する。表1において、「酸二無水物」の欄の数値は、使用した酸二無水物の全量に対する各酸二無水物の含有率（単位：モル％）である。表1において、「ジアミン」の欄の数値は、使用したジアミンの全量に対する各ジアミンの含有率（単位：モル％）である。また、表2において、「－」は、測定を行わなかったことを意味する。

[0147]

[表1]

ポリアミド酸 溶液	ジアミン [モル%]					酸二無水物 [モル%]			
	TPE-R	PDA	m-TB	BAPP	ODA	PMDA	BPDA	ODPA	BTDA
P1	15	85	-	-	-	3	60	37	-
P2	12	88	-	-	-	7	60	33	-
P3	-	50	-	30	20	80	-	-	20
P4	70	-	30	-	-	50	50	-	-
P5	70	-	30	-	-	35	65	-	-
P6	70	-	30	-	-	60	40	-	-
P7	70	-	30	-	-	-	100	-	-
P8	75	-	25	-	-	-	100	-	-
P9	70	30	-	-	-	-	100	-	-
P10	70	-	30	-	-	100	-	-	-
P11	100	-	-	-	-	50	50	-	-
P12	-	-	-	100	-	80	20	-	-
P13	95	-	5	-	-	30	70	-	-

[0148] [表2]

ポリアミド酸 溶液	製膜性	温度360℃ におけるE' [GPa]	温度400℃ におけるE' [MPa]	温度400℃ におけるE'' [MPa]
P4	製膜可能	0.06	32.0	5.4
P5	製膜可能	0.06	25.0	6.3
P6	製膜可能	0.10	47.0	9.6
P7	製膜可能	0.10	15.0	3.4
P8	製膜可能	0.07	1.2	2.6
P9	製膜可能	0.12	16.0	3.6
P10	製膜不可能	-	-	-
P11	製膜不可能	-	-	-
P12	製膜可能	0.04	5.3	1.9
P13	製膜可能	0.03	36.6	6.1

[0149] <複層ポリイミドフィルムの作製>

以下、実施例1～5及び比較例1～5の複層ポリイミドフィルムの作製方法について説明する。

[0150] [実施例1]

イミド化促進剤として、144kgのDMFと、153kgのイソキノリンと、303kgの無水酢酸との混合物を調製した。このイミド化促進剤をポリアミド酸溶液P1に添加し、これらをミキサーにより攪拌して、非熱可塑性ポリイミド層形成用溶液を得た。イミド化促進剤の添加量は、100重量部のポリアミド酸溶液P1に対して、40重量部であった。また、接着層形成用溶液として、ポリアミド酸溶液P4を準備した。

[0151] 次いで、3層の押出成形用ダイを有する押出成形機を用いて、共押出—流延塗布法により、非熱可塑性ポリイミド層形成用溶液と接着層形成用溶液とを、支持体であるステンレス鋼製エンドレスベルト上に塗布した。詳しくは、まず、非熱可塑性ポリイミド層形成用溶液を押出成形用ダイの中央層に供給し、接着層形成用溶液を押出成形用ダイの中央層に隣接する（両側の）2つの層に供給した。また、押出成形用ダイのリップ開口部の開口幅（リップ開口部の短手方向の長さ）を1.3mmに調整した。次いで、押出成形用ダイのリップ開口部から、共押出—流延塗布法により、非熱可塑性ポリイミド層形成用溶液と接着層形成用溶液とを押し出して、ステンレス鋼製エンドレスベルト上に塗布膜（接着層形成用溶液／非熱可塑性ポリイミド層形成用溶液／接着層形成用溶液の3層からなる塗布膜）を形成した。得られた塗布膜を、ステンレス鋼製エンドレスベルト上にて温度100℃で380秒間乾燥させることにより、ゲルフィルムを得た。このゲルフィルムを、ステンレス鋼製エンドレスベルトから引き剥がした後、長手方向の両端をピンにより固定し、温度300℃で110秒間加熱した後、温度（最高温度）380℃で97秒間加熱して、非熱可塑性ポリイミド層形成用溶液中のポリアミド酸及び接着層形成用溶液中のポリアミド酸をイミド化し、実施例1の複層ポリイミドフィルムを得た。実施例1の複層ポリイミドフィルムは、接着層／非熱可塑性ポリイミド層／接着層の3層構造であり、各層の厚みが、接着層／非熱可塑性ポリイミド層／接着層＝8μm／34μm／8μmであった。

