

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7642368号
(P7642368)

(45)発行日 令和7年3月10日(2025.3.10)

(24)登録日 令和7年2月28日(2025.2.28)

(51)国際特許分類

F I

C 0 8 G	73/10	(2006.01)	C 0 8 G	73/10	
B 3 2 B	15/088	(2006.01)	B 3 2 B	15/088	
B 3 2 B	27/34	(2006.01)	B 3 2 B	27/34	
H 0 5 K	1/03	(2006.01)	H 0 5 K	1/03	6 1 0 N
C 0 9 J	7/35	(2018.01)	C 0 9 J	7/35	

請求項の数 17 (全37頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2020-215509(P2020-215509)
 (22)出願日 令和2年12月24日(2020.12.24)
 (65)公開番号 特開2022-101116(P2022-101116
 A)
 (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 恵子
 (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 須藤 芳樹

最終頁に続く

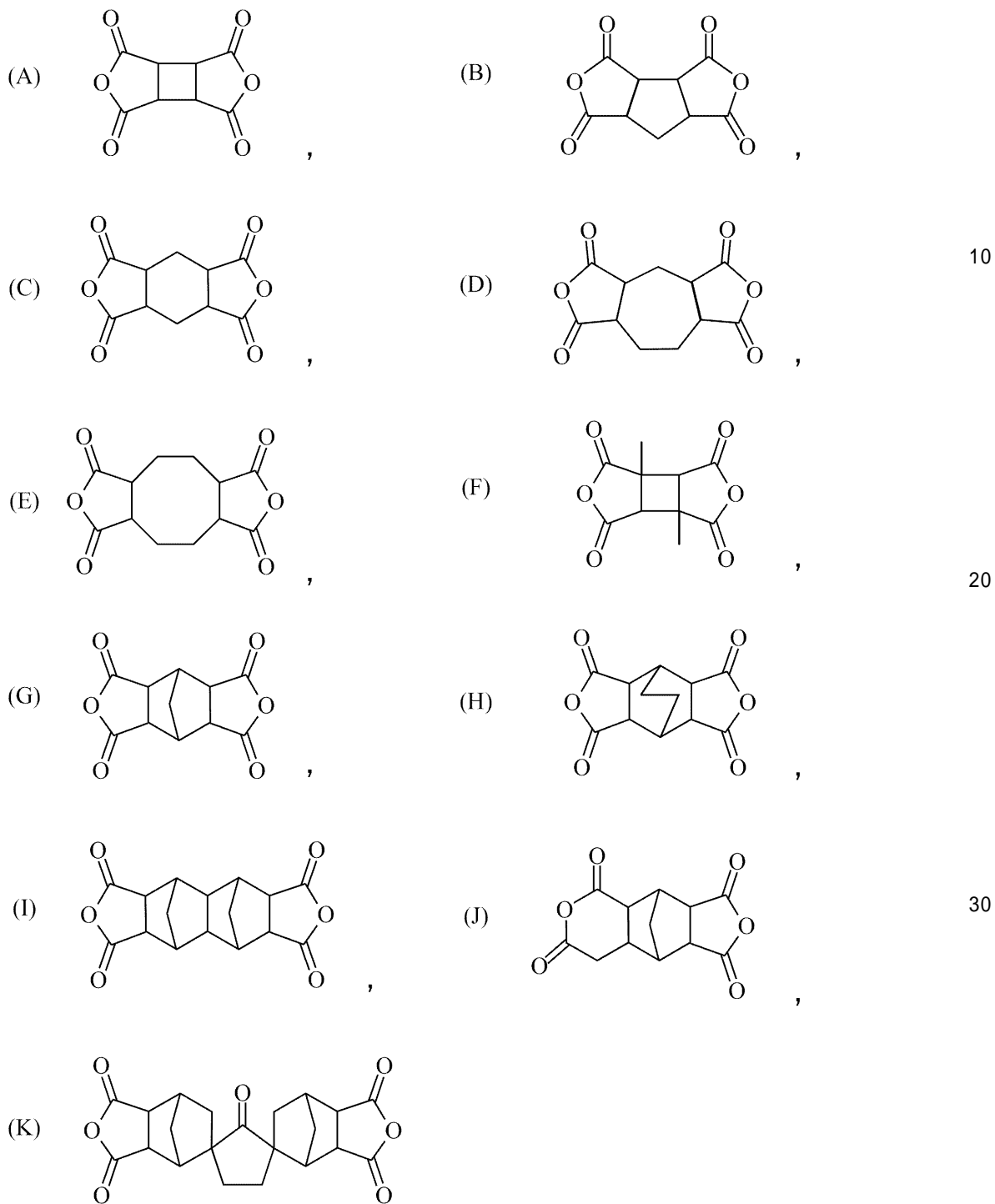
(54)【発明の名称】 ポリイミド、接着剤フィルム、積層体、カバーレイフィルム、樹脂付き銅箔、金属張積層板、回路基板及び多層回路基板

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

テトラカルボン酸二無水物成分から誘導されるテトラカルボン酸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ポリイミドであって、
 全テトラカルボン酸残基に対し、下記の(A)~(K)；

【化 1】



10

20

30

40

から選ばれる 1 種以上の脂環式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を合計で 1 モル% 以上含有するとともに、ベンゾフェノ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を 5 モル% 以上 99 モル% 以下の範囲内で含有し、全ジアミン残基に対し、脂肪族ジアミン残基を 40 モル% 以上含有することを特徴とするポリイミド。

【請求項 2】

前記ジアミン残基が、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ジアミンを主成分とするダイマージアミン組成物に由来するジアミン残基であることを特徴とする請求項 1 に記載のポリイミド。

50

【請求項 3】

請求項 1 又は 2 に記載のポリイミドを含有することを特徴とする接着剤フィルム。

【請求項 4】

23、50%RHの恒温恒湿条件のもと24時間調湿後に、スプリットポスト誘電体共振器(SPDR)により測定される周波数5GHzにおける誘電正接($\tan \delta_1$)と、周波数10GHzにおける誘電正接($\tan \delta_2$)との差分 $\tan \delta_1 - \tan \delta_2$ の絶対値が、0.00024未満である請求項 3 に記載の接着剤フィルム。

【請求項 5】

23、50%RHの恒温恒湿条件のもと24時間調湿後に、スプリットポスト誘電体共振器(SPDR)により測定される周波数10GHzにおける誘電正接($\tan \delta_2$)が0.0032以下であるとともに、 $\tan \delta_2$ を $\tan \delta_1$ で除した値であって誘電正接の周波数依存性の指標となるR値が、0.89を超え1.00以下の範囲内である請求項 3 に記載の接着剤フィルム。

10

【請求項 6】

基材と、前記基材の少なくとも一方の面に積層された接着剤層と、を有する積層体であって、

前記接着剤層が、請求項 3 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の接着剤フィルムからなることを特徴とする積層体。

【請求項 7】

カバーレイ用フィルム材層と、該カバーレイ用フィルム材層に積層された接着剤層とを有するカバーレイフィルムであって、

20

前記接着剤層が、請求項 3 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の接着剤フィルムからなることを特徴とするカバーレイフィルム。

【請求項 8】

接着剤層と銅箔とを積層した樹脂付き銅箔であって、

前記接着剤層が、請求項 3 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の接着剤フィルムからなることを特徴とする樹脂付き銅箔。

【請求項 9】

絶縁樹脂層と、前記絶縁樹脂層の少なくとも一方の面に積層された金属層と、を有する金属張積層板であって、

30

前記絶縁樹脂層の少なくとも 1 層が、請求項 3 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の接着剤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 10】

絶縁樹脂層と、前記絶縁樹脂層の少なくとも片側の面に積層された接着剤層と、前記接着剤層を介して前記絶縁樹脂層に積層された金属層と、を有する金属張積層板であって、

前記接着剤層が、請求項 3 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の接着剤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 11】

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

40

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

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

前記接着剤層が、請求項 3 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の接着剤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 12】

絶縁樹脂層と、前記絶縁樹脂層の一方の面に積層された金属層と、を有する片面金属張積層板と、前記絶縁樹脂層のもう一方の面に積層された接着剤層と、を備え、前記接着剤

50

層が請求項 3 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の接着剤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 1 3】

請求項 1 0 に記載の金属張積層板の前記金属層を配線加工してなる回路基板。

【請求項 1 4】

第 1 の基材と、前記第 1 の基材の少なくとも一方の面に積層された配線層と、前記第 1 の基材の前記配線層側の面において前記配線層を覆うように積層された接着剤層と、を備えた回路基板であって、

前記接着剤層が、請求項 3 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の接着剤フィルムからなることを特徴とする回路基板。

10

【請求項 1 5】

第 1 の基材と、前記第 1 の基材の少なくとも一方の面に積層された配線層と、前記第 1 の基材の前記配線層側の面において前記配線層を覆うように積層された接着剤層と、前記接着剤層の前記第 1 の基材とは反対側の面に積層された第 2 の基材と、を備えた回路基板であって、

前記接着剤層が、請求項 3 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の接着剤フィルムからなることを特徴とする回路基板。

【請求項 1 6】

第 1 の基材と、前記第 1 の基材の少なくとも一方の面に積層された接着剤層と、前記接着剤層の前記第 1 の基材とは反対側の面に積層された第 2 の基材と、前記第 1 の基材及び前記第 2 の基材の前記接着剤層とは反対側の面にそれぞれ積層された配線層と、を備えた回路基板であって、

20

前記接着剤層が、請求項 3 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の接着剤フィルムからなることを特徴とする回路基板。

【請求項 1 7】

積層された複数の絶縁樹脂層を含む積層体と、該積層体の内部に埋め込まれた少なくとも 1 層以上の配線層と、を備えた多層回路基板であって、

前記複数の絶縁樹脂層のうちの少なくとも一層以上が、接着性を有するとともに前記配線層を被覆する接着剤層により形成されており、

前記接着剤層が、請求項 3 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の接着剤フィルムからなることを特徴とする多層回路基板。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子部品の材料として有用なポリイミド、それを用いる接着剤フィルム、積層体、カバーレイフィルム、樹脂付き銅箔、金属張積層板、回路基板及び多層回路基板に関する。

【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、コネクタ等の部品にその用途が拡大しつつある。

40

【0003】

FPC の一態様として、耐熱性、屈曲性に優れるポリイミドフィルム上に回路パターンを形成し、その表面に接着剤層を有するカバーレイフィルムが貼り合された構造のものが挙げられる。このような構造のカバーレイフィルムの接着剤層の材質として、ポリイミドが用いられている。例えば、ダイマー酸から誘導される脂肪族ジアミン化合物を原料とす

50

るポリイミドと、少なくとも2つの第1級アミノ基を官能基として有するアミノ化合物と、を反応させて得られる架橋ポリイミドを、カバーレイフィルムの接着剤層に適用することが提案されている（例えば、特許文献1）。また、FPC等の回路基板の材料となる金属張積層板であって、配線加工される金属層と絶縁樹脂層とを接着剤層を介して接着させた3層金属張積層板において、接着剤層に、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ジアミンから誘導される脂肪族ジアミン残基を所定量以上含有するポリイミドを適用することが提案されている（例えば、特許文献2）。

