



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2019-0038383  
(43) 공개일자 2019년04월08일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C08J 5/18 (2006.01) B32B 15/08 (2006.01)  
B32B 27/08 (2006.01) B32B 27/28 (2006.01)  
C08L 79/08 (2006.01) H05K 1/03 (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
C08J 5/18 (2013.01)  
B32B 15/08 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2018-0114714
- (22) 출원일자 2018년09월27일  
심사청구일자 없음
- (30) 우선권주장  
JP-P-2017-191992 2017년09월29일 일본(JP)

- (71) 출원인  
닛테츠 케미컬 엔드 머티리얼 가부시키가이샤  
일본국 도쿄도 치요다쿠 소토칸다 4쵸메 14반 1고
- (72) 발명자  
기타카, 나오키  
일본 101-0021 도쿄도 치요다쿠 소토칸다 4쵸메 14반 1고 신닛테츠 수미킨 가가쿠 가부시키가이샤 내
- 기쿠치, 이오리  
일본 101-0021 도쿄도 치요다쿠 소토칸다 4쵸메 14반 1고 신닛테츠 수미킨 가가쿠 가부시키가이샤 내  
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인  
양영준, 오현식, 이석재

전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 **폴리이미드 필름, 금속장 적층판 및 회로 기판**

**(57) 요약**

[과제] 휨이 억제되며, 또한, 긴 변 방향 및 폭 방향에 있어서의 열 팽창 계수의 이방성이 없는 폴리이미드 필름과, 이를 사용한 높은 치수 안정 정밀도를 실현한 금속장 적층판 및 회로 기판을 제공한다.

[해결 수단] 단층 또는 복수층의 폴리이미드층을 포함하고, (a) 두께가 3 $\mu$ m 이상 50 $\mu$ m 이하의 범위 내에 있다; (b) 열 팽창 계수가 10ppm/K 이하이다; (c) 23 $^{\circ}$ C, 습도 50% 하에서, 20시간 조습 후의 한 변이 50mm인 사각형의 폴리이미드 필름의 중앙부의 볼록면이 평평한 면 위에 접하도록 정치하고, 4 모서리의 들뜸량의 평균값을 평균 휨량으로 하였을 때, 평균 휨량이 10mm 이하이다; (d) 긴 변(MD) 방향의 열 팽창 계수(CTE-MD)와, 폭(TD) 방향의 열 팽창 계수(CTE-TD)의 차가  $\pm$ 3ppm/K 이하이다;를 만족시키는 폴리이미드 필름.

(52) CPC특허분류

*B32B 27/08* (2013.01)  
*B32B 27/281* (2013.01)  
*C08L 79/08* (2013.01)  
*H05K 1/0346* (2013.01)  
*H05K 2201/0154* (2013.01)

(72) 발명자

**니시야마, 텃페이**

일본 101-0021 도쿄도 치요다쿠 소토칸다 4쵸메 1  
4반 1고 신닛테츠 수미킨 가가쿠 가부시키키가이샤  
내

**히라이시, 가츠후미**

일본 101-0021 도쿄도 치요다쿠 소토칸다 4쵸메 1  
4반 1고 신닛테츠 수미킨 가가쿠 가부시키키가이샤  
내

**안도, 도시오**

일본 101-0021 도쿄도 치요다쿠 소토칸다 4쵸메 1  
4반 1고 신닛테츠 수미킨 가가쿠 가부시키키가이샤  
내

**사쿠라이, 신이치로**

일본 101-0021 도쿄도 치요다쿠 소토칸다 4쵸메 1  
4반 1고 신닛테츠 수미킨 가가쿠 가부시키키가이샤  
내

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

단층 또는 복수층의 폴리이미드층을 포함하는 폴리이미드 필름으로서,

하기의 조건 (a) 내지 (d);

(a) 두께가 3 $\mu$ m 이상 50 $\mu$ m 이하의 범위 내에 있는 것;

(b) 열 팽창 계수가 10ppm/K 이하인 것;

(c) 23 $^{\circ}$ C, 습도 50% 하에서, 20시간 조습 후의 한 변이 50mm인 사각형의 폴리이미드 필름의 중앙부의 불록면이 평평한 면 위에 접하도록 정치하고, 4 모서리의 들뜸량의 평균값을 평균 휨량으로 하였을 때, 평균 휨량이 10mm 이하인 것;

(d) 긴 변(MD) 방향의 열 팽창 계수(CTE-MD)와, 폭(TD) 방향의 열 팽창 계수(CTE-TD)의 차가  $\pm 3$ ppm/K 이하인 것;

을 만족시키는 것을 특징으로 하는 폴리이미드 필름.

**청구항 2**

제1항에 있어서, 상기 (a) 내지 (d)의 조건 외에도, 또한

(e) 먼 내 복굴절률( $\Delta n$ )이  $2 \times 10^{-3}$  이하인 것;

을 만족시키는 폴리이미드 필름.

**청구항 3**

제1항에 있어서, 상기 폴리이미드층이 복수층이며, 또한, 열 팽창 계수가 가장 낮은 단층의 제1 폴리이미드층 및 상기 제1 폴리이미드층의 편층에 적층되어 있는 단층 혹은 복수층의 제2 폴리이미드층을 포함하고,

상기 제1 폴리이미드층의 열 팽창 계수(CTE1) 및 제2 폴리이미드층의 열 팽창 계수(CTE2)가, 하기의 수식 (1);

$$1\text{ppm/K} < (\text{CTE2} - \text{CTE1}) \leq 10\text{ppm/K} \dots (1)$$

을 만족시키는 폴리이미드 필름.

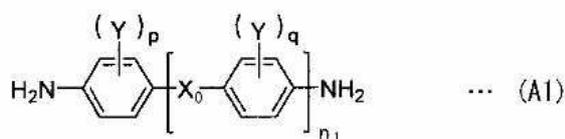
(단, CTE1은, 상기 제1 폴리이미드층의 MD 방향 및 TD 방향의 열 팽창 계수의 평균값이며, CTE2는, 상기 제2 폴리이미드층의 MD 방향 및 TD 방향의 열 팽창 계수의 평균값이다)

**청구항 4**

제3항에 있어서, 상기 제2 폴리이미드층이 단층인 폴리이미드 필름.

**청구항 5**

제3항 또는 제4항에 있어서, 상기 제1 폴리이미드층이, 테트라카르복실산 잔기 및 디아민 잔기를 포함하는 폴리이미드를 포함하고, 해당 폴리이미드에 포함되는 전체 디아민 잔기에 대하여, 하기의 일반식 (A1)로 표시되는 디아민 화합물로부터 유도되는 디아민 잔기를 20몰% 이상 함유하는 폴리이미드 필름.



[식 (A1)에 있어서, 연결기  $X_0$ 은 단결합을 나타내고, Y는 독립적으로, 할로젠 원자 혹은 페닐기로 치환되어도

되는 탄소수 1 내지 3의 1가의 탄화수소기, 또는 탄소수 1 내지 3의 알콕시기, 또는 알케닐기를 나타내고,  $n_1$ 은 0 내지 2의 정수를 나타내고, p 및 q는 독립적으로 0 내지 4의 정수를 나타낸다]

**청구항 6**

제3항 또는 제4항에 있어서, 상기 제2 폴리이미드층의 적어도 1층이, 테트라카르복실산 잔기 및 디아민 잔기를 포함하는 폴리이미드를 포함하고, 해당 폴리이미드에 포함되는 전체 디아민 잔기에 대하여, 상기 일반식 (A1)로 표시되는 디아민 화합물로부터 유도되는 디아민 잔기를 20몰% 이상 함유하는 폴리이미드 필름.

**청구항 7**

절연층과, 해당 절연층의 적어도 한쪽의 면에 금속층을 구비한 금속장 적층판으로서, 상기 절연층이, 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 기재된 폴리이미드 필름을 포함하는 금속장 적층판.

**청구항 8**

제7항의 금속장 적층판에 있어서의 금속층을 회로 가공하여 이루어지는 회로 기판.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 폴리이미드 필름, 금속장 적층판 및 회로 기판에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 폴리이미드 필름은, 내열성, 내약품성, 전기 절연성, 기계적 강도 등에 있어서 우수한 특성을 갖는 점에서, 여러 분야에서 널리 이용되고 있다. 특히, 내열성이 우수하고, 높은 강성을 갖는 특성을 이용하여, 플렉시블 프린트 배선판(FPC; Flexible Printed Circuits) 등의 기재 필름으로서 사용되고 있다.

[0003] 근년, 전자 기기의 소형화, 경량화, 공간 절약화의 진전에 수반하여, 얇고 경량이고, 가요성을 갖고, 굴곡을 반복해도 우수한 내구성을 갖는 FPC의 수요가 증대되고 있다. FPC는, 한정된 스페이스에서도 입체적이면서 또한 고밀도의 실장이 가능하기 때문에, 예를 들어 HDD, DVD, 스마트폰 등의 전자 기기의 가동 부분의 배선이나, 케이블, 커넥터 등의 부품에 그의 용도가 확대되고 있다.

[0004] FPC는, 폴리이미드 필름에 금속박(통상은 구리박)을 적층하거나, 스퍼터링이나 증착에 의해 금속층을 형성하거나 함으로써 얻어지는 적층체에 대하여, 배선 가공함으로써 제조된다.