[0152] また、実施例1の複層ポリイミドフィルムについて、接着層及び非熱可塑性ポリイミド層からそれぞれサンプリングした測定用試料（質量：0.5m

g) を用いて、上述した方法により、各層の第三級アミン（イソキノリン）の含有率を測定したところ、接着層及び非熱可塑性ポリイミド層のいずれの層についても 1 質量 p p m 以上の含有率でイソキノリンが検出された。なお、以下で説明する実施例 2～5 及び比較例 1～5 についても、上記実施例 1 と同じ方法で各層の第三級アミン（イソキノリン）の含有率を測定したところ、接着層及び非熱可塑性ポリイミド層のいずれの層についても 1 質量 p p m 以上の含有率でイソキノリンが検出された。

[0153] [実施例 2～5 及び比較例 1～5]

非熱可塑性ポリイミド層形成用溶液を調製するためのポリアミド酸溶液の種類と、接着層形成用溶液として使用したポリアミド酸溶液の種類とを、後述する表 3 に示すとおりとしたこと以外は、上記実施例 1 と同じ方法により実施例 2～5 及び比較例 1～5 の複層ポリイミドフィルムをそれぞれ得た。

[0154] <複層ポリイミドフィルムの作製の試み>

[比較例 6]

接着層形成用溶液として、ポリアミド酸溶液 P 4 の代わりにポリアミド酸溶液 P 1 0 を用いたこと以外は、上記実施例 1 と同じ方法により複層ポリイミドフィルムを得ようとしたが、フィルムに割れが発生し、良好なフィルムを得ることができなかった。

[0155] [比較例 7]

接着層形成用溶液として、ポリアミド酸溶液 P 4 の代わりにポリアミド酸溶液 P 1 1 を用いたこと以外は、上記実施例 1 と同じ方法により複層ポリイミドフィルムを得ようとしたが、フィルムに割れが発生し、良好なフィルムを得ることができなかった。

[0156] [比較例 8]

イミド化促進剤をポリアミド酸溶液 P 1 に添加せずに、ポリアミド酸溶液 P 1 を非熱可塑性ポリイミド層形成用溶液として使用したこと以外は、上記実施例 1 と同じ方法により複層ポリイミドフィルムを得ようとしたが、フィルムにシワが入り、良好なフィルムを得ることができなかった。フィルム表

面（接着層）のシワが入っていない箇所からサンプリングした測定用試料（質量：0.5 mg）を用いて、上述した方法により第三級アミンの含有率を測定したところ、第三級アミンが検出されなかった。つまり、比較例 8 では、接着層中の第三級アミンの含有率が検出下限（1 質量 ppm）未満であった。また、フィルム表面（接着層）のシワが入っていない箇所からサンプリングした測定用試料（質量：8 mg）を用いて、上述した方法により融解温度及び融解熱を測定したところ、融解温度及び融解熱は、それぞれ 333℃ 及び 2.3 J/g であった。

[0157] <参考例のポリイミドフィルムの作製>

参考例として、単層のポリイミドフィルムを作製した。参考例のポリイミドフィルムの作製では、ポリアミド酸溶液 P 4 にイミド化促進剤を添加せずに、ポリアミド酸溶液 P 4 をドープ液として使用した。まず、ポリアミド酸溶液 P 4 を、コンマコーター（登録商標）を用いて厚み 12 μm の電解銅箔（福田金属箔粉工業社製「CF-T49A-HD2」）の片面に塗布し、塗布膜を形成した。次いで、塗布膜を、温度 130℃ で 120 秒間乾燥させることによりゲルフィルムを得た。得られたゲルフィルムを、温度 120℃ で 5 分間加熱した後、昇温速度 5℃/分の条件で 350℃ まで昇温させ、更に温度 350℃ で 30 分間加熱して、塗布膜中のポリアミド酸をイミド化させ、厚み 12 μm のポリイミドフィルムを得た。参考例のポリイミドフィルムからサンプリングした測定用試料（質量：0.5 mg）を用いて、上述した方法により第三級アミンの含有率を測定したところ、第三級アミンが検出されなかった。つまり、参考例では、ポリイミドフィルム中の第三級アミンの含有率が検出下限（1 質量 ppm）未満であった。また、参考例のポリイミドフィルムからサンプリングした測定用試料（質量：8 mg）を用いて、上述した方法により融解温度及び融解熱を測定したところ、融解温度及び融解熱は、それぞれ 333℃ 及び 2.3 J/g であった。