【0004】

ところで、ポリイミドの原料であるテトラカルボン酸二無水物として脂環式化合物を用いることによって、ポリイミドの物性をコントロールする試みが提案されている（例えば、特許文献3～5）。特許文献3では、熱安定性と低い誘電率を示すとともに光透過性に優れたポリイミドの原料として、シクロブタンテトラカルボン酸二無水物（CBDA）、シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物（CPDA）、シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物（CHDA）、ビスシクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物（H-BPDA）などの脂環式酸無水物を使用することが開示されている。特許文献4では、線熱膨張係数が低く、耐熱性、耐溶剤性、機械特性に優れたポリイミドの原料として、ノルボルナン-2-スピロ-シクロペンタノン-スピロ-2'-ノルボルナン-5,5',6,6'-テトラカルボン酸二無水物（CpODA）を使用することが開示されている。また、特許文献5では、原料としてCpODAを用いることによって、ポリイミドの線膨張係数及び誘電正接を低減できることが開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【文献】特開2013-1730号公報

【文献】特開2018-140544号公報

【文献】特開2019-194336号公報

【文献】特許第6516048号公報

【文献】特開2019-59959公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

特許文献1、2のように脂肪族ジアミンを原料とするポリイミドを使用した接着剤層は、優れた接着性ととともに、低い比誘電率、誘電正接を示すものである。しかし、誘電正接に周波数依存性があることから、伝送信号の高周波化への対応を図るために改善が求められていた。

【0007】

従って、本発明の目的は、脂肪族ジアミンを原料とするポリイミドを使用した接着剤層について、優れた誘電正接を維持しながら、周波数依存性を改善し、高周波信号の伝送損失をより効果的に低減することである。

【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、脂肪族ジアミンを原料として使用するポリイミド中に、特定の脂環式テトラカルボン酸二無水物から誘導される残基を導入することによって、誘電正接の周波数依存性を改善できることを見出し、本発明を完成した。

【0009】

本発明のポリイミドは、テトラカルボン酸二無水物成分から誘導されるテトラカルボン酸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ポリイミドである。本発明のポリイミドは、全テトラカルボン酸残基に対し、下記の(A)～(K)から選ばれる1種以上の脂環式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を合計

10

20

30

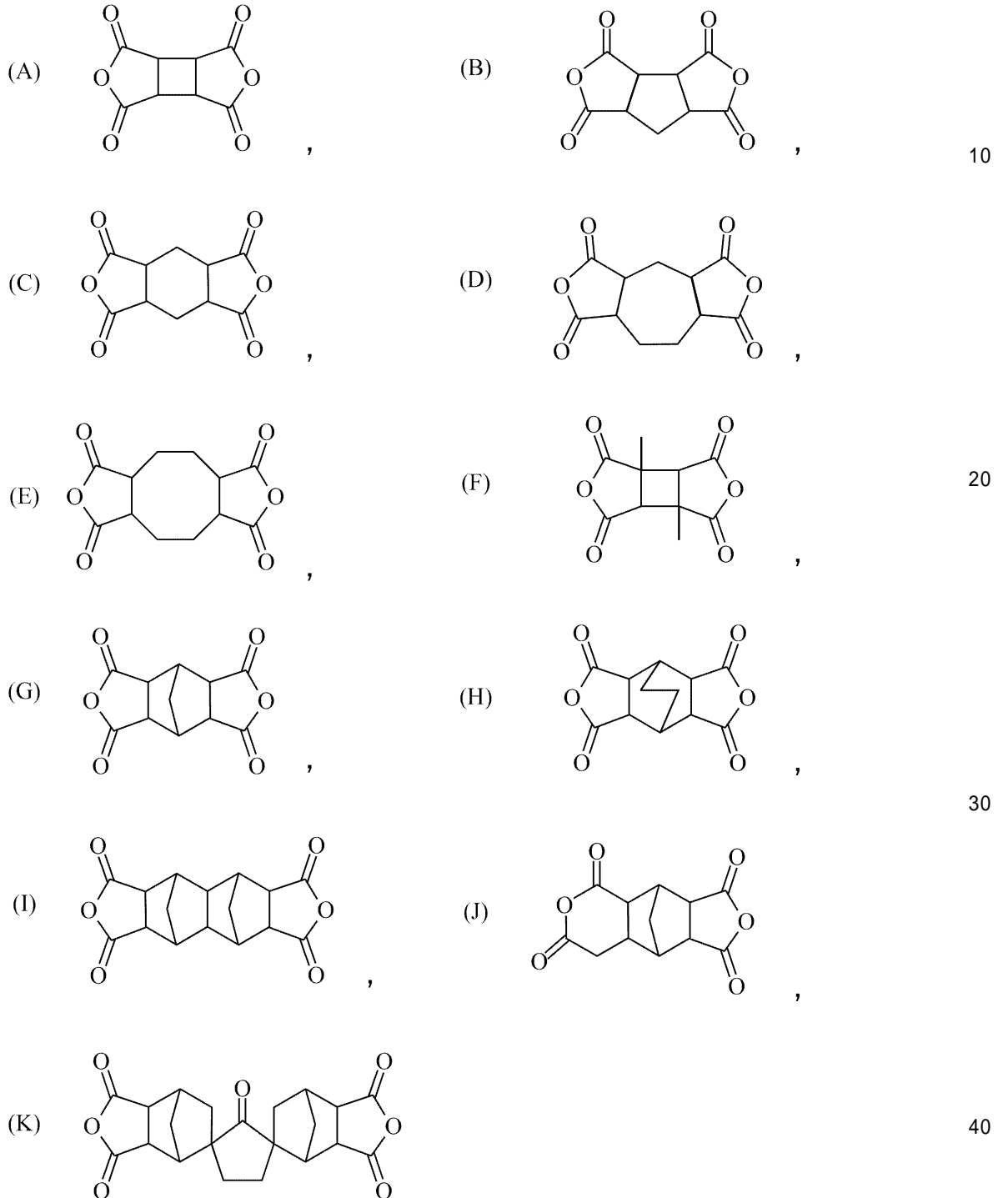
40

50

で1モル%以上100モル%以下の範囲内で含有し、全ジアミン残基に対し、脂肪族ジアミン残基を40モル%以上含有する。

【0010】

【化1】



【0011】

本発明のポリイミドは、前記ジアミン残基が、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ジアミンを主成分とするダイマージアミン組成物に由来するジアミン残基であってもよい。

【0012】

本発明のポリイミドは、全テトラカルボン酸残基に対し、ベンゾフェノンテトラカルボ

ン酸二無水物から誘導されるテトラカルボン酸残基を5モル%以上99モル%以下の範囲内で含有するものであってもよい。

【0013】

本発明の接着剤フィルムは、上記ポリイミドを含有する。本発明の接着剤フィルムは、23、50%RHの恒温恒湿条件のもと24時間調湿後に、スプリットポスト誘電体共振器(SPDR)により測定される周波数5GHzにおける誘電正接($\tan \delta_1$)と、周波数10GHzにおける誘電正接($\tan \delta_2$)との差分 $\tan \delta_1 - \tan \delta_2$ の絶対値が、0.00024未満であってよい。

また、前記 $\tan \delta_2$ が0.0032以下であるとともに、 $\tan \delta_2$ を $\tan \delta_1$ で除した値であって誘電正接の周波数依存性の指標となるR値が、0.89を超え1.00以下であってよい。

10

【0014】

本発明の積層体は、基材と、前記基材の少なくとも一方の面に積層された接着剤層と、を有する積層体であって、前記接着剤層が、上記接着剤フィルムからなることを特徴とする。

【0015】

本発明のカバーレイフィルムは、カバーレイ用フィルム材層と、該カバーレイ用フィルム材層に積層された接着剤層とを有するカバーレイフィルムであって、前記接着剤層が、上記接着剤フィルムからなることを特徴とする。

【0016】

本発明の樹脂付き銅箔は、接着剤層と銅箔とを積層した樹脂付き銅箔であって、前記接着剤層が、上記接着剤フィルムからなることを特徴とする。

20

【0017】

本発明の金属張積層板は、絶縁樹脂層と、前記絶縁樹脂層の少なくとも一方の面に積層された金属層と、を有する金属張積層板であって、前記絶縁樹脂層の少なくとも1層が、上記接着剤フィルムからなることを特徴とする。

【0018】

本発明の金属張積層板は、絶縁樹脂層と、前記絶縁樹脂層の少なくとも片側の面に積層された接着剤層と、前記接着剤層を介して前記絶縁樹脂層に積層された金属層と、を有する金属張積層板であって、前記接着剤層が、上記接着剤フィルムからなることを特徴とする。

30

【0019】

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

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

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

前記接着剤層が、上記接着剤フィルムからなることを特徴とする。

40

【0020】

本発明の金属張積層板は、絶縁樹脂層と、前記絶縁樹脂層の一方の面に積層された金属層と、を有する片面金属張積層板と、前記絶縁樹脂層のもう一方の面に積層された接着剤層と、を備え、前記接着剤層が上記接着剤フィルムからなることを特徴とする。

【0021】

本発明の回路基板は、上記金属張積層板の前記金属層を配線加工してなるものである。

【0022】

本発明の回路基板は、第1の基材と、前記第1の基材の少なくとも一方の面に積層された配線層と、前記第1の基材の前記配線層側の面において前記配線層を覆うように積層された接着剤層と、を備えた回路基板であって、前記接着剤層が、上記接着剤フィルムから

50

なることを特徴とする。

【 0 0 2 3 】

本発明の回路基板は、第 1 の基材と、前記第 1 の基材の少なくとも一方の面に積層された配線層と、前記第 1 の基材の前記配線層側の面において前記配線層を覆うように積層された接着剤層と、前記接着剤層の前記第 1 の基材とは反対側の面に積層された第 2 の基材と、を備えた回路基板であって、前記接着剤層が、上記接着剤フィルムからなることを特徴とする。

【 0 0 2 4 】

本発明の回路基板は、第 1 の基材と、前記第 1 の基材の少なくとも一方の面に積層された接着剤層と、前記接着剤層の前記第 1 の基材とは反対側の面に積層された第 2 の基材と、前記第 1 の基材及び前記第 2 の基材の前記接着剤層とは反対側の面にそれぞれ積層された配線層と、を備えた回路基板であって、前記接着剤層が、上記接着剤フィルムからなることを特徴とする。

10

【 0 0 2 5 】

本発明の多層回路基板は、積層された複数の絶縁樹脂層を含む積層体と、該積層体の内部に埋め込まれた少なくとも 1 層以上の配線層と、を備えた多層回路基板であって、

前記複数の絶縁樹脂層のうちの少なくとも一層以上が、接着性を有するとともに前記配線層を被覆する接着剤層により形成されており、前記接着剤層が、上記接着剤フィルムからなることを特徴とする。