[0005] 예를 들어, 구리장 적층판에 대한 포토리소그래피 공정이나, FPC 실장의 과정에서는, 구리장 적층판에 형성된 얼라인먼트 마크를 기준으로 접합, 절단, 노광, 에칭 등의 다양한 가공이 행하여진다. 이들 공정에서의 가공 정밀도는, FPC를 탑재한 전자 기기의 신뢰성을 유지하는 데 있어서 중요해진다. 그러나, 구리장 적층판은, 열 팽창 계수가 상이한 구리층과 수지층을 적층한 구조를 갖기 때문에, 구리층과 수지층의 열 팽창 계수의 차에 의해, 층 사이에 응력이 발생한다. 이 응력은, 그의 일부분 또는 전부가, 구리층을 에칭하여 배선 가공한 경우에 해방됨으로써 신축을 발생시켜, 배선 패턴의 치수를 변화시키는 요인이 된다. 그 때문에, 최종적으로 FPC의 단계에서 치수 변화가 발생되어 버려, 배선간 혹은 배선과 단자의 접속 불량을 야기하는 원인이 되어, 회로 기판의 신뢰성이나 수율을 저하시킨다. 따라서, 회로 기판 재료로서의 폴리이미드 필름 및 구리장 적층판에 있어서, 치수 안정성은 매우 중요한 특성이다.

[0006] 특허문헌 1에서는, 폴리이미드 필름의 표리의 표면면 배향도가 제어된 폴리이미드 필름이 제안되어 있다. 그러나, 특허문헌 1에 있어서의 폴리이미드 필름의 치수 정밀도는 충분하지 않아, 금속장 적층판이나 회로 기판의 제조에 있어서의 고온 가공 시에는, 열 팽창에 의한 치수 변화가 발생하기 쉽다는 문제가 있다.

[0007] 특허문헌 2에서는, 디아미노디페닐에테르류 및 페닐렌디아민류를 주쇄에 갖는 폴리이미드를 사용함으로써 고온 처리 후의 필름 길이 저감된 폴리이미드 필름이 제안되어 있으나, 치수 정밀도는 충분한 것은 아니다.

[0008] 본 출원인은, 폴리이미드 필름의 면 내 리타레이션을 제어함으로써, 치수 안정성이 우수한 폴리이미드 필름이 얻어진다는 지견을 얻어, 먼저 특허 출원을 행하였다(일본 특허 출원 제2016-089514호).

**선행기술문헌**

**특허문헌**

- [0009] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2014-201632호 공보
- (특허문헌 0002) 국제 공개 W02016/11490호 팜플릿

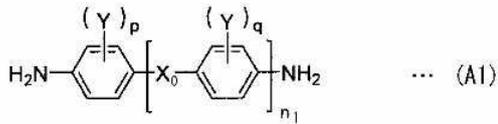
**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0010] 본 발명은, 힘이 억제되며, 또한, 긴 변 방향 및 폭 방향에 있어서의 열 팽창 계수의 이방성이 작은 폴리이미드 필름과, 이를 사용한 높은 치수 안정 정밀도를 실현한 금속장 적층판 및 회로 기판을 제공하는 것을 목적으로 한다.

**과제의 해결 수단**

- [0011] 본 발명자들은, 예의 연구의 결과, 폴리이미드 필름의 두께, 열 팽창 계수 및 면 내 복굴절률( $\Delta n$ )의 제어에 의해, 상기 과제를 해결할 수 있음을 알아내어, 본 발명을 완성하였다.
- [0012] 즉, 본 발명의 폴리이미드 필름은, 단층 또는 복수층의 폴리이미드층을 포함하는 폴리이미드 필름으로서, 하기의 조건 (a) 내지 (d);
- [0013] (a) 두께가  $3\mu\text{m}$  이상  $50\mu\text{m}$  이하의 범위 내에 있는 것;
- [0014] (b) 열 팽창 계수가  $10\text{ppm/K}$  이하인 것;
- [0015] (c)  $23^\circ\text{C}$ , 습도 50% 하에서, 20시간 조습 후의 한 변이 50mm인 사각형의 폴리이미드 필름의 중앙부의 불록면이 평평한 면 위에 접하도록 정치하고, 4 모서리의 들뜸량의 평균값을 평균 힘량으로 하였을 때, 평균 힘량이 10mm 이하인 것;
- [0016] (d) 긴 변(MD) 방향의 열 팽창 계수(CTE-MD)와, 폭(TD) 방향의 열 팽창 계수(CTE-TD)의 차가  $\pm 3\text{ppm/K}$  이하인 것;
- [0017] 을 만족시키는 것을 특징으로 한다.
- [0018] 본 발명의 폴리이미드 필름은, 상기 (a) 내지 (d)의 조건 외에도, 또한
- [0019] (e) 면 내 복굴절률( $\Delta n$ )이  $2 \times 10^{-3}$  이하인 것;
- [0020] 을 만족시켜도 된다.
- [0021] 본 발명의 폴리이미드 필름은, 상기 폴리이미드층이 복수층이며, 또한, 열 팽창 계수가 가장 낮은 단층의 제1 폴리이미드층 및 상기 제1 폴리이미드층의 편측에 적층되어 있는 단층 혹은 복수층의 제2 폴리이미드층을 포함하는 것이어도 된다. 이 경우, 상기 제1 폴리이미드층의 열 팽창 계수(CTE1) 및 제2 폴리이미드층의 열 팽창 계수(CTE2)가, 하기의 수식 (1);
- [0022]  $1\text{ppm/K} < (\text{CTE2} - \text{CTE1}) \leq 10\text{ppm/K} \cdots (1)$
- [0023] 을 만족시키는 것이어도 된다.
- [0024] 여기서, 상기 CTE1은, 상기 제1 폴리이미드층의 MD 방향 및 TD 방향의 열 팽창 계수의 평균값이며, 상기 CTE2는, 상기 제2 폴리이미드층의 MD 방향 및 TD 방향의 열 팽창 계수의 평균값이다.
- [0025] 본 발명의 폴리이미드 필름은, 상기 제2 폴리이미드층이 단층이어도 된다.
- [0026] 본 발명의 폴리이미드 필름은, 상기 제1 폴리이미드층이, 테트라카르복실산 잔기 및 디아민 잔기를 포함하는 폴리이미드를 포함하고, 해당 폴리이미드에 포함되는 전체 디아민 잔기에 대하여, 하기의 일반식 (A1)로 표시되는 디아민 화합물로부터 유도되는 디아민 잔기를 20몰% 이상 함유하는 것이어도 된다.



[0027]

[0028]

상기 일반식 (A1)에 있어서, 연결기  $X_0$ 은 단결합을 나타내고, Y는 독립적으로, 할로겐 원자 혹은 페닐기로 치환되어도 되는 탄소수 1 내지 3의 1가의 탄화수소기, 또는 탄소수 1 내지 3의 알콕시기, 또는 알케닐기를 나타내고,  $n_1$ 은 0 내지 2의 정수를 나타내고, p 및 q는 독립적으로 0 내지 4의 정수를 나타낸다.

[0029]

본 발명의 폴리이미드 필름은, 상기 제2 폴리이미드층의 적어도 1층이, 테트라카르복실산 잔기 및 디아민 잔기를 포함하는 폴리이미드를 포함하는 것이어도 된다. 이 경우, 상기 폴리이미드에 포함되는 전체 디아민 잔기에 대하여, 상기 일반식 (A1)로 표시되는 디아민 화합물로부터 유도되는 디아민 잔기를 20몰% 이상 함유하는 것이어도 된다.

[0030]

본 발명의 금속장 적층판은, 절연층과, 해당 절연층의 적어도 한쪽의 면에 금속층을 구비한 금속장 적층판으로서, 상기 절연층이, 상기 어느 폴리이미드 필름을 포함하는 것이다.

[0031]

본 발명의 회로 기판은, 상기 금속장 적층판에 있어서의 금속층을 회로 가공하여 이루어지는 것이다.

**발명의 효과**

[0032]

본 발명의 폴리이미드 필름은, 휨이 억제되어, 저열 팽창성 폴리이미드를 사용한 이방성이 작은 필름인 점에서, 이를 사용하는 금속장 적층판 및 회로 기판에 있어서, 높은 치수 안정 정밀도를 실현할 수 있다. 또한, 본 발명의 폴리이미드 필름은, 핸들링성이 우수하고, 가공 시의 치수 변화를 저감시키는 것이 가능해지는 점에서, 이를 사용한 금속장 적층판 및 회로 기판을 형성하는 데에도 적합하게 사용할 수 있다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0033]

이어서, 본 발명의 실시 형태에 대하여 설명한다.

[0034]

[폴리이미드 필름]

[0035]

본 발명의 일 실시 형태에 관한 폴리이미드 필름은, 단층 또는 복수층의 폴리이미드층을 포함하는 폴리이미드 필름이며, 하기의 조건 (a) 내지 (d)를 만족시키는 것이다.

[0036]

(a) 두께가 3 내지 50 $\mu\text{m}$ 의 범위 내에 있는 것.

[0037]

본 실시 형태의 폴리이미드 필름의 두께는, 열 팽창 계수를 제어하기 위하여, 3 내지 50 $\mu\text{m}$ 의 범위 내, 바람직하게는 3 내지 30 $\mu\text{m}$ 의 범위 내, 보다 바람직하게는 10 내지 28 $\mu\text{m}$ 의 범위 내, 특히 바람직하게는 15 내지 25 $\mu\text{m}$ 의 범위 내가 된다. 본 실시 형태의 폴리이미드 필름의 두께가, 3 $\mu\text{m}$  미만이면 전기 절연성의 저하나 핸들링성의 저하에 의해 제조 공정의 취급이 곤란해지는 경우가 있고, 50 $\mu\text{m}$ 를 초과하면 면 내 복굴절률( $\Delta n$ )의 제어가 곤란해져, 열 팽창 계수의 증가가 발생하는 경향이 된다.