[0158] <評価結果>

実施例 1～5 及び比較例 1～5 について、非熱可塑性ポリイミド層形成用

溶液を調製するためのポリアミド酸溶液の種類、接着層形成用溶液として使用したポリアミド酸溶液の種類、接着層の融解温度、及び接着層の融解熱を、表3に示す。また、実施例1～5及び比較例1～5について、密着強度、埋め込み性、及び誘電正接を、表4に示す。なお、表3において、「非熱可塑性溶液」は、非熱可塑性ポリイミド層形成用溶液を調製するためのポリアミド酸溶液を意味する。表3において、「接着性溶液」は、接着層形成用溶液として使用したポリアミド酸溶液を意味する。表3において、「ピークなし」とは、温度100℃以上420℃以下の範囲で融解ピークを有していなかったことを意味する。

[0159] [表3]

	非熱可塑性溶液の種類	接着性溶液の種類	接着層	
			融解温度 [℃]	融解熱 [J/g]
実施例 1	P1	P4	ピークなし	0
実施例 2	P2	P4	ピークなし	0
実施例 3	P1	P5	ピークなし	0
実施例 4	P1	P6	ピークなし	0
実施例 5	P2	P13	ピークなし	0
比較例 1	P1	P7	388	18
比較例 2	P1	P8	386	14
比較例 3	P1	P9	384	26
比較例 4	P1	P12	316	7
比較例 5	P3	P4	ピークなし	0

[0160]

[表4]

	密着強度 [N/cm]	埋め込み性	誘電正接		
			非熱可塑性 ポリイミド層	接着層	全層
実施例 1	11	A	0.0027	0.0034	0.0029
実施例 2	11	A	0.0027	0.0034	0.0029
実施例 3	10	A	0.0027	0.0034	0.0029
実施例 4	10	A	0.0027	0.0036	0.0030
実施例 5	11	A	0.0027	0.0034	0.0029
比較例 1	4	B	0.0027	0.0039	0.0031
比較例 2	4	B	0.0027	0.0034	0.0030
比較例 3	4	B	0.0027	0.0043	0.0032
比較例 4	2	A	0.0027	0.0060	0.0038
比較例 5	12	A	0.0140	0.0034	0.0104

[0161] 実施例 1～5 の複層ポリイミドフィルムを作製する際に使用した接着層形成用溶液に含まれるポリアミド酸は、PMDA 残基とBPDA 残基とTPER 残基とm-TB 残基とを有していた。実施例 1～5 の複層ポリイミドフィルムを作製する際に使用した非熱可塑性ポリイミド層形成用溶液に含まれるポリアミド酸は、BPDA 残基及びODPA 残基からなる群より選択される一種以上のテトラカルボン酸二無水物残基と、PDA 残基及びTPER 残基からなる群より選択される一種以上のジアミン残基とを有していた。実施例 1～5 の複層ポリイミドフィルムが有する非熱可塑性ポリイミド層の誘電正接は、0.0030 以下であった。実施例 1～5 の複層ポリイミドフィルムが有する接着層は、温度 100℃以上 420℃以下の範囲で融解ピークを有していなかった。

[0162] 実施例 1～5 の複層ポリイミドフィルムでは、密着強度が 10N/cm 以上であった。よって、実施例 1～5 の複層ポリイミドフィルムは、密着性に優れていた。実施例 1～5 の複層ポリイミドフィルムでは、埋め込み性の評価が A であった。よって、実施例 1～5 の複層ポリイミドフィルムは、埋め込み性に優れていた。実施例 1～5 の複層ポリイミドフィルムでは、全層の誘電正接が 0.0040 以下であった。よって、実施例 1～5 の複層ポリイ