【 発明の効果 】

20

【 0 0 2 6 】

本発明のポリイミドは、ポリイミドの原料として、脂肪族ジアミンとともに特定の脂環式テトラカルボン酸二無水物を組み合わせて使用することによって、低い誘電正接を維持しながら、その周波数依存性が改善されたポリイミドフィルムを形成できる。従って、本発明のポリイミドフィルムは、周波数が GHz 帯域（例えば 1 ~ 20 GHz）の高周波信号を伝送する回路基板等へ適用した場合に、高周波信号伝送における伝送損失を効果的に低減することが可能となる。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 2 7 】

【 図 1 】 本発明の実施の形態に係る積層体の断面の構成を示す模式図である。

30

【 図 2 】 本発明の実施の形態に係る金属張積層板の断面の構成を示す模式図である。

【 図 3 】 本発明の別の実施の形態に係る金属張積層板の断面の構成を示す模式図である。

【 図 4 】 本発明のさらに別の実施の形態に係る金属張積層板の断面の構成を示す模式図である。

【 図 5 】 本発明の実施の形態に係る回路基板の断面の構成を示す模式図である。

【 図 6 】 本発明の別の実施の形態に係る回路基板の断面の構成を示す模式図である。

【 図 7 】 本発明のさらに別の実施の形態に係る回路基板の断面の構成を示す模式図である。

【 図 8 】 本発明の実施の形態に係る多層回路基板の断面の構成を示す模式図である。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 2 8 】

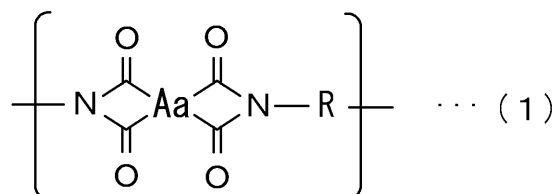
40

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。本発明の一実施の形態に係るポリイミドは、接着性を有するポリイミドである。以下、本実施の形態のポリイミドを「接着性ポリイミド」と記すことがある。接着性ポリイミドは、テトラカルボン酸二無水物成分から誘導されるテトラカルボン酸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。すなわち、接着性ポリイミドは、下記の一般式（ 1 ）で表される構成単位を含有することが好ましい。

【 0 0 2 9 】

50

【化 2】



【0030】

10

式中、基 A a はテトラカルボン酸二無水物から誘導される 4 価のテトラカルボン酸残基を意味し、基 R はジアミン化合物から誘導される 2 価のジアミン残基を意味する。原料であるテトラカルボン酸二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。

なお、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。

以下、接着性ポリイミドを構成するテトラカルボン酸残基及びジアミン残基について、その原料とともに説明する。

20

【0031】

(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二無水物を特に制限なく使用できるが、下記の (A) ~ (K) から選ばれる 1 種以上の脂環式テトラカルボン酸二無水物を用いることが重要である。したがって、接着性ポリイミドは、一般式 (1) 中の基 A a として、下記の (A) ~ (K) から選ばれる 1 種以上の脂環式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を、全テトラカルボン酸残基に対し合計で 1 モル% 以上 100 モル% 以下の範囲内で含有する。

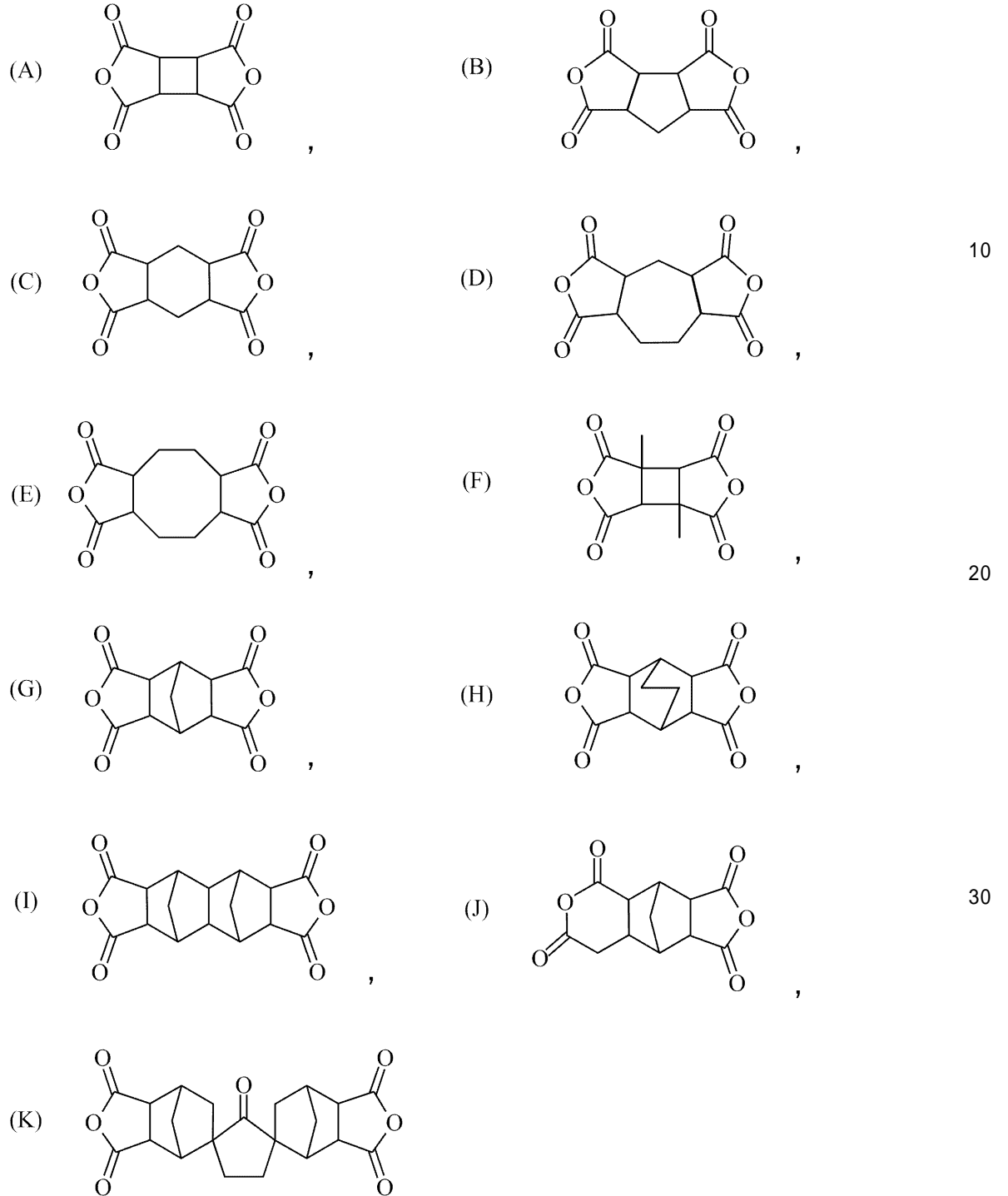
【0032】

30

40

50

【化3】



【0033】

(A)で表される化合物は、1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物(CBDA)、(B)で表される化合物は、1,2,3,4-シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物(CPDA)、(C)で表される化合物は、1,2,4,5-シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物(CHDA)、(D)で表される化合物は、1,2,4,5-シクロヘプタンテトラカルボン酸二無水物、(E)で表される化合物は、1,2,5,6-シクロオクタンテトラカルボン酸二無水物、(F)で表される化合物は、1,3-ジメチル-1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物(DM-CBDA)、(G)で表される化合物は、ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-2endo,3end

o, 5 ex o, 6 ex o - テトラカルボン酸 - 2 : 3 ; 5 : 6 - 二無水物 (B H D A)、
 (H) で表される化合物は、ビシクロ [2 . 2 . 2] オクタン 2 , 3 , 5 , 6 - テトラカル
 ボン酸 - 二無水物 (B O D A)、(I) で表される化合物は、デカヒドロ - 1 , 4 : 5 ,
 8 - ジメタノナフタレン - 2 , 3 , 6 , 7 - テトラカルボン酸二無水物 (D N D A)、(J)
 で表される化合物は、3 , 5 , 6 - トリカルボキシ - 2 - カルボキシメチルノルボル
 ナン - 2 : 3 , 5 : 6 - 二無水物 (N D A)、(K) で表される化合物は、ノルボルナン
 - 2 - スピロ - シクロペンタノン - スピロ - 2 - ノルボルナン - 5 , 5 ' , 6
 , 6 ' - テトラカルボン酸二無水物 (C p O D A) である。

【 0 0 3 4 】

(A) ~ (J) で表される脂環式テトラカルボン酸二無水物は、左右一対のカルボン酸
 無水物基が、炭素数 4 ~ 1 2 のシクロアルカン骨格 (ノルボルナン環のような 2 環以上か
 らなる構造を含み、置換基を有していてもよい) によって接続された分子構造において共
 通性を有している。

10

また、(K) で表される脂環式テトラカルボン酸二無水物は、左右一対のカルボン酸無
 水物基が、それぞれノルボルナン環を介して、該ノルボルナン環と炭素原子を一つずつ共
 有するシクロペンタノン骨格によって接続された分子構造を有している。

このような分子構造の特徴によって、(A) ~ (K) の脂環式テトラカルボン酸二無水
 物は、ポリイミド中に取り込まれた残基の状態では運動性が低く、誘電正接の上昇を抑制す
 るとともに、誘電正接の周波数依存性を低減する作用を有すると考えられる。これらの脂
 環式テトラカルボン酸二無水物の中でも、(A)、(B)、(K) で表される化合物は誘
 電正接の周波数依存性を低減する効果が大きく、原料として特に好ましい。なお、(A)
 ~ (K) の脂環式テトラカルボン酸二無水物は、二種以上を組み合わせることもでき
 る。

20

一方、脂環式テトラカルボン酸二無水物に含まれる化合物であっても、誘電正接の低減
 に不向きな化合物もある。例えばドデカヒドロ - 5 , 5 ' - ビ - 2 - ベンゾフラン - 1 , 1
 ' , 3 , 3 ' - テトラオン (H - B P D A ; 別名 1 , 1 ' - ビシクロヘキサン - 3 , 3 ' , 4 ,
 4 ' - テトラカルボン酸 3 , 4 : 3 ' , 4 ' - 二無水物) は、左右一対のカルボン酸無水物基
 が、それぞれシクロヘキサン環を介して単結合で接続された分子構造を有することから、
 ポリイミド中に取り込まれた残基の状態では運動性が高く、誘電正接の上昇を引き起こすも
 のと考えられる。

30

【 0 0 3 5 】

(A) ~ (K) から選ばれる 1 種以上の脂環式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は、全テトラカルボン酸残基に対して合計 1 モル % 以上の含有量
 で、ポリイミドの誘電正接の周波数依存性を低減する効果が発現するため、含有量の上
 限には制限がない。ただし、ポリイミドの溶剤可溶性を高め、ゲル化を防ぐことを重視す
 る場合は、全テトラカルボン酸残基に対して、(A) ~ (K) から選ばれる 1 種以上の脂環
 式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の含有量を合計で 6 0
 モル % 以下にすることが好ましい。