[0038]

(b) 열 팽창 계수가 10ppm/K 이하인 것.

[0039]

본 실시 형태의 폴리이미드 필름의 열 팽창 계수는, 치수 변화를 저감시키기 위하여, 10ppm/K 이하의 범위, 바람직하게는 7ppm/K 이하의 범위가 된다. 열 팽창 계수가 10ppm/K를 초과하면, 본 발명의 폴리이미드 필름을 기재로 하는 금속장 적층판이나 회로 기판을 제조할 때, 치수 변화가 저감되지 않아, 전자 부품의 위치 어긋남 등의 문제가 발생하는 경우가 있다.

[0040]

(c) 23 $^{\circ}\text{C}$ , 습도 50% 하에서, 20시간 조습 후의 한 변이 50mm인 사각형의 폴리이미드 필름의 중앙부의 볼록면(여기서, 「볼록면」이란, 전체적으로 완만하게 굴곡된 폴리이미드 필름 단면에 있어서, 굴곡의 외주측의 면을 의미한다)이 평평한 면 위에 접하도록 정치하고, 4 모서리의 들뜸량의 평균값을 평균 휨량으로 하였을 때, 평균 휨량이 10mm 이하인 것.

[0041]

본 실시 형태의 폴리이미드 필름의 평균 휨량은, 본 실시 형태의 폴리이미드 필름을 기재로서 사용한 금속장 적층판 및 회로 기판을 제조할 때의, 핸들링성 향상, 가공 시에 있어서의 들뜸에 의한 전자 부품의 위치 어긋남을 방지하기 위하여, 10mm 이하의 범위, 바람직하게는 5mm 이하의 범위가 된다.

- [0042] (d) 긴 변(MD) 방향의 열 팽창 계수(CTE-MD)와, 폭(TD) 방향의 열 팽창 계수(CTE-TD)의 차가  $\pm 3\text{ppm/K}$  이하인 것.
- [0043] 본 실시 형태의 폴리이미드 필름을 기재로서 사용한 금속장 적층판 및 회로 기판을 제조할 때의, 가공 시에 있어서의 치수 변화를 저감시키기 위하여, 본 실시 형태의 폴리이미드 필름은, CTE-MD와 CTE-TD의 차가  $\pm 3\text{ppm/K}$  이하의 범위, 바람직하게는  $\pm 1\text{ppm/K}$  이하의 범위가 된다.
- [0044] 또한, 본 발명의 일 실시 형태에 관한 폴리이미드 필름은, 바람직하게는 상기 (a) 내지 (d)의 조건 외에도, 하기의 조건 (e)를 더 만족시키는 것이 좋다.
- [0045] (e) 면 내 복굴절률( $\Delta n$ )이  $2 \times 10^{-3}$  이하인 것.
- [0046] 본 실시 형태의 폴리이미드 필름은, 면 내 복굴절률( $\Delta n$ )이  $2 \times 10^{-3}$  이하, 바람직하게는  $0.8 \times 10^{-3}$  이하, 보다 바람직하게는  $0.6 \times 10^{-3}$  이하가 된다.
- [0047] 또한, 본 발명의 일 실시 형태에 관한 폴리이미드 필름은, 바람직하게는 복수층의 폴리이미드층을 포함하는 폴리이미드 필름이 된다.
- [0048] 본 발명의 일 실시 형태에 관한 폴리이미드 필름이 복수층의 폴리이미드층을 포함하는 경우, 폴리이미드층이, 열 팽창 계수가 가장 낮은 단층의 제1 폴리이미드층 및 상기 제1 폴리이미드층의 편측에 적층되어 있는 단층 혹은 복수층의 제2 폴리이미드층을 포함하고,
- [0049] 상기 제1 폴리이미드층의 열 팽창 계수(CTE1) 및 제2 폴리이미드층의 열 팽창 계수(CTE2)가, 하기의 수식 (1);
- [0050]  $1\text{ppm/K} < (\text{CTE2} - \text{CTE1}) \leq 10\text{ppm/K} \cdots (1)$
- [0051] 의 범위 내가 된다. 폴리이미드 필름의 두께 방향에 있어서 열 팽창 계수를 변화시킴으로써, 두께 방향의 리타레이션(ROL)의 저하를 방지하여, 평균 힘량의 저감이 가능해진다. CTE1과 CTE2의 차(CTE2-CTE1)는,  $2\text{ppm/K}$  이상  $10\text{ppm/K}$  이하의 범위 내가 바람직하고,  $2\text{ppm/K}$  이상  $7\text{ppm/K}$  이하의 범위 내가 보다 바람직하다. 여기서, CTE1은, 상기 제1 폴리이미드층의 MD 방향 및 TD 방향의 열 팽창 계수의 평균값이며, CTE2는, 상기 제2 폴리이미드층의 MD 방향 및 TD 방향의 열 팽창 계수의 평균값이다.
- [0052] <폴리이미드 필름의 형태>
- [0053] 본 실시 형태의 폴리이미드 필름은, 상기한 바와 같이, 조건 (a) 내지 (d)를 만족시키는 것이면, 그 형태는 특별히 한정되는 것은 아니며, 절연 수지를 포함하는 필름(시트)이어도 되고, 구리박, 유리판, 폴리이미드계 필름, 폴리아미드계 필름, 폴리에스테르계 필름 등의 수지 시트 등의 기재에 적층된 상태여도 된다.
- [0054] <필러>
- [0055] 본 실시 형태의 폴리이미드 필름은, 필요에 따라, 무기 필러를 함유해도 된다. 무기 필러로서는, 구체적으로는, 예를 들어 이산화규소, 산화알루미늄, 산화마그네슘, 산화베릴륨, 질화붕소, 질화알루미늄, 질화규소, 불화알루미늄, 불화칼슘 등을 들 수 있다. 이들은 1종 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0056] <폴리이미드>
- [0057] 본 실시 형태의 폴리이미드 필름은, 수지 성분이 폴리이미드를 포함하는 폴리이미드층을 갖고, 단층 또는 복수층을 포함하는 것이다. 여기서, 폴리이미드층이 복수층을 포함하는 경우는, 열 팽창 계수가 가장 낮은 단층의 제1 폴리이미드층 및 이 제1 폴리이미드층의 편측에 적층되어 있는 단층 혹은 복수층을 포함하는 제2 폴리이미드층을 포함하고 있어도 된다. 또한, 본 명세서에서는, 「제1 폴리이미드층」과 「제2 폴리이미드층」을 구별하지 않는 경우는, 간단히 「폴리이미드층」이라고 기재한다.
- [0058] 폴리이미드층을 구성하는 폴리이미드는, 테트라카르복실산 이무수물과, 디아민을 반응시켜 얻어지는 폴리아미드산을 이미드화하여 얻어지는 것이다. 따라서, 본 실시 형태의 폴리이미드 필름에 있어서, 폴리이미드층을 구성하는 폴리이미드는, 테트라카르복실산 이무수물로부터 유도되는 테트라카르복실산 잔기 및 디아민으로부터 유도되는 디아민 잔기를 포함하는 것이다. 또한, 본 발명에 있어서, 테트라카르복실산 잔기란, 테트라카르복실산 이무수물로부터 유도된 4가의 기를 나타내고, 디아민 잔기란, 디아민 화합물로부터 유도된 2가의 기를 나타낸다.

[0059] 이하, 산 무수물과 디아민을 설명함으로써, 본 실시 형태에서 사용하는 폴리이미드의 구체예가 이해된다.

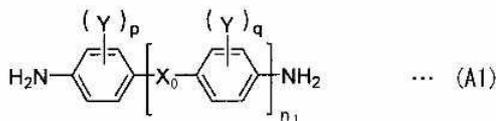
[0060] 폴리이미드에 포함되는 테트라카르복실산 잔기로서는, 예를 들어 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산 이무수물 (BPDA), 2,2',3,3'-비페닐테트라카르복실산 이무수물 등으로부터 유도되는 테트라카르복실산 잔기를 바람직하게 들 수 있다. 이들 중에서도 특히, BPDA로부터 유도되는 테트라카르복실산 잔기(이하, BPDA 잔기라고도 한다)는, 질서 구조를 형성하기 쉬워, 고온 환경 하에서의 면 내 복굴절률( $\Delta n$ )의 변화량을 작게 할 수 있으므로 특히 바람직하다. 또한, BPDA 잔기는, 폴리이미드 전구체인 폴리아미드산의 겔막의 자기 지지성을 부여할 수 있지만, 한편, 이미드화 후의 CTE를 증대시키는 경향이 된다. 이러한 관점에서, BPDA 잔기는, 폴리이미드에 포함되는 전체 테트라카르복실산 잔기에 대하여, 바람직하게는 20 내지 70몰%의 범위 내, 보다 바람직하게는 20 내지 60몰%의 범위 내가 된다.

[0061] 폴리이미드에 포함되는 상기 BPDA 잔기 이외의 테트라카르복실산 잔기로서는, 피로멜리트산 이무수물(PMDA)로부터 유도되는 테트라카르복실산 잔기(이하, PMDA 잔기라고도 한다)를 바람직하게 들 수 있다. PMDA 잔기는, 폴리이미드에 포함되는 전체 테트라카르복실산 잔기에 대하여, 바람직하게는 0 내지 60몰%의 범위 내, 보다 바람직하게는 0 내지 50몰%의 범위 내가 된다. PMDA 잔기는 임의이지만, 열 팽창 계수의 제어와 유리 전이 온도의 제어의 역할을 담당하는 잔기이다.