ミドフィルムは、誘電正接を低減できていた。

[0163] 比較例 1～3 の複層ポリイミドフィルムを作製する際に使用した接着層形成用溶液に含まれるポリアミド酸は、PMDA 残基を有していなかった。比較例 3 の複層ポリイミドフィルムを作製する際に使用した接着層形成用溶液に含まれるポリアミド酸は、m-TB 残基を有していなかった。比較例 4 の複層ポリイミドフィルムを作製する際に使用した接着層形成用溶液に含まれるポリアミド酸は、TPER 残基及び m-TB 残基を有していなかった。比較例 5 の複層ポリイミドフィルムを作製する際に使用した非熱可塑性ポリイミド層形成用溶液に含まれるポリアミド酸は、BPDA 残基及び ODPA 残基からなる群より選択される一種以上のテトラカルボン酸二無水物残基を有していなかった。比較例 5 の複層ポリイミドフィルムが有する非熱可塑性ポリイミド層の誘電正接は、0.0030 を超えていた。比較例 1～4 の複層ポリイミドフィルムが有する接着層は、融解ピークの融解熱が 1.0 J/g を超えていた。

[0164] 比較例 1～4 の複層ポリイミドフィルムでは、密着強度が 10 N/cm 未満であった。よって、比較例 1～4 の複層ポリイミドフィルムは、密着性に優れていなかった。比較例 1～3 の複層ポリイミドフィルムでは、埋め込み性の評価が B であった。よって、比較例 1～3 の複層ポリイミドフィルムは、埋め込み性に優れていなかった。比較例 5 の複層ポリイミドフィルムでは、全層の誘電正接が 0.0040 を超えていた。よって、比較例 5 の複層ポリイミドフィルムは、誘電正接を低減できていなかった。

[0165] 以上の結果から、本発明によれば、金属層との接着特性を確保しつつ誘電正接を低減できる複層ポリイミドフィルム及びその製造方法を提供できることが示された。

符号の説明

- [0166] 10 : 複層ポリイミドフィルム
11 : 非熱可塑性ポリイミド層
12 : 接着層

1 3 : 金属層

2 0 : 金属張積層板

請求の範囲

- [請求項1] 非熱可塑性ポリイミド層と、前記非熱可塑性ポリイミド層の少なくとも片面に配置された、ポリイミドを含む接着層とを有する複層ポリイミドフィルムであって、
- 前記非熱可塑性ポリイミド層の周波数10GHz、温度23℃、相対湿度50％における誘電正接が、0.0030以下であり、
- 前記接着層は、温度100℃以上420℃以下の範囲において、融解ピークを有しないか、又は融解ピークの融解熱が1.0J/g以下であり、
- 前記接着層に含まれる前記ポリイミドは、ピロメリット酸二無水物残基及び3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物残基からなる群より選択される一種以上のテトラカルボン酸二無水物残基と、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン残基及び4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジメチルビフェニル残基からなる群より選択される一種以上のジアミン残基とを有する、複層ポリイミドフィルム。
- [請求項2] 前記接着層は、前記非熱可塑性ポリイミド層の両面に配置されている、請求項1に記載の複層ポリイミドフィルム。
- [請求項3] 前記接着層は、第三級アミンを1質量ppm以上の含有率で含む、請求項1又は2に記載の複層ポリイミドフィルム。
- [請求項4] 前記非熱可塑性ポリイミド層は、第三級アミンを1質量ppm以上の含有率で含む、請求項1～3のいずれか一項に記載の複層ポリイミドフィルム。
- [請求項5] 前記非熱可塑性ポリイミド層に含まれる非熱可塑性ポリイミドは、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物残基及び4, 4'-オキシジフタル酸無水物残基からなる群より選択される一種以上のテトラカルボン酸二無水物残基と、p-フェニレンジアミン残基及び1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン残基からな

る群より選択される一種以上のジアミン残基とを有する、請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載の複層ポリイミドフィルム。

[請求項6] 前記非熱可塑性ポリイミド層に含まれる前記非熱可塑性ポリイミドは、*p*-フェニレンジアミン残基を有し、

前記接着層に含まれる前記ポリイミドは、*p*-フェニレンジアミン残基を有しない、請求項 5 に記載の複層ポリイミドフィルム。

[請求項7] 前記接着層は、温度 100℃以上 420℃以下の範囲において融解ピークを有しない、請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載の複層ポリイミドフィルム。

[請求項8] 請求項 1 ～ 7 のいずれか一項に記載の複層ポリイミドフィルムと、前記複層ポリイミドフィルムの少なくとも一方の前記接着層の主面に配置された金属層とを有する、金属張積層板。