したがって、接着性ポリイミドは、全テトラカルボン酸残基に対し、(A) ~ (K) か
 ら選ばれる 1 種以上の脂環式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
 残基を、合計で 1 モル % 以上 1 0 0 モル % 以下の範囲内、好ましくは 1 モル % 以上 6 0 モ
 ル % 以下の範囲内で含有することがよい。

40

【 0 0 3 6 】

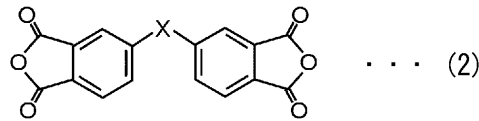
また、接着性ポリイミドは、一般式 (1) 中の基 A a として、上記脂環式テトラカルボ
 ン酸二無水物から誘導されるテトラカルボン酸残基以外のテトラカルボン酸残基を含むこ
 とができる。例えば、接着性ポリイミドは、全テトラカルボン酸残基に対して、下記の一般
 式 (2) で表されるテトラカルボン酸二無水物から誘導されるテトラカルボン酸残基を、
 合計で 5 モル % 以上 9 9 モル % 以下の範囲内で含有することが好ましい。一般式 (2)
 で表されるテトラカルボン酸二無水物から誘導されるテトラカルボン酸残基を全テトラカ
 ルボン酸残基に対して合計で 5 モル % 以上含有させることによって、ポリイミドの柔軟性

50

と耐熱性の両立が図りやすく好ましい。一般式(2)で表される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の合計が5モル%未満では、ポリイミドの溶剤溶解性が低下する傾向になる。

【0037】

【化4】



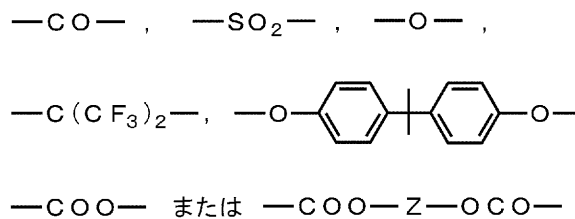
10

【0038】

一般式(2)中、Xは、単結合、または、下式から選ばれる2価の基を示す。

【0039】

【化5】



20

【0040】

上記式において、Zは $-\text{C}_6\text{H}_4-$ 、 $-(\text{CH}_2)_n-$ 又は $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{—O—C(=O)—CH}_3)-\text{CH}_2-$ を示すが、nは1~20の整数を示す。

【0041】

一般式(2)で表されるテトラカルボン酸二無水物としては、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)を使用する場合は、ポリイミドの接着性を向上させることができる。また、BTDAを用いることによって、BTDAの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結合を形成できる場合があり、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4価のテトラカルボン酸残基(BTDA残基)を、好ましくは5モル%以上99モル%以下の範囲内、より好ましくは10モル%以上99モル%以下の範囲内、最も好ましくは50モル%以上99モル%以下の範囲内で含有することがよい。

30

40

【0042】

接着性ポリイミドは、発明の効果を損なわない範囲で、上記テトラカルボン酸二無水物以外の酸二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

50

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。

10

【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、脂肪族ジアミンを40モル%以上含有する原料を用いる。換言すれば、接着性ポリイミドは、一般式(1)中の基Rとして、脂肪族ジアミンに由来するジアミン残基を全ジアミン残基に対し40モル%以上含有する。全ジアミン残基に対し、脂肪族ジアミンに由来するジアミン残基の含有量を40モル%以上、好ましくは60モル%以上、より好ましくは60~99モル%の範囲内、さらに好ましくは70~90モル%の範囲内とすることによって、ポリイミドの溶解性を向上させ得るとともに、比誘電率及び誘電正接を低下させることができる。それに対し、脂肪族ジアミンに由来するジアミン残基の含有量が40モル%未満では、相対的にポリイミド中に含まれる極性基が増加することによって比誘電率及び誘電正接が上昇しやすくなる。また、脂肪族ジアミンに由来するジアミン残基を上記の量で含有することによって、ポリイミドのガラス転移温度の低温化(低T_g化)による熱圧着特性の改善及び低弾性率化による内部応力の緩和が可能になる。一方、全ジアミン残基に対し、脂肪族ジアミンに由来するジアミン残基の含有量が99モル%を超える場合、ポリイミドの分子鎖の運動性が過度に高まり、誘電正接が上昇することがある。

20

30

【0044】

また、接着性ポリイミドの原料モノマーとして、脂肪族ジアミンと、(A)~(K)から選ばれる1種以上の脂環式テトラカルボン酸二無水物とを組み合わせることで、ポリイミド全体として脂肪族的性質が強まり、極性基の減少によって低極性になるため、吸水性や吸湿性が低くなり、周波数変化に対する誘電正接の安定化に寄与している可能性が推察される。

【0045】

脂肪族ジアミンとしては、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ジアミンを主成分とするダイマージアミン組成物を用いることが好ましい。

40

【0046】

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。

【0047】

(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(-CH₂-NH₂)又はアミノ基(-NH₂)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

50

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。

10

【0048】

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酸型ジアミンの特徴は、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、ポリイミドを非対称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。

20

【0049】

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広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。

【0050】

（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；

30

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。

【0051】

（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。

40

【0052】

（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。

【0053】

50

(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。

【0054】

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。

10

【0055】

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。

【0056】

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二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。

20

【0057】

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。

30

【0058】

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、テトラカルボン酸二無水物成分及びジアミン成分のモル比(テトラカルボン酸二無水物成分/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。

【0059】

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、テトラカルボン酸二無水物成分及びジアミン成分のモル比(テトラカルボン酸二無水物成分/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。

40

【0060】

ダイマージアミン組成物は、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)で成分を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。ダイマージアミン組成物の市販品としては、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。

【0061】

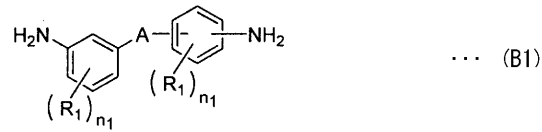
接着性ポリイミドは、一般式(1)中の基Rとして、上記以外のジアミン成分から誘導

50

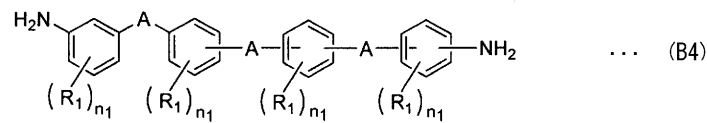
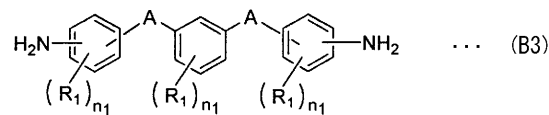
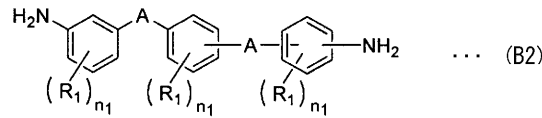
されるジアミン残基を含んでいてもよい。そのようなジアミン残基としては、例えば、一般式 (B1) ~ (B7) で表されるジアミン化合物から誘導されるジアミン残基が好ましい。

【0062】

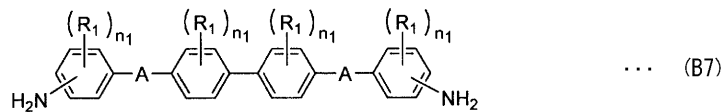
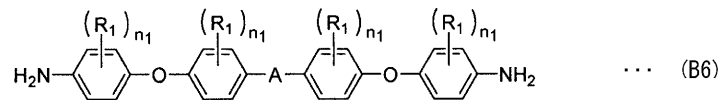
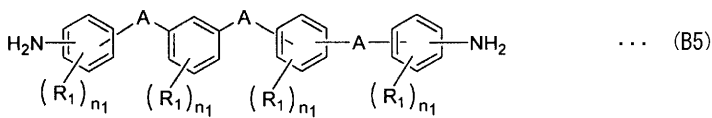
【化6】



10



20



30

【0063】

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-、-SO₂-、-COO-、-CH₂-、-C(CH₃)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 -NR₂R₃ (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。

40

【0064】

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

50

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。

【0065】

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。

10

【0066】

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。

【0067】

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。

20

【0068】

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。

30

【0069】

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(TPER)、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。

【0070】

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。

40

【0071】

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。

50

【0072】

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。

【0073】

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。

10

【0074】

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(CH₃)₂-、-O-、-SO₂-、-CO-が好ましい。

【0075】

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。

20

【0076】

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。

【0077】

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。

30

【0078】

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40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。

40

【0079】

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。

【0080】

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、ポリイ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時間攪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イミド酸が得られる。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

50

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サン、ジオキササン、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。

10

【0081】

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、500 mPa・s ~ 10000 mPa・s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业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。

【0082】

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。

20

【0083】

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。

【0084】

以上のようにして得られる接着性ポリイミドは、脂肪族ジアミンに由来する残基を一定量以上含むことによって、例えば、N - メチル - 2 - ピロリドン (NMP) などの有機溶剤に可溶性溶剤可溶性ポリイミドであり、金属箔などの基材に塗布する使用態様に適している。

30

【0085】

接着性ポリイミドは、熱可塑性のポリイミドであることが好ましい。接着性ポリイミドが熱可塑性であることによって、高い接着性と熱圧着加工性が付与され、接着剤層としての適用が可能となる。ここで、「熱可塑性ポリイミド」とは、一般に加熱によって軟化し、冷却によって固化し、これを繰り返すことができ、ガラス転移温度が明確に確認できるポリイミドを指すが、本発明では、150 未満の温度域でガラス転移温度が明確に確認できるポリイミドを意味する。また、熱可塑性ポリイミドは、低温での熱圧着性の観点から、100 未満の温度域でガラス転移温度が明確に確認できるポリイミドが好ましく、動的粘弾性測定装置 (DMA) を用いて測定された30 における貯蔵弾性率が 1.0×10^8 Pa 以上であり、かつ、ガラス転移温度 + 30 における貯蔵弾性率が 1.0×10^7 Pa 未満を示すものがより好ましい。これに対して、「非熱可塑性ポリイミド」とは、加熱しても軟化、接着性を示さないポリイミドを指すが、本発明では、動的粘弾性測定装置 (DMA) を用いて測定された30 における貯蔵弾性率が 1.0×10^9 Pa 以上であり、かつ、300 における貯蔵弾性率が 1.0×10^8 Pa 以上を示すものを意味する。

40

【0086】

接着性ポリイミドは、重量平均分子量が5,000 ~ 200,000の範囲内であるこ

50

とが好ましい。接着性ポリイミドの重量平均分子量が5,000未満の場合、フィルム化したときに脆弱化しやすくなる。一方、重量平均分子量が200,000を超える場合、ワニスにしたときに高粘度となり、コーティング時に厚みムラが生じやすくなる。