[0062] 그 밖의 테트라카르복실산 잔기로서는, 예를 들어 3,3',4,4'-디페닐술폰테트라카르복실산 이무수물, 4,4'-옥시디프탈산 무수물, 2,3',3,4'-비페닐테트라카르복실산 이무수물, 2,2',3,3'-, 2,3,3',4'- 또는 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복실산 이무수물, 2,3',3,4'-디페닐에테르테트라카르복실산 이무수물, 비스(2,3-디카르복시페닐)에테르 이무수물, 3,3",4,4"-, 2,3,3",4"- 또는 2,2",3,3"-p-테르페닐테트라카르복실산 이무수물, 2,2-비스(2,3- 또는 3,4-디카르복시페닐)-프로판 이무수물, 비스(2,3- 또는 3,4-디카르복시페닐)메탄 이무수물, 비스(2,3- 또는 3,4-디카르복시페닐)술폰 이무수물, 1,1-비스(2,3- 또는 3,4-디카르복시페닐)에탄 이무수물, 1,2,7,8-, 1,2,6,7- 또는 1,2,9,10-페난트렌-테트라카르복실산 이무수물, 2,3,6,7-안트라센테트라카르복실산 이무수물, 2,2-비스(3,4-디카르복시페닐)테트라플루오로프로판 이무수물, 2,3,5,6-시클로hex산 이무수물, 1,2,5,6-나프탈렌테트라카르복실산 이무수물, 1,4,5,8-나프탈렌테트라카르복실산 이무수물, 2,3,6,7-나프탈렌테트라카르복실산 이무수물, 4,8-디메틸-1,2,3,5,6,7-헥사히드로나프탈렌-1,2,5,6-테트라카르복실산 이무수물, 2,6- 또는 2,7-디클로로나프탈렌-1,4,5,8-테트라카르복실산 이무수물, 2,3,6,7-(또는 1,4,5,8-)테트라클로로나프탈렌-1,4,5,8-(또는 2,3,6,7-)테트라카르복실산 이무수물, 2,3,8,9-, 3,4,9,10-, 4,5,10,11- 또는 5,6,11,12-페틸렌-테트라카르복실산 이무수물, 시클로헥탄-1,2,3,4-테트라카르복실산 이무수물, 피라진-2,3,5,6-테트라카르복실산 이무수물, 피롤리딘-2,3,4,5-테트라카르복실산 이무수물, 티오펜-2,3,4,5-테트라카르복실산 이무수물, 4,4'-비스(2,3-디카르복시페녹시)디페닐메탄 이무수물 등의 방향족 테트라카르복실산 이무수물로부터 유도되는 테트라카르복실산 잔기를 들 수 있다.

[0063] 폴리이미드에 포함되는 테트라카르복실산 잔기에 있어서, 2,3',3,4'-디페닐에테르테트라카르복실산 이무수물, 3,3',4,4'-디페닐술폰테트라카르복실산 이무수물, 4,4'-옥시디프탈산 무수물 및 2,3',3,4'-디페닐테트라카르복실산 이무수물의 테트라카르복실산 이무수물로부터 유도되는 테트라카르복실산 잔기는, 폴리이미드에 포함되는 전체 테트라카르복실산 잔기에 대하여, 바람직하게는 20몰% 이하, 보다 바람직하게는 15몰% 이하가 된다. 폴리이미드에 포함되는 전체 테트라카르복실산 잔기에 대하여, 이들 테트라카르복실산 잔기가 20몰%를 초과하면, 분자의 배향성이 저하되어, 면 내 복굴절률( $\Delta n$ )의 제어가 곤란해진다.

[0064] 본 실시 형태의 폴리이미드 필름에 있어서, 폴리이미드에 포함되는 디아민 잔기로서는, 예를 들어 하기의 일반식 (A1)로 표시되는 디아민 화합물로부터 유도되는 디아민 잔기(이하, 「A1 잔기」라고 기재하는 경우가 있다)를 바람직하게 들 수 있다.



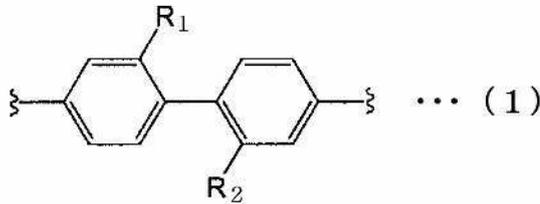
[0065] .

[0066] 상기 식 (A1)에 있어서, 연결기  $X_0$ 은 단결합 또는  $-\text{COO}-$ 를 나타내고, Y는 독립적으로, 할로젠 원자 혹은 페닐기로 치환되어도 되는 탄소수 1 내지 3의 1가의 탄화수소기, 또는 탄소수 1 내지 3의 알콕시기, 또는 탄소수 1 내지 3의 퍼플루오로알킬기, 또는 알케닐기를 나타내고,  $n_1$ 은 0 내지 2의 정수를 나타내고, p 및 q는 독립적으로 0 내지 4의 정수를 나타낸다. 여기서, 「독립적으로」란, 상기 식 (A1)에 있어서, 복수의 치환기 Y, 정수 p, q

가, 동일해도 되고, 상이해도 됨을 의미한다.

[0067] A1 잔기는, 질서 구조를 형성하기 쉬워 분자쇄의 면 내 방향의 배향을 촉진시키기 때문에, 면 내 복굴절률( $\Delta n$ )을 억제할 수 있다. 이러한 관점에서, A1 잔기는, 폴리이미드에 포함되는 전체 디아민 잔기에 대하여, 바람직하게는 20몰% 이상, 보다 바람직하게는 50몰% 이상, 더욱 바람직하게는 70 내지 99몰%의 범위 내가 된다.

[0068] 또한, A1 잔기로서, 예를 들어 하기의 일반식 (1)로 표시되는 디아민 잔기를 바람직하게 들 수 있다.



[0069] 상기 일반식 (1)에 있어서,  $R_1$ ,  $R_2$ 는, 독립적으로, 할로겐 원자 혹은 페닐기로 치환되어 있어도 되는 탄소수 1 내지 3의 알킬기, 또는 탄소수 1 내지 3의 알콕시기 혹은 탄소수 2 내지 3의 알케닐기를 나타낸다.

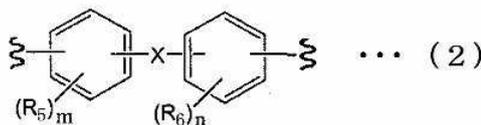
[0071] 일반식 (1)로 표시되는 디아민 잔기는, 질서 구조를 형성하기 쉬워, 특히 고온 환경 하에서의 면 내 복굴절률( $\Delta n$ )의 변화량을 유리하게 억제할 수 있다. 이러한 관점에서, 일반식 (1)로 표시되는 디아민 잔기는, 폴리이미드에 포함되는 전체 디아민 잔기에 대하여, 바람직하게는 20몰% 이상, 보다 바람직하게는 50몰% 이상, 더욱 바람직하게는 60 내지 90몰%의 범위 내가 된다.

[0072] 일반식 (1)로 표시되는 디아민 잔기의 바람직한 구체예로서는, 2,2'-디메틸-4,4'-디아미노비페닐(m-TB), 2,2'-디에틸-4,4'-디아미노비페닐(m-EB), 2,2'-디에톡시-4,4'-디아미노비페닐(m-EOB), 2,2'-디프로폭시-4,4'-디아미노비페닐(m-POB), 2,2'-n-프로필-4,4'-디아미노비페닐(m-NPB), 2,2'-디비닐-4,4'-디아미노비페닐(VAB), 4,4'-디아미노비페닐, 4,4'-디아미노-2,2'-비스(트리플루오로메틸)비페닐(TFMB) 등의 디아민 화합물로부터 유도되는 디아민 잔기를 들 수 있다. 이들 중에서도 특히, 2,2'-디메틸-4,4'-디아미노비페닐(m-TB)은, 질서 구조를 형성하기 쉬워, 고온 환경 하에서의 면 내 복굴절률( $\Delta n$ )의 변화량을 작게 할 수 있으므로 특히 바람직하다.

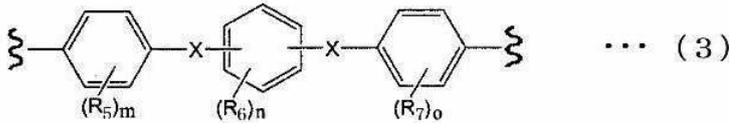
[0073] 일반식 (1)로 표시되는 디아민 잔기 이외의 디아민 잔기로서는, p-페닐렌디아민(p-PDA), m-페닐렌디아민(m-PDA) 등으로부터 유도되는 디아민 잔기를 바람직하게 들 수 있고, 보다 바람직하게는 p-PDA로부터 유도되는 디아민 잔기(이하, PDA 잔기라고도 한다)가 좋다. PDA 잔기는, 폴리이미드에 포함되는 전체 디아민 잔기에 대하여, 바람직하게는 0 내지 80몰%의 범위 내, 보다 바람직하게는 0 내지 50몰%의 범위 내가 된다. PDA 잔기는 임의이지만, 열 팽창 계수의 제어와 유리 전이 온도의 제어의 역할을 담당하는 잔기이다.

[0074] 또한, 본 명세서에 있어서, 「디아민 화합물」은, 말단에 2개 아미노기에 있어서의 수소 원자가 치환되어 있어도 되고, 예를 들어  $-NR_3R_4$ (여기서,  $R_3$ ,  $R_4$ 는, 독립적으로 알킬기 등의 임의의 치환기를 의미한다)여도 된다.