[請求項9] 非熱可塑性ポリイミド層と、前記非熱可塑性ポリイミド層の少なくとも片面に配置された、ポリイミドを含む接着層とを有する複層ポリイミドフィルムの製造方法であって、

ポリアミド酸、無水酢酸及び第三級アミンを含む非熱可塑性ポリイミド層形成用溶液と、ポリアミド酸を含む接着層形成用溶液とを、共押出—流延塗布法により支持体上に塗布する塗布工程と、

前記塗布工程で得られた塗布膜を乾燥させて自己支持性を有するゲルフィルムを形成するゲルフィルム形成工程と、

前記ゲルフィルム形成工程で得られた前記ゲルフィルムを、最高温度 360℃以上の条件で加熱して、前記非熱可塑性ポリイミド層形成用溶液中の前記ポリアミド酸及び前記接着層形成用溶液中の前記ポリアミド酸をイミド化するイミド化工程とを備え、

前記塗布工程において、前記接着層形成用溶液に含まれる前記ポリアミド酸は、ピロメリット酸二無水物残基と、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物残基と、1, 3-ビス(4-ア

ミノフェノキシ)ベンゼン残基と、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジメチルビフェニル残基とを有し、

前記塗布工程において、前記非熱可塑性ポリイミド層形成用溶液に含まれる前記ポリアミド酸は、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物残基及び4, 4'-オキシジフタル酸無水物残基からなる群より選択される一種以上のテトラカルボン酸二無水物残基と、p-フェニレンジアミン残基及び1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン残基からなる群より選択される一種以上のジアミン残基とを有する、複層ポリイミドフィルムの製造方法。

[請求項10] 前記塗布工程において、前記非熱可塑性ポリイミド層形成用溶液に含まれる前記ポリアミド酸はp-フェニレンジアミン残基を有し、前記接着層形成用溶液に含まれる前記ポリアミド酸はp-フェニレンジアミン残基を有しない、請求項9に記載の複層ポリイミドフィルムの製造方法。

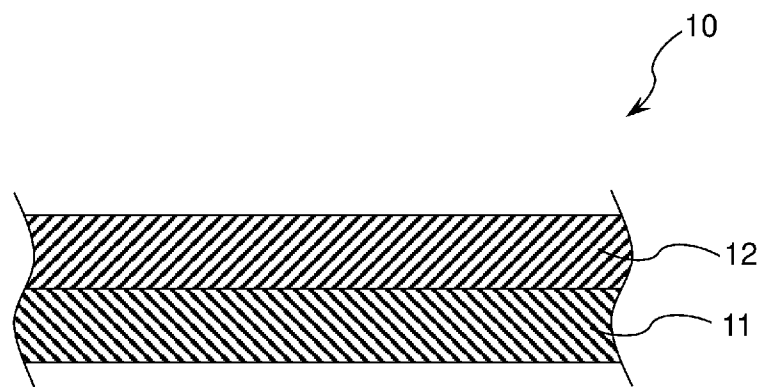
[請求項11] 前記イミド化工程において、前記最高温度における前記ゲルフィルムの加熱時間が、10秒以上300秒以下である、請求項9又は10に記載の複層ポリイミドフィルムの製造方法。

[請求項12] 前記接着層は、温度100℃以上420℃以下の範囲において、融解ピークを有しないか、又は融解ピークの融解熱が1.0J/g以下である、請求項9～11のいずれか一項に記載の複層ポリイミドフィルムの製造方法。

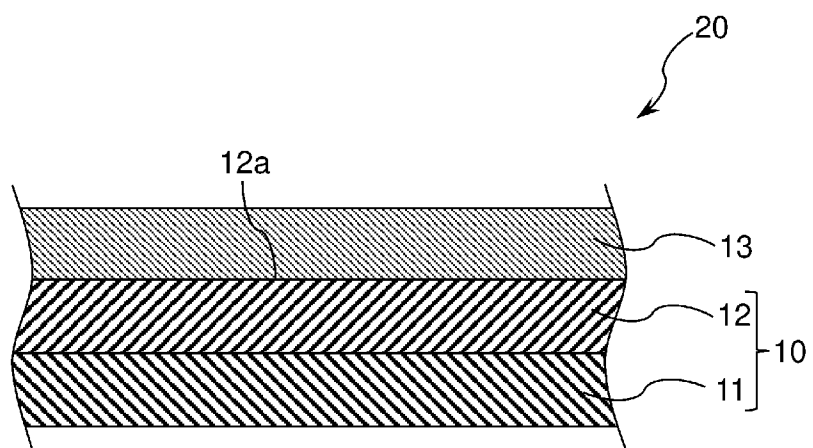
[請求項13] 前記接着層は、温度100℃以上420℃以下の範囲において融解ピークを有しない、請求項12に記載の複層ポリイミドフィルムの製造方法。