また、接着性ポリイミドの重量平均分子量の好ましい範囲は10,000～60,000の範囲内であり、より好ましくは20,000～55,000の範囲内である。重量平均分子量が10,000未満の場合、ポリイミド分子鎖において高極性の末端が増加するために比誘電率及び誘電正接が上昇しやすくなることがある。重量平均分子量が60,000を超える場合、分子鎖長が長くなり秩序構造を取り難くなるために、比誘電率及び誘電正接が上昇しやすくなることがある。

【0087】

接着性ポリイミドのイミド基濃度は、好ましくは22重量%以下、より好ましくは20重量%以下がよい。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22重量%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し、Tg及び弾性率が上昇する。

【0088】

接着性ポリイミドは、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することができる。

【0089】

接着性ポリイミドは、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、有機フィラー、無機フィラー、カップリング剤、溶剤、難燃剤などを適宜配合することによって、接着剤組成物とすることができる。

【0090】

(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、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)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。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。また、ケトン基を有する接着性ポリイミドに架橋剤を配合した接着剤組成物は接着性ポリイミドの別の応用例であり、好ましい形態となる。架橋構造の形成によって、接着性ポリイミドの耐熱性を向上させることができる。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二無水物としては、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。

【0091】

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99モル%以下の範囲内、より好ましくは60モル%以上99モル%以下の範囲内で含有する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。

【0092】

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

10

20

30

40

50

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。

10

【0093】

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。

【0094】

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。

20

【0095】

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。

30

40

【0096】

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級アミノ基が反応してイミン結合(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

50

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 1635 cm^{-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。

【0097】

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關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溶液(接着剤組成物)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。

【0098】

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。

【0099】

[接着剤組成物]

接着性ポリイミドは、溶剤可溶性であるため、溶剤を含む接着剤組成物(ポリイミド溶液)の形態で用いることができる。すなわち、接着剤組成物は、接着性ポリイミドと、この接着性ポリイミドを溶解可能な溶剤と、を含有する。また、接着剤組成物は、任意成分として、架橋形成用アミノ化合物を含有することができる。接着剤組成物は、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接着性ポリイミドを含有する。なお、樹脂成分の主成分とは、全樹脂成分に対して50重量%以上含まれる成分を意味する。

【0100】

溶剤としては、接着性ポリイミドを溶解できるものであれば特に制限はなく、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、アセトン等が挙げられる。これらの溶剤を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。

【0101】

接着剤組成物において、接着性ポリイミドと溶剤との配合比は、組成物を塗工可能な程度の粘度に維持できれば特に制限はない。接着剤組成物の粘度は、例えば、 $500\text{ mPa}\cdot\text{s} \sim 10000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ の範囲内であることが好ましい。この範囲を外れると、塗工作業の際に樹脂フィルムに厚みムラ、スジ等の不良が発生し易くなる。

【0102】

接着剤組成物は、発明の効果を損なわない範囲で、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、有機フィラー、無機フィラー、カップリング剤、溶剤、難燃剤などを適宜配合することができる。

【0103】

[ポリイミドフィルム・接着剤フィルム]

本発明の一実施の形態に係るポリイミドフィルムは、上記接着性ポリイミド又は架橋ポリイミドをフィルム状に加工したものである。ポリイミドフィルムを構成するポリイミドは、全テトラカルボン酸残基に対し、上記(A)~(K)から選ばれる1種以上の脂環式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を合計で1モル%以上100モル%以下の範囲内で含有し、かつ、全ジアミン残基に対し、脂肪族ジアミン残基を40モル%以上含有する。

【0104】

ポリイミドフィルムは、23、50%RHの恒温恒湿条件(常態)のもと24時間調湿後に、スプリットポスト誘電体共振器(SPDR)により測定される10GHzにおける誘電正接($\tan \delta$)が0.0032以下、好ましくは0.0030以下、より好ましくは0.0024以下であり、比誘電率(ϵ_r)が3.0以下、好ましくは2.6以下であることがよい。誘電正接($\tan \delta$)及び比誘電率(ϵ_r)が上記数値を超えると、回路基板に適用した際に、誘電損失の増大に繋がり、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。

10

【0105】

また、ポリイミドフィルムは、周波数依存性が小さい、という特徴的な誘電特性を示すものである。例えば、ポリイミドフィルムの周波数5GHzにおける誘電正接($\tan \delta_1$)と、周波数10GHzにおける誘電正接($\tan \delta_2$)との差分 $\tan \delta_1 - \tan \delta_2$ の絶対値が、0.00035以下であることが好ましく、0.00024未満がより好ましく、0.00012~0.00016の範囲内であることが最も好ましい。差分 $\tan \delta_1 - \tan \delta_2$ の絶対値が0.00035以下である場合、5GHzから10GHzの周波数帯において誘電正接が安定していることを意味し、高周波信号の伝送損失を一定レベル以下に抑制できるため、FPCの信頼性を高めることができる。差分 $\tan \delta_1 - \tan \delta_2$ の絶対値が0.00035を超えると、周波数による誘電正接の依存性が大きく、例えば、周波数5GHzでは効果的に伝送損失を低減できても、周波数10GHzでは伝送損失を十分に低減できないおそれがある。

20

【0106】

さらに、ポリイミドフィルムは、上記の $\tan \delta_2$ を $\tan \delta_1$ で除した値であって誘電正接の周波数依存性の指標となるR値($=\tan \delta_2 / \tan \delta_1$)が、0.89を超え1.00以下の範囲内であることが好ましく、0.90以上1.00以下の範囲内であることがより好ましい。R値が上記範囲内である場合、5GHzから10GHzの周波数帯において誘電正接が安定していることを意味し、この周波数帯で高周波信号の伝送損失を一定レベル以下に抑制できるため、FPCの信頼性を高めることができる。

30

また、R値が1.00以下である場合には、周波数が増加しても誘電正接が低下することを示しており、5GHz~10GHzの周波数帯にとどまらず、より広範囲な1GHz~20GHzの周波数帯、さらには、20GHzを超える高周波信号についても、周波数依存性が少なく、低い誘電正接を発現する可能性が示唆されることから、5G世代以後の伝送損失の低減に対して有効であると考えられる。

【0107】

ポリイミドフィルムの好ましい形態として、接着剤フィルムを挙げることができる。接着剤フィルムは、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、上記接着性ポリイミド又は架橋ポリイミドを含有するフィルムであれば特に限定されるものではない。なお、樹脂成分の主成分とは、全樹脂成分に対して50重量%以上含まれる成分を意味する。接着剤フィルムは、接着性ポリイミド又は架橋ポリイミドからなるフィルム(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。接着剤フィルムは、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、有機フィラー、無機フィラー、カップリング剤、難燃剤などを適宜配合することができる。

40

50

【0108】

本実施の形態の接着剤フィルムの製造方法については特に限定されないが、以下の[1]～[3]の方法を例示できる。

[1] 任意の基材に、接着性ポリイミドを溶液の状態（例えば、接着剤組成物の状態）で塗布して塗布膜を形成し、これを例えば80～180の温度で乾燥させてフィルム化した後、必要に応じて基材から剥離する方法。

[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、必要に応じて基材から剥離する方法。

[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がし、イミド化して接着剤フィルムとする方法。

10

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。

【0109】

次に、接着剤フィルムを適用した好ましい実施の形態である積層体、金属張積層板、回路基板及び多層回路基板について、具体例を挙げて説明する。

【0110】

[積層体]

本発明の一実施の形態に係る積層体100は、例えば図1に示すように、基材10と、この基材10の少なくとも一方の面に積層された接着剤層20と、を有し、接着剤層20が上記接着剤フィルムからなるものである。なお、積層体100は、上記以外の任意の層を含んでいてもよい。積層体100における基材10としては、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材料の基材を挙げることができる。積層体100は、基材10から剥離しない点を除き、上記接着剤フィルムの製造方法の[1]～[3]のいずれかに準じて製造できる。また、基材10と接着剤フィルムを別々に準備し、貼り合わせることによって積層体100を製造してもよい。

20

積層体100の好ましい態様として、カバーレイフィルム、樹脂付き銅箔などを挙げることができる。

30

【0111】

[カバーレイフィルム]

積層体100の一態様であるカバーレイフィルムは、図示は省略するが、基材10としてのカバーレイ用フィルム材層と、該カバーレイ用フィルム材層の片側の面に積層された接着剤層20とを有し、接着剤層20が上記接着剤フィルムからなるものである。なお、カバーレイフィルムは、上記以外の任意の層を含んでいてもよい。

【0112】

カバーレイ用フィルム材層の材質は、特に限定されないが、例えばポリイミド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂等のポリイミド系フィルムや、ポリアミド系フィルム、ポリエステル系フィルムなどを用いることができる。これらの中でも、優れた耐熱性を持つポリイミド系フィルムを用いることが好ましい。また、カバーレイ用フィルム材は、遮光性、隠蔽性、意匠性等を効果的に発現させるために、黒色顔料を含有することもでき、また誘電特性の改善効果を損なわない範囲で、表面の光沢を抑制するつや消し顔料などの任意成分を含むことができる。

40

【0113】

カバーレイ用フィルム材層の厚みは、特に限定されるものではないが、例えば5 μ m以上100 μ m以下の範囲内が好ましい。

また、接着剤層20の厚さは、特に限定されるものではないが、例えば10 μ m以上75 μ m以下の範囲内が好ましい。

【0114】

50

本実施の形態のカバーレイフィルムは、以下に例示する方法で製造できる。

まず、第1の方法として、カバーレイ用のフィルム材層の片面に接着剤層20となるポリイミドを溶液の状態（例えば、溶剤を含有するワニス状がよく、好ましくは接着剤組成物がよい）で塗布した後、例えば80～180の温度で乾燥させて接着剤層20を形成することにより、カバーレイ用フィルム材層と接着剤層20を有するカバーレイフィルムを形成できる。

【0115】

また、第2の方法として、任意の基材上に、接着剤層20用のポリイミドを溶液の状態（例えば、溶剤を含有するワニス状がよく、好ましくは接着剤組成物がよい）で塗布し、例えば80～180の温度で乾燥した後、剥離することにより、接着剤層20用の樹脂フィルムを形成し、この樹脂フィルムを、カバーレイ用のフィルム材層と例えば60～220の温度で熱圧着させることによってカバーレイフィルムを形成できる。

10

【0116】

[樹脂付き銅箔]

積層体100の別の態様である樹脂付き銅箔は、図示は省略するが、基材10としての銅箔の少なくとも片側に接着剤層20を積層したものであり、接着剤層20が上記接着剤フィルムからなるものである。なお、本実施の形態の樹脂付き銅箔は、上記以外の任意の層を含んでもよい。

【0117】

樹脂付き銅箔における接着剤層20の厚みは、例えば0.1～125 μm の範囲内にあることが好ましく、0.3～100 μm の範囲内がより好ましい。接着剤層20の厚みが上記下限値に満たないと、十分な接着性が担保出来なかつたりするなどの問題が生じることがある。一方、接着剤層20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。また、低誘電率化及び低誘電正接化の観点から、接着剤層20の厚みを3 μm 以上とすることが好ましい。