[0075] 또한, 폴리이미드 필름으로 한 경우의 신도 및 절곡 내성 등을 향상시키기 위하여, 폴리이미드가, 하기의 일반식 (2) 내지 (4)로 표시되는 디아민 잔기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 디아민 잔기를 포함하는 것이 바람직하다.

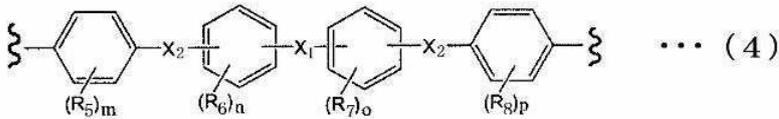


[0076] 상기 식 (2)에 있어서,  $R_5$  및  $R_6$ 은 각각 독립적으로, 할로겐 원자, 또는 탄소수 1 내지 4의 할로젠 원자로 치환되어도 되는 알킬기 혹은 알콕시기, 또는 알케닐기를 나타내고, X는 독립적으로  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-CH_2-$ ,  $-CH(CH_3)-$ ,  $-C(CH_3)_2-$ ,  $-CO-$ ,  $-COO-$ ,  $-SO_2-$ ,  $-NH-$  또는  $-NHCO-$ 로부터 선택되는 2가의 기를 나타내고, m 및 n은 독립적으로 0 내지 4의 정수를 나타낸다.



[0078]

[0079] 상기 식 (3)에 있어서, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> 및 R<sub>7</sub>은 각각 독립적으로, 할로젠 원자, 또는 탄소수 1 내지 4의 할로젠 원자로 치환되어도 되는 알킬기 혹은 알콕시기, 또는 알케닐기를 나타내고, X는 독립적으로 -O-, -S-, -CH<sub>2</sub>-, -CH(CH<sub>3</sub>)-, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, -CO-, -COO-, -SO<sub>2</sub>-, -NH- 또는 -NHCO-로부터 선택되는 2가의 기를 나타내고, m, n 및 o는 독립적으로 0 내지 4의 정수를 나타낸다.



[0080]

[0081] 상기 식 (4)에 있어서, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub> 및 R<sub>8</sub>은 각각 독립적으로, 할로젠 원자, 또는 탄소수 1 내지 4의 할로젠 원자로 치환되어도 되는 알킬기 혹은 알콕시기, 또는 알케닐기를 나타내고, X<sub>1</sub> 및 X<sub>2</sub>는 각각 독립적으로 단결합, -O-, -S-, -CH<sub>2</sub>-, -CH(CH<sub>3</sub>)-, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, -CO-, -COO-, -SO<sub>2</sub>-, -NH- 또는 -NHCO-로부터 선택되는 2가의 기를 나타내지만, X<sub>1</sub> 및 X<sub>2</sub>의 양쪽이 단결합인 경우를 제외하는 것으로 하고, m, n, o 및 p는 독립적으로 0 내지 4의 정수를 나타낸다.

[0082] 또한, 「독립적으로」란, 상기 식 (2) 내지 (4) 중 하나에 있어서 또는 (2) 내지 (4)에 있어서, 복수의 연결기 X, 연결기 X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, 복수의 치환기 R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>, 또한, 정수 m, n, o, p가, 동일해도 되고, 상이해도 됨을 의미한다.

[0083] 일반식 (2) 내지 (4)로 표시되는 디아민 잔기는, 굴곡성의 부위를 가지므로, 폴리이미드 필름에 유연성을 부여할 수 있다. 여기서, 일반식 (3) 및 (4)로 표시되는 디아민 잔기는, 벤젠환이 3개 또는 4개이므로, 열 팽창 계수(CTE)의 증가를 억제하기 위하여, 벤젠환에 결합하는 말단기는 파라 위치로 하는 것이 바람직하다. 또한, 폴리이미드 필름에 유연성을 부여하면서 열 팽창 계수(CTE)의 증가를 억제하는 관점에서, 일반식 (2) 내지 (4)로 표시되는 디아민 잔기는, 폴리이미드에 포함되는 전체 디아민 잔기에 대하여, 바람직하게는 10 내지 40몰%의 범위 내, 보다 바람직하게는 10 내지 30몰%의 범위 내가 된다. 일반식 (2) 내지 (4)로 표시되는 디아민 잔기가 10몰% 미만이면 필름으로 한 경우의 신도가 저하되어, 절곡 내성 등의 저하가 발생한다. 한편, 40몰%를 초과하면, 분자의 배향성이 저하되어, 저CTE화가 곤란해진다.

[0084] 일반식 (2)에 있어서, m 및 n의 하나 이상이 0인 것이 바람직하고, 또한, 기 R<sub>5</sub> 및 R<sub>6</sub>의 바람직한 예로서는, 탄소수 1 내지 4의 할로젠 원자로 치환되어도 되는 알킬기, 혹은 탄소수 1 내지 3의 알콕시기, 또는 알케닐기를 들 수 있다. 또한, 일반식 (2)에 있어서, 연결기 X의 바람직한 예로서는, -O-, -S-, -CH<sub>2</sub>-, -CH(CH<sub>3</sub>)-, -SO<sub>2</sub>- 또는 -CO-를 들 수 있다. 일반식 (2)로 표시되는 디아민 잔기의 바람직한 구체예로서는, 4,4'-디아미노디페닐에테르(4,4'-DAPE), 3,3'-디아미노디페닐에테르, 3,4'-디아미노디페닐에테르, 4,4'-디아미노디페닐메탄, 3,3'-디아미노디페닐메탄, 3,4'-디아미노디페닐메탄, 4,4'-디아미노디페닐프로판, 3,3'-디아미노디페닐프로판, 3,4'-디아미노디페닐프로판, 4,4'-디아미노디페닐술포드, 3,3'-디아미노디페닐술포드, 3,4'-디아미노디페닐술포드, 4,4'-디아미노디페닐술포드, 3,3'-디아미노디페닐술포드, 4,4'-디아미노벤조페논, 3,4'-디아미노벤조페논, 3,3'-디아미노벤조페논 등의 디아민 화합물로부터 유도되는 디아민 잔기를 들 수 있다.

[0085] 일반식 (3)에 있어서, m, n 및 o의 하나 이상이 0인 것이 바람직하고, 또한, 기 R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> 및 R<sub>7</sub>의 바람직한 예로서는, 탄소수 1 내지 4의 할로젠 원자로 치환되어도 되는 알킬기, 혹은 탄소수 1 내지 3의 알콕시기, 또는 알케닐기를 들 수 있다. 또한, 일반식 (3)에 있어서, 연결기 X의 바람직한 예로서는, -O-, -S-, -CH<sub>2</sub>-, -CH(CH<sub>3</sub>)-,

-SO<sub>2</sub>- 또는 -CO-를 들 수 있다. 일반식 (3)으로 표시되는 디아민 잔기의 바람직한 구체예로서는, 1,3-비스(4-아미노페녹시)벤젠(TPE-R), 1,4-비스(4-아미노페녹시)벤젠(TPE-Q), 비스(4-아미노페녹시)-2,5-디-tert-부틸벤젠(DTBAB), 4,4-비스(4-아미노페녹시)벤조페논(BAPK), 1,3-비스[2-(4-아미노페닐)-2-프로필]벤젠, 1,4-비스[2-(4-아미노페닐)-2-프로필]벤젠 등의 디아민 화합물로부터 유도되는 디아민 잔기를 들 수 있다.

[0086] 일반식 (4)에 있어서, m, n, o 및 p의 하나 이상이 0인 것이 바람직하고, 또한, 기 R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub> 및 R<sub>8</sub>의 바람직한 예로서는, 탄소수 1 내지 4의 할로겐 원자로 치환되어도 되는 알킬기, 혹은 탄소수 1 내지 3의 알콕시기, 또는 알케닐기를 들 수 있다. 또한, 일반식 (4)에 있어서, 연결기 X<sub>1</sub> 및 X<sub>2</sub>의 바람직한 예로서는, 단결합, -O-, -S-, -CH<sub>2</sub>-, -CH(CH<sub>3</sub>)-, -SO<sub>2</sub>- 또는 -CO-를 들 수 있다. 단, 굴곡 부위를 부여하는 관점에서, 연결기 X<sub>1</sub> 및 X<sub>2</sub>의 양쪽이 단결합인 경우를 제외하는 것으로 한다. 일반식 (4)로 표시되는 디아민 잔기의 바람직한 구체예로서는, 4,4'-비스(4-아미노페녹시)비페닐(BAPB), 2,2'-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판(BAPP), 2,2'-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]에테르(BAPE), 비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]술폰 등의 디아민 화합물로부터 유도되는 디아민 잔기를 들 수 있다.