[請求項14] 前記非熱可塑性ポリイミド層の周波数10GHz、温度23℃、相対湿度50%における誘電正接が、0.0030以下である、請求項9～13のいずれか一項に記載の複層ポリイミドフィルムの製造方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/037569

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B 27/34(2006.01)i; **C08G 73/10**(2006.01)i; **C09J 179/08**(2006.01)i; **B32B 15/088**(2006.01)i; **C09J 7/25**(2018.01)i; **C09J 7/30**(2018.01)i; **B32B 7/025**(2019.01)i; **H05K 1/03**(2006.01)i
 FI: B32B27/34; B32B15/088; C08G73/10; H05K1/03 610N; B32B7/025; C09J7/25; C09J179/08 Z; C09J7/30

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B32B27/34; C08G73/10; C09J179/08; B32B15/088; C09J7/25; C09J7/30; B32B7/025; H05K1/03

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2021
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2021
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2021

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2018/061727 A1 (NIPPON STEEL & SUMIKIN CHEMICAL CO., LTD.) 05 April 2018 (2018-04-05) claims, paragraphs [0047], [0112], [0120], [0134], [0141], examples A-6, A-12, A-18, A-21	1-2, 5-8
Y		3-4, 9-14
Y	JP 2018-145303 A (KANEKA CORP.) 20 September 2018 (2018-09-20) paragraphs [0028]-[0031], [0035], examples	3-4, 9-14
A	JP 2019-014062 A (KANEKA CORP.) 31 January 2019 (2019-01-31) entire text, all drawings	1-14

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
 “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 “&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

01 December 2021

Date of mailing of the international search report

14 December 2021

Name and mailing address of the ISA/JP

**Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan**

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/037569

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2018/061727	A1	05 April 2018	CN	109789689	A	
				KR	10-2019-0055809	A	
				TW	201825295	A	
JP	2018-145303	A	20 September 2018	(Family: none)			
JP	2019-014062	A	31 January 2019	(Family: none)			

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B32B 27/34(2006.01)i; C08G 73/10(2006.01)i; C09J 179/08(2006.01)i; B32B 15/088(2006.01)i; C09J 7/25(2018.01)i; C09J 7/30(2018.01)i; B32B 7/025(2019.01)i; H05K 1/03(2006.01)i FI: B32B27/34; B32B15/088; C08G73/10; H05K1/03 610N; B32B7/025; C09J7/25; C09J179/08 Z; C09J7/30		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） B32B27/34; C08G73/10; C09J179/08; B32B15/088; C09J7/25; C09J7/30; B32B7/025; H05K1/03 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2021年 日本国実用新案登録公報 1996-2021年 日本国登録実用新案公報 1994-2021年 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2018/061727 A1（新日鉄住金化学株式会社）05.04.2018（2018-04-05） 請求の範囲, [0047], [0112], [0120], [0134], [0141], 実施例A-6, A-12, A-18, A-21	1-2, 5-8
Y		3-4, 9-14
Y	JP 2018-145303 A（株式会社カネカ）20.09.2018（2018-09-20） [0028]-[0031], [0035], 実施例	3-4, 9-14
A	JP 2019-014062 A（株式会社カネカ）31.01.2019（2019-01-31） 全文, 全図	1-14
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 01.12.2021		国際調査報告の発送日 14.12.2021
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 深谷 陽子 4S 4516 電話番号 03-3581-1101 内線 3430

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/037569

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2018/061727	A1	05.04.2018	CN	109789689	A	
				KR	10-2019-0055809	A	
				TW	201825295	A	
JP	2018-145303	A	20.09.2018	(ファミリーなし)			
JP	2019-014062	A	31.01.2019	(ファミリーなし)			