20

【0118】

樹脂付き銅箔における銅箔の材質は、銅又は銅合金を主成分とするものが好ましい。銅箔の厚みは、好ましくは35 μm 以下であり、より好ましくは5～25 μm 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、銅箔の厚みの下限値は5 μm とすることが好ましい。なお、銅箔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。

30

【0119】

樹脂付き銅箔は、例えば、接着剤フィルムに金属をスパッタリングしてシード層を形成した後、例えば銅メッキによって銅層を形成することによって調製してもよく、あるいは、接着剤フィルムと銅箔とを熱圧着などの方法でラミネートすることによって調製してもよい。さらに、樹脂付き銅箔は、銅箔の上に接着剤層20を形成するため、接着性ポリイミド又はその前駆体の塗布液をキャストし、乾燥して塗布膜とした後、必要な熱処理を行って調製してもよい。

【0120】

[金属張積層板]

(第1の態様)

本発明の一実施の形態に係る金属張積層板は、絶縁樹脂層と、この絶縁樹脂層の少なくとも一方の面に積層された金属層と、を備え、絶縁樹脂層の少なくとも1層が、上記接着剤フィルムからなるものである。なお、本実施の形態の金属張積層板は、上記以外の任意の層を含んでもよい。

40

【0121】

(第2の態様)

本発明の別の実施の形態に係る金属張積層板は、例えば図2に示すように、絶縁樹脂層30と、絶縁樹脂層30の少なくとも片側の面に積層された接着剤層20と、この接着剤層20を介して絶縁樹脂層30に積層された金属層Mと、を備えた、いわゆる3層金属張

50

積層板 101 であり、接着剤層 20 が、上記接着剤フィルムからなるものである。なお、3 層金属張積層板 101 は、上記以外の任意の層を含んでいてもよい。3 層金属張積層板 101 は、接着剤層 20 が、絶縁樹脂層 30 の片面又は両面に設けられていればよく、金属層 M は、接着剤層 20 を介して絶縁樹脂層 30 の片面又は両面に設けられていればよい。つまり、3 層金属張積層板 101 は、片面金属張積層板でもよいし、両面金属張積層板でもよい。3 層金属張積層板 101 の金属層 M 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 を製造することができる。

【0122】

3 層金属張積層板 101 における絶縁樹脂層 30 としては、電氣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。絶縁樹脂層 30 を構成するポリイミド層は、単層でも複数層でもよいが、非熱可塑性ポリイミド層を含むことが好ましい。

10

【0123】

3 層金属張積層板 101 における絶縁樹脂層 30 の厚みは、例えば 1 ~ 125 μm の範囲内にあることが好ましく、5 ~ 100 μm の範囲内がより好ましい。絶縁樹脂層 30 の厚みが上記下限値に満たないと、十分な電気絶縁性が担保出来ないなどの問題が生じることがある。一方、絶縁樹脂層 30 の厚みが上記上限値を超えると、金属張積層板の反りが生じやすくなるなどの不具合が生じる。

20

【0124】

3 層金属張積層板 101 における接着剤層 20 の厚みは、例えば 0.1 ~ 125 μm の範囲内にあることが好ましく、0.3 ~ 100 μm の範囲内がより好ましい。本実施の形態の 3 層金属張積層板 101 において、接着剤層 20 の厚みが上記下限値に満たないと、十分な接着性が担保出来なかつたりするなどの問題が生じることがある。一方、接着剤層 20 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。また、絶縁樹脂層 30 と接着剤層 20 との積層体である絶縁層全体の低誘電率化及び低誘電正接化の観点から、接着剤層 20 の厚みは、3 μm 以上とすることが好ましい。

【0125】

また、絶縁樹脂層 30 の厚みと接着剤層 20 との厚みの比（絶縁樹脂層 30 の厚み / 接着剤層 20 の厚み）は、例えば 0.1 ~ 3.0 の範囲内が好ましく、0.15 ~ 2.0 の範囲内がより好ましい。このような比率にすることで、3 層金属張積層板 101 の反りを抑制することができる。また、絶縁樹脂層 30 は、必要に応じて、フィラーを含有してもよい。フィラーとしては、例えば二酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化ベリリウム、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、窒化ケイ素、フッ化アルミニウム、フッ化カルシウム、有機ホスフィン酸の金属塩等が挙げられる。これらは 1 種又は 2 種以上を混合して用いることができる。

30

【0126】

（第 3 の態様）

本発明のさらに別の実施の形態に係る金属張積層板は、例えば図 3 に示すように、少なくとも 2 つの片面金属張積層板を、接着剤層 20 を介して貼合せてなる貼合せ型金属張積層板 102 である。貼合せ型金属張積層板 102 は、第 1 の片面金属張積層板 41 と、第 2 の片面金属張積層板 42 と、第 1 の片面金属張積層板 41 と第 2 の片面金属張積層板 42 との間に積層された接着剤層 20 と、を備えており、接着剤層 20 が、上記接着剤フィルムからなるものである。

40

ここで、第 1 の片面金属張積層板 41 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 31 と、を有している。第 2 の片面金属張積層板 42 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 32 と、を有している。接着剤層 20 は、第 1 の絶縁樹脂層 31 及び第 2 の絶縁樹脂層 32 に当接するように配置されている。なお、貼合せ型金属

50

張積層板 102 は、上記以外の任意の層を含んでいてもよい。

【0127】

貼合せ型金属張積層板 102 における第 1 の絶縁樹脂層 31 及び第 2 の絶縁樹脂層 32 は、第 2 の態様の 3 層金属張積層板 101 の絶縁樹脂層 30 と同様の構成であってよい。

貼合せ型金属張積層板 102 は、第 1 の片面金属張積層板 41 と第 2 の片面金属張積層板 42 をそれぞれ準備し、第 1 の絶縁樹脂層 31 と第 2 の絶縁樹脂層 32 との間に接着剤フィルムを配置して貼り合わせることによって製造できる。

【0128】

(第 4 の態様)

本発明のさらに別の実施の形態に係る金属張積層板は、例えば図 4 に示すように、絶縁樹脂層 33 と、この絶縁樹脂層 33 の一方の面に積層された金属層 M と、を有する片面金属張積層板と、絶縁樹脂層 33 のもう一方の面に積層された接着剤層 20 と、を備えた接着剤層付き片面金属張積層板 103 であり、接着剤層 20 が、上記接着剤フィルムからなるものである。なお、接着剤層付き金属張積層板 103 は、上記以外の任意の層を含んでいてもよい。

10

接着剤層付き金属張積層板 103 における絶縁樹脂層 33 は、第 2 の態様の 3 層金属張積層板 101 の絶縁樹脂層 30 と同様の構成であってよい。

接着剤層付き金属張積層板 103 は、絶縁樹脂層 33 と金属層 M とを有する片面金属張積層板を準備し、その絶縁樹脂層 33 の側に接着剤フィルムを貼り合わせるによって製造できる。

20

【0129】

上記例示の第 1 ~ 第 4 の態様のいずれかの金属張積層板において、金属層 M (第 1 の金属層 M1 及び第 2 の金属層 M2 を含む。以下同様である) 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、ペリリウム、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、後述する回路基板における配線層の材質も金属層 M と同様である。

【0130】

金属層 M 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 35 μm 以下であり、より好ましくは 5 ~ 25 μm 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 5 μm 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。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。

30

【0131】

[回路基板]

(第 1 の態様)

本発明の実施の形態に係る回路基板は、上記いずれかの実施の形態の金属張積層板の金属層を配線加工してなるものである。金属張積層板の一つ以上の金属層を、常法によってパターン状に加工して配線層 (導体回路層) を形成することによって、FPC などの回路基板を製造できる。なお、回路基板は、配線層を被覆するカバーレイフィルムを備えていてもよい。

40

【0132】

(第 2 の態様)

本発明の別の実施の形態に係る回路基板 200 は、例えば図 5 に示すように、第 1 の基材 11 と、第 1 の基材 11 の少なくとも一方の面に積層された配線層 50 と、第 1 の基材 11 の配線層 50 側の面において配線層 50 を覆うように積層された接着剤層 20 と、を備えており、接着剤層 20 が上記接着剤フィルムからなるものである。なお、回路基板 200 は、上記以外の任意の層を含んでいてもよい。

50

回路基板 200 における第 1 の基材 11 は、上記金属張積層板の絶縁樹脂層と同様の構成であってよい。回路基板 200 は、第 1 の基材 11 と、この第 1 の基材 11 の少なくとも一方の面に積層された配線層 50 とを備えた回路基板の配線層 50 側に接着剤フィルムを貼合せることによって製造できる。

【0133】

(第 3 の態様)

本発明のさらに別の実施の形態に係る回路基板 201 は、例えば図 6 に示すように、第 1 の基材 11 と、第 1 の基材 11 の少なくとも一方の面に積層された配線層 50 と、第 1 の基材 11 の配線層 50 側の面において配線層 50 を覆うように積層された接着剤層 20 と、接着剤層 20 の第 1 の基材 11 とは反対側の面に積層された第 2 の基材 12 と、を備えており、接着剤層 20 が上記接着剤フィルムからなるものである。なお、回路基板 201 は、上記以外の任意の層を含んでいてもよい。回路基板 201 における第 1 の基材 11 及び第 2 の基材 12 は、上記金属張積層板の絶縁樹脂層と同様の構成であってよい。

10

回路基板 201 は、第 1 の基材 11 と、この第 1 の基材 11 の少なくとも一方の面に積層された配線層 50 とを備えた回路基板の配線層 50 側に接着剤フィルムを介して第 2 の基材 12 を貼合せることによって製造できる。

【0134】

(第 4 の態様)

本発明のさらに別の実施の形態に係る回路基板 202 は、例えば図 7 に示すように、第 1 の基材 11 と、第 1 の基材 11 の少なくとも一方の面に積層された接着剤層 20 と、この接着剤層 20 の第 1 の基材 11 とは反対側の面に積層された第 2 の基材 12 と、第 1 の基材 11 及び第 2 の基材 12 の接着剤層 20 とは反対側の面にそれぞれ積層された配線層 50、50 と、を備えており、接着剤層 20 が上記接着剤フィルムからなるものである。なお、回路基板 202 は、上記以外の任意の層を含んでいてもよい。回路基板 202 における第 1 の基材 11 及び第 2 の基材 12 は、上記金属張積層板の絶縁樹脂層と同様の構成であってよい。

20

回路基板 202 は、第 1 の基材 11 と、この第 1 の基材 11 の少なくとも一方の面に積層された配線層 50 とを備えた第 1 の回路基板と、第 2 の基材 12 と、この第 2 の基材 12 の少なくとも一方の面に積層された配線層 50 とを備えた第 2 の回路基板を、それぞれ準備し、第 1 の回路基板の第 1 の基材 11 と、第 2 の回路基板の第 2 の基材 12 との間に接着剤フィルムを配置して貼合せることによって製造できる。

30

【0135】

[多層回路基板]