[0087] 그 밖의 디아민 잔기로서는, 예를 들어 2,2-비스-[4-(3-아미노페녹시)페닐]프로판, 비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]술폰, 비스[4-(3-아미노페녹시)비페닐], 비스[1-(3-아미노페녹시)]비페닐, 비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]메탄, 비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]에테르, 비스[4-(3-아미노페녹시)]벤조페논, 9,9-비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]플루오렌, 2,2-비스-[4-(4-아미노페녹시)페닐]헥사플루오로프로판, 2,2-비스-[4-(3-아미노페녹시)페닐]헥사플루오로프로판, 3,3'-디메틸-4,4'-디아미노비페닐, 4,4'-메틸렌디-o-톨루이딘, 4,4'-메틸렌디-2,6-크실리딘, 4,4'-메틸렌-2,6-디에틸아닐린, 3,3'-디아미노디페닐에탄, 3,3'-디아미노비페닐, 3,3'-디메톡시벤지딘, 3,3"-디아미노-p-테르페닐, 4,4'-[1,4-페닐렌비스(1-메틸에틸리덴)]비스아닐린, 4,4'-[1,3-페닐렌비스(1-메틸에틸리덴)]비스아닐린, 비스(p-아미노시클로헥실)메탄, 비스(p-β-아미노-t-부틸페닐)에테르, 비스(p-β-메틸-δ-아미노펜틸)벤젠, p-비스(2-메틸-4-아미노펜틸)벤젠, p-비스(1,1-디메틸-5-아미노펜틸)벤젠, 1,5-디아미노나프탈렌, 2,6-디아미노나프탈렌, 2,4-비스(β-아미노-t-부틸)톨루엔, 2,4-디아미노톨루엔, m-크실렌-2,5-디아민, p-크실렌-2,5-디아민, m-크실릴렌디아민, p-크실릴렌디아민, 2,6-디아미노피리딘, 2,5-디아미노피리딘, 2,5-디아미노-1,3,4-옥사디아졸, 피페라진 등의 방향족 디아민 화합물로부터 유도되는 디아민 잔기를 들 수 있다.

[0088] 폴리이미드에 있어서, 상기 테트라카르복실산 잔기 및 디아민 잔기의 종류나, 2종 이상의 테트라카르복실산 잔기 또는 디아민 잔기를 적용하는 경우의 각각의 몰비를 선정함으로써, 열 팽창 계수, 저장 탄성률, 인장 탄성률 등을 제어할 수 있다. 또한, 폴리이미드의 구조 단위를 복수 갖는 경우는, 블록으로서 존재해도, 랜덤하게 존재하고 있어도 되지만, 면 내 복굴절률(Δn)의 변동을 억제하는 관점에서, 랜덤하게 존재하는 것이 바람직하다.

[0089] <폴리이미드 필름의 제조 방법>

[0090] 본 실시 형태의 폴리이미드 필름의 제조 방법의 형태로서, 예를 들어 [1] 지지 기재에, 폴리이미드산의 용액을 도포·건조한 후, 이미드화하여 폴리이미드 필름을 제조하는 방법, [2] 지지 기재에, 폴리이미드산의 용액을 도포·건조한 후, 폴리이미드산의 겔 필름을 지지 기재로부터 박리하고, 이미드화하여 폴리이미드 필름을 제조하는 방법이 있다. 또한, 본 실시 형태의 폴리이미드 필름이, 복수층의 폴리이미드층을 포함하는 폴리이미드 필름인 경우, 그의 제조 방법의 형태로서는, 예를 들어 [3] 지지 기재에, 폴리이미드산의 용액을 도포·건조함을 복수회 반복한 후, 이미드화를 행하는 방법(캐스트법), [4] 다층 압출에 의해, 동시에 폴리이미드산을 다층으로 적층한 상태에서 도포·건조한 후, 이미드화를 행하는 방법(다층 압출법) 등을 들 수 있다.

[0091] 상기 [1]의 방법은, 예를 들어 다음의 공정 1a 내지 1c;

[0092] (1a) 지지 기재에 폴리이미드산의 용액을 도포하고, 건조시키는 공정과,

[0093] (1b) 지지 기재 위에서 폴리이미드산을 열 처리하여 이미드화함으로써 폴리이미드층을 형성하는 공정과,

[0094] (1c) 지지 기재와 폴리이미드층을 분리함으로써 폴리이미드 필름을 얻는 공정,

[0095] 을 포함할 수 있다.

[0096] 상기 [2]의 방법은, 예를 들어 다음의 공정 2a 내지 2c;

[0097] (2a) 지지 기재에 폴리이미드산의 용액을 도포하고, 건조시키는 공정과,

- [0098] (2b) 지지 기재와 폴리아미드산의 겔 필름을 분리하는 공정과,
- [0099] (2c) 폴리아미드산의 겔 필름을 열 처리하여 이미드화함으로써 폴리아미드 필름을 얻는 공정,
- [0100] 을 포함할 수 있다.
- [0101] 상기 [3]의 방법은, 상기 [1]의 방법 또는 [2]의 방법에 있어서, 공정 1a 또는 공정 2a를 복수회 반복하여, 지지 기재 위에 폴리아미드산의 적층 구조체를 형성하는 것 이외에는, 상기 [1]의 방법 또는 [2]의 방법과 마찬가지로 실시할 수 있다.
- [0102] 상기 [4]의 방법은, 상기 [1]의 방법의 공정 1a, 또는 [2]의 방법의 공정 2a에 있어서, 다층 압출에 의해, 동시에 폴리아미드산의 적층 구조체를 도포하고, 건조시키는 것 이외에는, 상기 [1]의 방법 또는 [2]의 방법과 마찬가지로 실시할 수 있다.
- [0103] 본 발명에서 제조되는 폴리아미드 필름은, 지지 기재 위에서 폴리아미드산의 이미드화를 완결시키는 것이 바람직하다. 폴리아미드산의 수지층이 지지 기재에 고정된 상태에서 이미드화되므로, 이미드화 과정에 있어서의 폴리아미드층의 신축 변화를 억제하여, 폴리아미드 필름의 두께나 치수 정밀도를 유지할 수 있다.
- [0104] 또한, 지지 기재 위의 폴리아미드산의 겔 필름을 분리하고, 폴리아미드산의 겔 필름을 1축 연신 또는 2축 연신과 동시 혹은 연속적으로 이미드화를 행하는 방법에 의해, 면 내 복굴절률( $\Delta n$ )을 제어해도 된다. 이때,  $\Delta n$ 을 보다 정밀하게 고도로 제어하기 위하여, 연신 조작 및 이미드화 시의 승온 속도, 이미드화의 완결 온도, 하중 등의 조건을 적절히 조정하는 것이 바람직하다.
- [0105] <폴리아미드의 합성>
- [0106] 일반적으로 폴리아미드는, 테트라카르복실산 이무수물과, 디아민 화합물을 용매 중에서 반응시켜, 폴리아미드산을 생성한 뒤 가열 폐환시킴으로써 제조할 수 있다. 예를 들어, 테트라카르복실산 이무수물과 디아민 화합물을 거의 등몰로 유기 용매 중에 용해시키고, 0 내지 100℃의 범위 내의 온도에서 30분 내지 24시간 교반하고 중합 반응시킴으로써 폴리아미드의 전구체인 폴리아미드산이 얻어진다. 반응에 있어서는, 생성되는 전구체가 유기 용매 중에 5 내지 30중량%의 범위 내, 바람직하게는 10 내지 20중량%의 범위 내로 되도록 반응 성분을 용해한다. 중합 반응에 사용하는 유기 용매로서는, 예를 들어 N,N-디메틸포름아미드(DMF), N,N-디메틸아세트아미드(DMAc), N,N-디에틸아세트아미드, N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 2-부타논, 디메틸술폰(DMSO), 헥사메틸포스포르아미드, N-메틸카프로락탐, 황산디메틸, 시클로헥사논, 디옥산, 테트라히드로푸란, 디글라임, 트리글라임, 크레졸 등을 들 수 있다. 이들 용매를 2종 이상 병용하여 사용할 수도 있고, 또 크실렌, 톨루엔과 같은 방향족 탄화수소의 병용도 가능하다. 또한, 이러한 유기 용매의 사용량으로서는 특별히 제한되는 것은 아니지만, 중합 반응에 의해 얻어지는 폴리아미드산 용액의 농도가 5 내지 30중량% 정도가 되는 사용량으로 조정하여 사용하는 것이 바람직하다.
- [0107] 합성된 폴리아미드산은, 통상, 반응 용매 용액으로서 사용함이 유리하지만, 필요에 따라 농축, 희석 또는 다른 유기 용매로 치환할 수 있다. 또한, 폴리아미드산은 일반적으로 용매 가용성이 우수하므로, 유리하게 사용된다. 폴리아미드산의 용액의 점도는, 500cps 내지 100,000cps의 범위 내인 것이 바람직하다. 이 범위를 벗어나면, 코터 등에 의한 도공 작업 시에 필름에 두께 불균일, 줄무늬 등의 불량 발생하기 쉬워진다. 폴리아미드산을 이미드화시키는 방법은, 특별히 제한되지 않고, 예를 들어 상기 용매 중에서, 80 내지 400℃의 범위 내의 온도 조건에서 1 내지 24시간에 걸쳐 가열한다는 열 처리가 적합하게 채용된다.
- [0108] <금속장 적층판>
- [0109] 본 실시 형태의 금속장 적층판에 있어서의 금속층의 재질로서는, 특별히 제한은 없지만, 예를 들어 구리, 스테인리스, 철, 니켈, 베릴륨, 알루미늄, 아연, 인듐, 은, 금, 주석, 지르코늄, 탄탈륨, 티타늄, 납, 마그네슘, 망간 및 이들의 합금 등을 들 수 있다. 이 중에서도, 특히 구리 또는 구리 합금이 바람직하다.
- [0110] 금속층의 두께는 특별히 한정되는 것은 아니나, 예를 들어 금속층으로서 구리박을 사용하는 경우, 바람직하게는 35 $\mu\text{m}$  이하이고, 보다 바람직하게는 5 내지 25 $\mu\text{m}$ 의 범위 내가 된다. 생산 안정성 및 핸들링성의 관점에서, 구리박의 두께의 하한값은 5 $\mu\text{m}$ 로 하는 것이 바람직하다.
- [0111] 본 실시 형태의 금속장 적층판은, 폴리아미드 필름과 금속층의 접착성을 높이기 위하여, 폴리아미드 필름의 표면에 예를 들어 플라즈마 처리 등의 개질 처리를 실시해도 된다. 또한, 폴리아미드 필름에 있어서의 금속층에 접하는 층이, 예를 들어 열 가소성 폴리아미드층을 적층해도 된다. 본 실시 형태의 금속장 적층판은, 편면 금

속장 적층판이어도 되고, 양면 금속장 적층판이어도 된다.