本発明の一実施の形態に係る多層回路基板は、複数の絶縁樹脂層が積層された積層体と、該積層体の内部に埋め込まれた 1 層以上の配線層と、を備え、複数の絶縁樹脂層のうちの少なくとも一層以上が、接着性を有するとともに配線層を被覆する接着剤層 20 により形成されており、該接着剤層 20 が上記接着剤フィルムからなるものである。なお、本実施の形態の多層回路基板は、上記以外の任意の層を含んでいてもよい。

例えば図 8 に示すように、本実施の形態の多層回路基板 203 は、少なくとも 2 層以上の絶縁樹脂層 34 及び少なくとも 2 層以上の配線層 50 を有するものであり、配線層 50 の少なくとも 1 層は接着剤層 20 で被覆されている。配線層 50 を被覆する接着剤層 20 は、配線層 50 の表面を部分的に被覆するものでもよいし、配線層 50 の全表面に亘って被覆するものでもよい。また、多層回路基板 203 は、任意に多層回路基板 203 の表面に露出する配線層 50 を有してもよい。また、配線層 50 に接する層間接続電極（ビア電極）を有しても良い。配線層 50 は、絶縁樹脂層 34 の片面又は両面において、所定のパターンで導体回路が形成されたものである。導体回路は、絶縁樹脂層 34 の表面においてパターン形成されたものでもよいし、ダマシン（埋め込み）式にパターン形成されたものでもよい。回路基板 203 における絶縁樹脂層 34 は、上記金属張積層板の絶縁樹脂層と同様の構成であってよい。

40

【0136】

50

上記各実施の形態の回路基板及び多層回路基板は、接着性ポリイミドを含む接着剤層 20 を備えているため、高周波伝送においても伝送損失の低減が可能である。

【実施例】

【0137】

以下に実施例を示し、本発明の特徴をより具体的に説明する。ただし、本発明の範囲は、実施例に限定されない。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。

【0138】

[アミン価の測定方法]

約 2 g のダイマージアミン組成物を 200 ~ 250 mL 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、0.1 mol / 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 100 mL 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、0.1 mol / 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。そこへプ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、0.2 mol / 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。

$$\text{アミン価} = \{ (V_2 \times C_2) - (V_1 \times C_1) \} \times M_{\text{KOH}} / m \quad \dots (1)$$

ここで、アミン価は mg - KOH / g で表される値であり、 M_{KOH} 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 0.1 mol / L のエタノール性水酸化カリウム溶液、0.2 mol / 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。

【0139】

[ポリイミドの重量平均分子量 (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。

【0140】

[粘度の測定]

E 型粘度計 (DV - II + ProC P 型) を用いて、ポリイミド溶液を温度 ; 25 、回転数 ; 100 RPM、測定時間 ; 2 分の条件下で、重合直後の粘度 (cP) を測定した。

【0141】

[比誘電率及び誘電正接の測定]

ベクトルネットワークアナライザ (Agilent 社製、商品名 ; ベクトルネットワークアナライザ E8363C) 及び SPDR 共振器を用いて、樹脂シートを温度 ; 23 、湿度 ; 50 % の条件下で、24 時間放置した後、周波数 5 GHz における比誘電率 (ϵ_1) および誘電正接 ($\tan \delta_1$) 及び周波数 10 GHz における比誘電率 (ϵ_2) 及び誘電正接 ($\tan \delta_2$) を測定した。また、誘電正接の周波数依存性の指標となる R 値を次式により算出した。

$$R = \tan \delta_2 / \tan \delta_1$$

【0142】

[ガラス転移温度 (Tg)]

ガラス転移温度 (Tg) は、5 mm x 20 mm のサイズの樹脂シートを、熱機械分析装置 (TMA : ネット社製、商品名 ; TMA4000SA) を用いて、0 から 300 まで昇温速度 5 / 分で測定を行った。昇温時の伸びの変曲点となる温度をガラス転移温度とした。

【0143】

[反りの評価方法]

反りの評価は、以下の方法で行った。厚さ 25 μm のポリイミドフィルム (東レ・デュ

10

20

30

40

50

ボン社製、商品名；カプトン100EN)の上、又は12 μ mの銅箔の上に、乾燥後の厚さが25 μ mになるようにポリイミド溶液を塗布し、試験片を作製した。この状態でポリイミドフィルム又は銅箔が下面になるように置き、試験片の4隅の反り上がっている高さの平均を測定し、5mm以下を「良」、5mmを超える場合を「不可」とした。

【0144】

[GPC及びクロマトグラムの面積パーセントの算出]

GPCは、20mgのダイマージアミン組成物を200 μ Lの無水酢酸、200 μ Lのピリジン及び2mLのTHFで前処理した100mgの溶液を、10mLのTHF(1000ppmのシクロヘキサノンを含む)で希釈し、サンプルを調製した。調製したサンプルを東ソー株式会社製、商品名；HLC-8220GPCを用いて、カラム：TSK-gel G2000HXL, G1000HXL, G1000HXL、フロー量：1mL/min、カラム(オープン)温度：40、注入量：50 μ Lの条件で測定した。なお、シクロヘキサノンは流出時間の補正のために標準物質として扱った。

10

【0145】

このとき、シクロヘキサノンのメインピークのピークトップがリテンションタイム27分から31分になるように、且つ、前記シクロヘキサノンのメインピークのピークスタートからピークエンドが2分になるように調整し、シクロヘキサノンのピークを除くメインピークのピークトップが18分から19分になるように、且つ、前記シクロヘキサノンのピークを除くメインピークのピークスタートからピークエンドまでが2分から4分30秒となる条件で、上記の各成分(a)~(c)として、

20

(a)メインピークで表される成分；

(b)メインピークにおけるリテンションタイムが遅い時間側の極小値を基準にし、それよりも遅い時間に検出されるGPCピークで表される成分；

(c)メインピークにおけるリテンションタイムが早い時間側の極小値を基準にし、それよりも早い時間に検出されるGPCピークで表される成分；

を検出した。

【0146】

本実施例で用いた略号は以下の化合物を示す。

CBDA：シクロブタンテトラカルボン酸二無水物

CpODA：ノルボルナン-2-スピロ-シクロペンタノン-スピロ-ノルボルナン-5,5',6,6'-テトラカルボン酸二無水物 30

H-BPDA：ドデカヒドロ-5,5'-ビ-2-ベンゾフラン-1,1',3,3'-テトラオン

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を蒸留精製したもの、アミン価；210mg KOH/g、環状構造及び鎖状構造のダイマージアミンの混合物、成分(a)；97.9重量%、成分(b)；0.3%、成分(c)；1.8%)

N-12：ドデカン二酸ジヒドラジド

NMP：N-メチル-2-ピロリドン 40

OP935：ホスフィン酸のアルミニウム塩(クラリアント社製、商品名；Exolit

OP935、ジエチルホスフィン酸アルミニウム、リン含有量23%、平均粒子径2 μ m)

なお、上記DDAにおいて、b成分、c成分の「%」は、GPC測定におけるクロマトグラムの面積パーセントを意味する。また、上記DDAの分子量は次式により算出した。

分子量 = 56.1 × 2 × 1000 / アミン価

【0147】

[実施例1]

500mLのセパラブルフラスコに、2.733gのCpODA(0.0069モル)、8.945gのBTDA(0.0277モル)、18.32gのDDA(0.0343モル)、42gのNMP及び28gのキシレンを装入し、40で1時間良く混合して、

50

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、5時間加熱、攪拌し、20gのキシレンを加えてイミド化を完結したポリアミド溶液1（重量平均分子量；30,633、粘度；2,635）を調製した。

【0148】

[実施例2～4]

表1に示す原料組成とした他は、実施例1と同様にして、ポリアミド溶液2～4を調製した。

【0149】

(比較例1)

表1に示す原料とした他は、実施例1と同様にして、ポリアミド溶液5を調製した。

10

【0150】

(比較例2)

表1に示す原料とした他は、実施例1と同様にして、ポリアミド溶液6を調製した。

【0151】

【表1】

	ポリアミド 溶液	ジアミン (モル)	酸無水物 (モル)	重量 平均分子量	粘度 [cP]
実施例1	1	DDA (0.0343)	BTDA (0.0277) CpODA (0.0069)	30,633	2,635
実施例2	2	DDA (0.0376)	BTDA (0.0190) CpODA (0.0190)	31,710	1,516
実施例3	3	DDA (0.0359)	BTDA (0.0290) CBDA (0.0073)	34,387	1,945
実施例4	4	DDA (0.0376)	BTDA (0.0190) CBDA (0.0190)	27,117	1,603
比較例1	5	DDA (0.0853)	BTDA (0.0689) H-BPDA (0.0172)	34,073	1,135
比較例2	6	DDA (0.1396)	BTDA (0.1410)	58,000	5,010

20

30

40

【0152】

[実施例5]

ポリアミド溶液1を離型PETフィルム1（東山フィルム社製、商品名；HY-S05、縦×横×厚さ=200mm×300mm×25μm）の片面に塗布し、100 で5分間乾燥したのち、120 で5分間乾燥を行い、接着剤層を離型PETフィルム1から剥離することによって、厚さが25μmの樹脂シート7を得た。樹脂シート7の各種評価結果は以下のとおりである。

50

ϵ_1 ; 2.6、 $\tan \delta_1$; 0.00212、 ϵ_2 ; 2.6、 $\tan \delta_2$; 0.00200、R値; 0.94、Tg; 29.3

【0153】

[実施例6~8]

ポリイミド溶液2~4を使用したこと以外、実施例5と同様にして、樹脂シート8~10を得た。

【0154】

(比較例3)

ポリイミド溶液5を使用したこと以外、実施例5と同様にして、樹脂シート11を得た。

【0155】

(比較例4)

ポリイミド溶液6を使用したこと以外、実施例5と同様にして、樹脂シート12を得た。

【0156】

【表2】

	ポリイミド 溶液	樹脂シート	ϵ_1	$\tan \delta_1$	ϵ_2	$\tan \delta_2$	R値	Tg [°C]
実施例 5	1	7	2.6	0.00212	2.6	0.00200	0.94	29.3
実施例 6	2	8	2.6	0.00210	2.6	0.00195	0.93	未測定
実施例 7	3	9	2.7	0.00214	2.6	0.00202	0.94	26.9
実施例 8	4	10	2.5	0.00231	2.5	0.00215	0.93	未測定
比較例 3	5	11	2.6	0.00347	2.6	0.00323	0.93	21.3
比較例 4	6	12	2.6	0.00270	2.6	0.00240	0.89	35.5

【0157】

[実施例9]

100gのポリイミド溶液1(固形分として30g)に1.1gのN-12(0.004モル)を配合し、7.5gのOP935、0.5gのNMP及び10.5gのキシレンを加えて希釈し、更に1時間攪拌することで接着剤組成物9を調製した。

【0158】

[実施例10]

接着剤組成物9を離型PETフィルム1の片面に塗布し、80℃で15分間乾燥を行い、接着剤層を離型PETフィルム1から剥離することによって、厚さが25μmの接着剤フィルム10を得た。