- [0112] 본 실시 형태의 금속장 적층판은, 예를 들어 본 실시 형태의 폴리이미드 필름을 포함하여 구성되는 수지 필름을 준비하고, 이것에 금속을 스퍼터링하여 시드층을 형성한 후, 예를 들어 구리 도금에 의해 구리층을 형성해도 된다.
- [0113] 또한, 본 실시 형태의 금속장 적층판은, 본 실시 형태의 폴리이미드 필름을 포함하여 구성되는 수지 필름을 준비하고, 이것에 금속박을 열 압착 등의 방법으로 라미네이트함으로써 제조해도 된다.
- [0114] <회로 기판>
- [0115] 본 실시 형태의 금속장 적층판은, 주로 FPC 등의 회로 기판의 재료로서 유용하다. 즉, 본 실시 형태의 금속장 적층판의 금속층을 통상의 방법에 의해 패턴상으로 가공하여 배선층을 형성함으로써, 본 발명의 일 실시 형태인 FPC 등의 회로 기판을 제조할 수 있다.
- [0116] [실시에]
- [0117] 이하에 실시예를 나타내고, 본 발명의 특징을 보다 구체적으로 설명한다. 단, 본 발명의 범위는, 실시예에 한정되지는 않는다. 또한, 이하의 실시예에 있어서, 특별히 언급하지 않는 한 각종 측정, 평가는 하기에 의한 것이다.
- [0118] [열 팽창 계수(CTE)의 측정]
- [0119] 3mm×20mm의 사이즈의 폴리이미드 필름을, 서모메커니컬 애널라이저(Bruker사제, 상품명; 4000SA)를 사용하여, 5.0g의 하중을 가하면서 일정한 승온 속도로 30℃부터 250℃까지 승온시키고, 또한 그 온도에서 10분 유지한 후, 5℃/분의 속도로 냉각하고, 250℃부터 100℃까지의 평균 열 팽창 계수(열 팽창 계수)를 구하였다. 또한, CTE-MD란, 긴 변(MD) 방향의 열 팽창 계수, CTE-TD란, 폭(TD) 방향의 열 팽창 계수이다.
- [0120] [면 내 리타레이션(RO)의 측정]
- [0121] 복굴절률계(포토닉 래티스사제, 상품명; 와이드 레인지 복굴절 평가 시스템 WPA-100, 측정 에어리어; MD: 200mm×TD: 150mm)를 사용하여, 소정의 샘플의 면 내 방향의 리타레이션을 구하였다. 또한, 입사각은 0°, 측정 파장은 543nm이다.
- [0122] [면 내 리타레이션(RO)의 평가용 샘플의 제조]
- [0123] 폴리이미드 필름에 있어서의 TD 방향의 좌우 2개의 단부(Left 및 Right) 및 중앙부(Center) 각각에 있어서, A4 사이즈(TD: 210mm×MD: 297mm)로 절단하여, 샘플 L(Left), 샘플 R(Right) 및 샘플 C(Center)를 제조하였다.
- [0124] [면 내 복굴절률( $\Delta n$ )의 평가]
- [0125] 샘플 L, 샘플 R 및 샘플 C 각각에 대하여 면 내 리타레이션(RO)을 각각 측정하였다. 각 샘플의 측정값의 최댓값을 평가용 샘플의 두께로 나눈 값을 「면 내 복굴절률( $\Delta n$ )」로 하였다.
- [0126] [두께 방향의 리타레이션(ROL) 및 복굴절률( $\Delta n_z$ )의 측정]
- [0127] 폴리이미드 필름의 울트라 마이크로톰에 의한 박막 절단에 의해 제조한 샘플(두께; 0.5 $\mu$ m)을, 현미경형 복굴절률계(포토닉 래티스사제, 상품명; 현미경 설치용 복굴절 분포 관찰 카메라 PI-micro)를 사용하여, 두께 방향의 리타레이션(ROL)을 측정하였다. 또한, 입사각은 0°, 측정 파장은 520nm이다. 또한, ROL의 값을 박막 절단 샘플의 두께(0.5 $\mu$ m)로 나눈 값을 「복굴절률( $\Delta n_z$ )」로 하였다.
- [0128] [휨의 측정]
- [0129] 폴리이미드 필름의 휨은, 50mm×50mm의 사이즈의 폴리이미드 필름을 23℃, 습도 50% 하에서, 20시간 조습 후, 샘플의 중앙부의 볼록면이 평평한 면 위에 접하도록 정치하고, 샘플의 4 모서리의 정치면으로부터의 들뜸의 거리를 측정하여, 그의 평균값을 평균 휨량으로 하였다.
- [0130] 실시예 및 비교예에 사용한 약호는, 이하의 화합물을 나타낸다.
- [0131] m-TB: 2,2'-디메틸-4,4'-디아미노비페닐
- [0132] DAPE: 4,4'-디아미노디페닐에테르

- [0133] PMDA: 피로멜리트산 이무수물
- [0134] BPDA: 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산 이무수물
- [0135] DMAc: N,N-디메틸아세트아미드
- [0136] (합성예 1)
- [0137] 질소 기류 하에서, 300ml의 세퍼러블 플라스크에, 고형분 농도가 15중량%가 되도록, 2.550g의 DAPE(0.0127몰), 15.333g의 m-TB(0.0721몰) 및 212.5g의 DMAc를 투입하고, 실온에서 교반하여 용해시켰다. 이어서, 6.0847g의 BPDA(0.0207몰) 및 13.532g의 PMDA(0.0620몰)를 첨가한 후, 실온에서 3시간 교반을 계속하여 중합 반응을 행하여, 폴리아미드산 용액 a를 제조하였다.
- [0138] 이어서, 폴리아미드산 용액 a를 스테인리스제의 지지 기재 위에, 경화 후의 두께가 약 25 $\mu$ m가 되도록 균일하게 도포한 후, 130 $^{\circ}$ C에서 가열 건조하였다. 또한, 130 $^{\circ}$ C부터 360 $^{\circ}$ C까지 단계적인 열 처리를 행하여, 이미드화를 완결하여, 수지 필름 1(CTE; 7.6ppm/K)을 제조하였다.
- [0139] (합성예 2)
- [0140] 질소 기류 하에서, 300ml의 세퍼러블 플라스크에, 고형분 농도가 15중량%가 되도록, 1.188g의 DAPE(0.0059몰), 16.740g의 m-TB(0.0787몰) 및 212.5g의 DMAc를 투입하고, 실온에서 교반하여 용해시켰다. 이어서, 6.071g의 BPDA(0.0206몰) 및 13.502g의 PMDA(0.0618몰)를 첨가한 후, 실온에서 3시간 교반을 계속하여 중합 반응을 행하여, 폴리아미드산 용액 b를 제조하였다.
- [0141] 이어서, 폴리아미드산 용액 b를 스테인리스제의 지지 기재 위에, 경화 후의 두께가 약 25 $\mu$ m가 되도록 균일하게 도포한 후, 130 $^{\circ}$ C에서 가열 건조하였다. 또한, 130 $^{\circ}$ C부터 360 $^{\circ}$ C까지 단계적인 열 처리를 행하여, 이미드화를 완결하여, 수지 필름 2(CTE; 3.9ppm/K)를 제조하였다.
- [0142] (합성예 3)
- [0143] 질소 기류 하에서, 300ml의 세퍼러블 플라스크에, 고형분 농도가 15중량%가 되도록, 0.862g의 DAPE(0.0043몰), 17.381g의 m-TB(0.0817몰) 및 212.5g의 DMAc를 투입하고, 실온에서 교반하여 용해시켰다. 이어서, 3.703g의 BPDA(0.0126몰) 및 15.554g의 PMDA(0.0712몰)를 첨가한 후, 실온에서 3시간 교반을 계속하여 중합 반응을 행하여, 폴리아미드산 용액 c를 제조하였다.
- [0144] 이어서, 폴리아미드산 용액 c를 스테인리스제의 지지 기재 위에, 경화 후의 두께가 약 25 $\mu$ m가 되도록 균일하게 도포한 후, 130 $^{\circ}$ C에서 가열 건조하였다. 또한, 130 $^{\circ}$ C부터 360 $^{\circ}$ C까지 단계적인 열 처리를 행하여, 이미드화를 완결하여, 수지 필름 3(CTE; 1.3ppm/K)을 제조하였다.
- [0145] (제작예 1)
- [0146] 두께 18 $\mu$ m의 구리박 위에 합성예 1에서 제조한 폴리아미드산 용액 a를 180 $\mu$ m의 두께로 균일하게 도포한 뒤, 130 $^{\circ}$ C에서 가열 건조하여, 용제를 제거하였다. 이어서, 160 $^{\circ}$ C부터 360 $^{\circ}$ C까지 약 15 $^{\circ}$ C/분의 승온 속도로 열 처리하고 이미드화시켜, 두께 25 $\mu$ m의 폴리이미드층이 구리박 위에 형성된 지지 기재 1을 제조하였다.
- [0147] [실시에 1]
- [0148] 지지 기재 1의 폴리이미드층측의 면에, 합성예 2에서 제조한 폴리아미드산 용액 b를 경화 후의 두께가 약 25 $\mu$ m가 되도록 균일하게 도포한 후, 130 $^{\circ}$ C에서 가열 건조하였다. 그 후, 130 $^{\circ}$ C부터 360 $^{\circ}$ C까지, 단계적인 열 처리를 행하여, 이미드화를 완결하고, 상온까지 냉각 후, 지지 기재 1로부터 박리함으로써, 폴리이미드 필름 1을 제조하였다.
- [0149] 폴리이미드 필름 1의 평가 결과는 다음과 같다. 또한, 지지 기재로부터 박리 전의 폴리이미드 필름에 있어서, 지지 기재에 접하고 있는 면을 A면으로 하고, 다른 한쪽의 표면을 B면으로 한다.
- [0150] CTE; 3.9ppm/K
- [0151] CTE-MD; 3.8ppm/K
- [0152] CTE-TD; 4.0ppm/K
- [0153] 먼 내 리타레이션(RO); 18nm