【0159】

[実施例11]

接着剤組成物9をポリイミドフィルム1(東レ・デュポン社製、商品名;カプトン50EN、 $\epsilon_1=3.6$ 、 $\tan \delta_1=0.0084$ 、縦×横×厚さ=200mm×300mm×12μm)の片面に塗布し、80℃で15分間乾燥を行い、接着剤層の厚さが25μmのカバーレイフィルム11を得た。得られたカバーレイフィルム11の反りの状態は「良」であった。

【0160】

[実施例12]

カバーレイフィルム11の接着剤層側に離型PETフィルム1が接するように積層して

、真空ラミネーターを用いて温度160、圧力0.8MPa、2分間圧着した。その後、接着剤層側に離型PETフィルム1を圧着したカバーレイフィルム11のポリイミドフィルム1側に接着剤組成物9を乾燥後の厚みが25μmになるように塗布して80で15分間乾燥を行った。そして接着剤組成物9の塗布乾燥した面に離型PETフィルム1が接するように積層して、真空ラミネーターを用いて温度160、圧力0.8MPa、2分間圧着して、ポリイミドフィルム1の両面に接着剤層を備えたポリイミド接着剤積層体12を得た。

【0161】

[実施例13]

接着剤組成物9を厚み12μmの電解銅箔の片面に塗布し、80で15分間乾燥を行い、接着剤層の厚さが25μmの樹脂付き銅箔13を得た。得られた樹脂付き銅箔13の反りの状態は「良」であった。

10

【0162】

[実施例14]

接着剤組成物9を厚み12μmの電解銅箔の片面に塗布し、80で30分間乾燥を行い、接着剤層の厚さが50μmの樹脂付き銅箔14を得た。得られた樹脂付き銅箔14の反りの状態は「良」であった。

【0163】

[実施例15]

樹脂付き銅箔14の接着剤層の表面に、更に接着剤組成物9を塗布し、80で30分間乾燥を行い、接着剤層の合計の厚さが100μmの樹脂付き銅箔15を得た。得られた樹脂付き銅箔15の反りの状態は「良」であった。

20

【0164】

[実施例16]

接着剤組成物9を離型PETフィルム1の片面に塗布し、80で30分間乾燥を行い、接着剤層を離型PETフィルム1から剥離することによって、厚さが50μmの接着剤フィルム16を得た。

【0165】

[実施例17]

厚み12μmの電解銅箔上に、接着剤フィルム16、ポリイミドフィルム2(デュボン社製、商品名;カプトン100-EN、厚み25μm、 $\gamma_1 = 3.6$ 、 $\tan \gamma_1 = 0.0084$)、接着剤フィルム16及び厚み12μmの電解銅箔を順次積層して、真空ラミネーターを用いて温度160、圧力0.8MPa、2分間圧着した後、室温から160まで昇温、160で4時間熱処理して、銅張積層板17を得た。

30

【0166】

[実施例18]

厚み12μmの電解銅箔上に、カバーレイフィルム11の接着剤層側が銅箔に接するように積層して、真空ラミネーターを用いて温度160、圧力0.8MPa、2分間圧着した後、室温から160まで昇温、160で2時間熱処理して、銅張積層板18を得た。

【0167】

[実施例19]

厚み12μmの圧延銅箔上に、接着剤フィルム10を積層し、カバーレイフィルム11のポリイミドフィルム1側が接着剤フィルム10に接するように積層し、更にカバーレイフィルム11の接着剤層側に厚み12μmの圧延銅箔を順次積層して、真空ラミネーターを用いて温度160、圧力0.8MPa、2分間圧着した後、室温から160まで昇温、160で2時間熱処理して、銅張積層板19を得た。

40

【0168】

[実施例20]

樹脂付き銅箔13を2枚用意し、2枚の樹脂付き銅箔13の接着剤層側にポリイミドフィルム3(デュボン社製、商品名;カプトン200-EN、厚み50μm、 $\gamma_1 = 3.6$

50

、 $\tan \delta_1 = 0.0084$) が接するように積層して、真空ラミネーターを用いて温度 160、圧力 0.8 MPa、5 分間圧着した後、室温から 160 まで昇温、160 で 4 時間熱処理して、銅張積層板 20 を得た。

【0169】

[実施例 21]

接着剤組成物 9 を片面銅張積層板 1 (日鉄ケミカル & マテリアル社製、商品名; エスパネックス MC12-25-00UEM、縦×横×厚さ = 200 mm × 300 mm × 25 μm) の樹脂層側に塗布し、80 で 30 分間乾燥を行い、接着剤層の厚さが 50 μm の接着剤付銅張積層板 21 を得た。接着剤付銅張積層板 21 の接着剤層側に片面銅張積層板 1 の樹脂層側の面が接するように積層して、小型精密プレス機を用いて温度 160、圧力 4.0 MPa、120 分間圧着して、銅張積層板 21 を得た。

10

【0170】

[実施例 22]

2 つの接着剤付銅張積層板 13 を接着剤層側の面が接するように積層して、小型精密プレス機を用いて温度 160、圧力 4.0 MPa、120 分間圧着して、銅張積層板 22 を得た。

【0171】

[実施例 23]

片面銅張積層板 1 の樹脂層側に、接着剤フィルム 10 を積層し、更にその上に片面銅張積層板 1 の樹脂層側が接着剤フィルム 10 と接するように積層して、小型精密プレス機を用いて温度 160、圧力 4.0 MPa、120 分間圧着して、銅張積層板 23 を得た。

20

【0172】

[実施例 24]

接着剤組成物 9 を離型 PET フィルム 1 の片面に塗布し、80 で 15 分間乾燥を行い、接着剤層を離型 PET フィルム 1 から剥離することによって、厚さが 15 μm の接着剤フィルム 24 を得た。

【0173】

[実施例 25]

片面銅張積層板 1 の樹脂層側に、接着剤フィルム 24 を積層し、更にその上に片面銅張積層板 1 の樹脂層側が接着剤フィルム 24 と接するように積層して、小型精密プレス機を用いて温度 160、圧力 4.0 MPa、120 分間圧着して、銅張積層板 25 を得た。

30

【0174】

[実施例 26]

両面銅張積層板 2 (日鉄ケミカル & マテリアル社製、商品名; エスパネックス MB12-25-00UEG) を準備し、一方の面の銅箔にエッチングによる回路加工を施し、導体回路層を形成した配線基板 26A を得た。

【0175】

両面銅張積層板 2 の一方の面の銅箔をエッチング除去し、銅張積層板 26B を得た。

【0176】

配線基板 26A の導体回路層側の面と、銅張積層板 26B の樹脂層側の面との間に接着剤フィルム 10 を挟み、積層した状態で、温度 160、圧力 4.0 MPa、120 分間熱圧着して、多層回路基板 26 を得た。

40

【0177】

[実施例 27]

液晶ポリマーフィルム (クラレ社製、商品名; CT-Z、厚さ; 50 μm、熱膨張係数 (CTE); 18 ppm/K、熱変形温度; 300、 $\delta_1 = 3.40$ 、 $\tan \delta_1 = 0.0022$) を絶縁性基材とし、その両面に厚さ 18 μm の電解銅箔が設けられた銅張積層板 27 を準備し、一方の面の銅箔にエッチングによる回路加工を施し、導体回路層を形成した配線基板 27A を得た。

【0178】

50

銅張積層板 27 の片面の銅箔をエッチング除去し、銅張積層板 27 B を得た。

【0179】

配線基板 27 A の導体回路層側の面と、銅張積層板 27 B の絶縁性基材層側の面との間に接着剤フィルム 10 を挟み、積層した状態で、温度 160 、圧力 4.0 MPa、120 分間熱圧着して、多層回路基板 27 を得た。

【0180】

以上、本発明の実施の形態を例示の目的で詳細に説明したが、本発明は上記実施の形態に制約されることはなく、種々の変形が可能である。

【符号の説明】

【0181】

10 ... 基材、11 ... 第1の基材、12 ... 第2の基材、20 ... 接着剤層、30, 33, 34 ... 絶縁樹脂層、31 ... 第1の絶縁樹脂層、32 ... 第2の絶縁樹脂層、41 ... 第1の片面金属張積層板、42 ... 第2の片面金属張積層板、50 ... 配線層、M ... 金属層、M1 ... 第1の金属層、M2 ... 第2の金属層、100 ... 積層体、101 ... 3層金属張積層板、102 ... 貼合せ型金属張積層板、103 ... 接着剤層付き金属張積層板、200, 201, 202 ... 回路基板、203 ... 多層回路基板

10

20

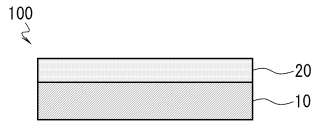
30

40

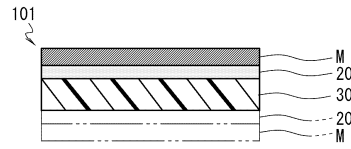
50

【図面】

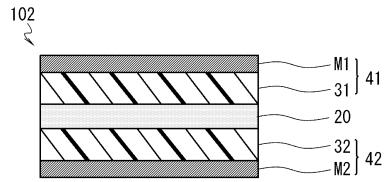
【図 1】



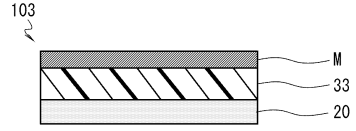
【図 2】



【図 3】

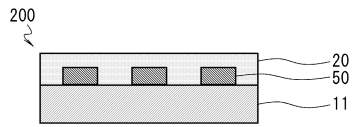


【図 4】

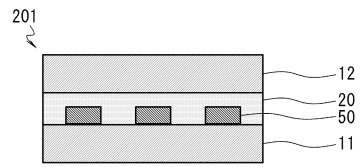


10

【図 5】

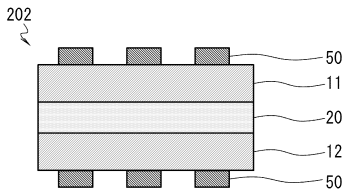


【図 6】

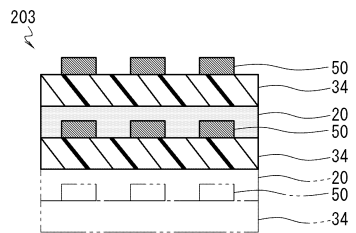


20

【図 7】



【図 8】



30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

C 0 9 J 179/08 (2006.01)

F I

C 0 9 J 179/08

Z

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 佐藤 貴浩

(56)参考文献

国際公開第2020/141614(WO, A2)

特開2022-054337(JP, A)

特開2009-221392(JP, A)

特開2020-056011(JP, A)

特開2020-072198(JP, A)

特開2020-072197(JP, A)

特開2002-322274(JP, A)

特開平02-235842(JP, A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

C 0 8 G 7 3 / 0 0 - 7 3 / 2 6

B 3 2 B 1 / 0 0 - 4 3 / 0 0

H 0 5 K 1 / 0 3

C 0 9 J 1 / 0 0 - 2 0 1 / 1 0