- [0154] 면 내 복굴절률( $\Delta n$ );  $0.72 \times 10^{-3}$
- [0155] 평균 휨량; 1.0mm
- [0156] A면으로부터 깊이 방향으로  $4\mu\text{m}$  지점의 리타레이션(ROL); 70nm
- [0157] B면으로부터 깊이 방향으로  $20\mu\text{m}$  지점의 리타레이션(ROL); 69nm
- [0158] A면으로부터 깊이 방향으로  $4\mu\text{m}$  지점의 복굴절률( $\Delta n_z$ );  $140 \times 10^{-3}$
- [0159] B면으로부터 깊이 방향으로  $20\mu\text{m}$  지점의 복굴절률( $\Delta n_z$ );  $138 \times 10^{-3}$
- [0160] [실시예 2]
- [0161] 지지 기재 1의 폴리이미드층측의 면에, 합성예 3에서 제조한 폴리이미드산 용액 c를 경화 후의 두께가 약  $12.5\mu\text{m}$ 가 되도록 균일하게 도포한 후,  $130^\circ\text{C}$ 에서 가열 건조하였다. 그 위에 합성예 1에서 제조한 폴리이미드산 용액 a를 경화 후의 두께가 약  $12.5\mu\text{m}$ 가 되도록 균일하게 도포하고,  $130^\circ\text{C}$ 에서 가열 건조한 후,  $130^\circ\text{C}$ 부터  $360^\circ\text{C}$ 까지, 단계적인 열 처리를 행하여, 이미드화를 완결하고, 상온까지 냉각 후, 지지 기재 1로부터 박리함으로써, 폴리이미드 필름 2를 제조하였다.
- [0162] 폴리이미드 필름 2의 평가 결과는 다음과 같다.
- [0163] 각 층의 CTE; 1.5ppm/K(A면측) 및 8.2ppm/K(B면측)
- [0164] CTE-MD; 6.6ppm/K
- [0165] CTE-TD; 6.1ppm/K
- [0166] 면 내 리타레이션(RO); 11nm
- [0167] 면 내 복굴절률( $\Delta n$ );  $0.44 \times 10^{-3}$
- [0168] 평균 휨량; 1.2mm
- [0169] 제1 폴리이미드층(A면측)과 제2 폴리이미드층(B면측)의 CTE차(CTE2-CTE1); 6.7ppm/K
- [0170] [실시예 3]
- [0171] 지지 기재 1의 폴리이미드층측의 면에, 합성예 3에서 제조한 폴리이미드산 용액 c를 경화 후의 두께가 약  $16\mu\text{m}$ 가 되도록 균일하게 도포한 후,  $130^\circ\text{C}$ 에서 가열 건조하였다. 그 위에 합성예 2에서 제조한 폴리이미드산 용액 b를 경화 후의 두께가 약  $9\mu\text{m}$ 가 되도록 균일하게 도포하고,  $130^\circ\text{C}$ 에서 가열 건조한 후,  $130^\circ\text{C}$ 부터  $360^\circ\text{C}$ 까지, 단계적인 열 처리를 행하여, 이미드화를 완결하고, 상온까지 냉각 후, 지지 기재 1로부터 박리함으로써, 폴리이미드 필름 3을 제조하였다.
- [0172] 폴리이미드 필름 3의 평가 결과는 다음과 같다.
- [0173] 각 층의 CTE; 2.5ppm/K(A면측) 및 5.1ppm/K(B면측)
- [0174] CTE-MD; 4.0ppm/K
- [0175] CTE-TD; 4.3ppm/K
- [0176] 면 내 리타레이션(RO); 3.0nm
- [0177] 면 내 복굴절률( $\Delta n$ );  $0.12 \times 10^{-3}$
- [0178] 평균 휨량; 0.7mm
- [0179] 제1 폴리이미드층(A면측)과 제2 폴리이미드층(B면측)의 CTE차(CTE2-CTE1); 2.6ppm/K
- [0180] 롤·투·롤 스퍼터링 장치의 스퍼터링 캐소드에, 하지 금속층을 성막하는 위한 니켈-20중량% 크롬 합금 타깃과, 구리 타깃을 각각 장착하였다. 폴리이미드 필름 3을 세트한 장치 내를 진공 배기한 후, 아르곤 가스를 도입하여 장치 내의 압력을 1.3Pa로 유지하여 구리 박막층 부착 폴리이미드 필름 1을 제조하였다. 하지 금속층(니켈-20중량% 크롬 합금)의 막 두께는 20nm, 구리 박막층의 막 두께는 200nm였다.

- [0181] 구리 박막층 부착 폴리이미드 필름 1을 사용하여, 세미 애디티브법에 의해 도체 회로층을 형성하여, 회로 기판을 제조하였다.
- [0182] [실시예 4]
- [0183] 립 폭 200mm의 멀티 매니폴드식의 3층 공압출 3층 다이를 사용하여, 지지 기재 1에 가까운 측부터, 합성예 3에서 제조한 폴리이미드산 용액 c, 합성예 2에서 제조한 폴리이미드산 용액 b 순의 2층 구조로 되도록 지지 기재 1의 폴리이미드 수지층측의 면에 압출하여 유연 도포하였다. 그 후, 130℃ 내지 360℃의 온도에서 단계적인 열처리를 행하여, 이미드화를 완결하고, 상온까지 냉각 후, 지지 기재 1로부터 박리함으로써, 폴리이미드 필름 4를 제조하였다.
- [0184] 폴리이미드 필름 4의 평가 결과는 다음과 같다.
- [0185] 각 층의 CTE; 2.3ppm/K(A면측) 및 5.3ppm/K(B면측)
- [0186] CTE-MD; 4.2ppm/K
- [0187] CTE-TD; 4.5ppm/K
- [0188] 면 내 리타레이션(RO); 5nm
- [0189] 면 내 복굴절률( $\Delta n$ );  $0.20 \times 10^{-3}$
- [0190] 평균 휨량; 1.3mm
- [0191] 제1 폴리이미드층(A면측, 두께; 16 $\mu$ m)과 제2 폴리이미드층(B면측, 두께; 9 $\mu$ m)의 CTE차(CTE2-CTE1); 3.0ppm/K
- [0192] (참고예 1)
- [0193] 지지 기재 2(스테인리스제, 두께; 16 $\mu$ m)의 이형 처리한 면에, 합성예 2에서 제조한 폴리이미드산 용액 b를 경화 후의 두께가 약 35 $\mu$ m가 되도록 균일하게 도포한 후, 130℃에서 가열 건조하였다. 그 후, 130℃부터 380℃까지, 단계적인 열처리를 행하여, 이미드화를 완결하고, 상온까지 냉각 후, 지지 기재 2로부터 박리함으로써, 폴리이미드 필름 5를 제조하였다.
- [0194] 폴리이미드 필름 5의 평가 결과는 다음과 같다.
- [0195] CTE-MD; 3.9ppm/K
- [0196] CTE-TD; 3.8ppm/K
- [0197] 면 내 리타레이션(RO); 18nm
- [0198] 면 내 복굴절률( $\Delta n$ );  $0.51 \times 10^{-3}$
- [0199] 평균 휨량; 11.3mm
- [0200] (참고예 2)
- [0201] 합성예 1에서 얻어진 폴리이미드산 용액 a를 지지 기재 2 위에 경화 후의 두께가 약 16 $\mu$ m가 되도록 균일하게 도포한 후, 130℃에서 가열 건조하였다. 그 위에 합성예 2에서 얻어진 폴리이미드산 용액 b를 경화 후의 두께가 약 9 $\mu$ m가 되도록 균일하게 도포하고, 130℃에서 가열 건조한 후, 130℃부터 360℃까지 단계적인 열처리를 행하여, 이미드화를 완결하고, 상온까지 냉각 후, 지지 기재 2로부터 박리함으로써, 폴리이미드 필름 6을 제조하였다.
- [0202] 폴리이미드 필름 6의 평가 결과는 다음과 같다.
- [0203] CTE-MD; 13.5ppm/K
- [0204] CTE-TD; 14.6ppm/K
- [0205] 면 내 리타레이션(RO); 19.4nm
- [0206] 면 내 복굴절률( $\Delta n$ );  $0.78 \times 10^{-3}$

- [0207] 평균 휨량; 13.0mm
- [0208] [실시예 5]
- [0209] 지지 기재 2 위에 합성예 2에서 제조한 폴리아미드산 용액 b를 경화 후의 두께가 약 18 $\mu$ m가 되도록 균일하게 도포하고, 가열 건조하였다. 그 위에 합성예 3에서 제조한 폴리아미드산 용액 c를 경화 후의 두께가 약 20 $\mu$ m가 되도록 균일하게 도포하고, 가열 건조한 후, 열 처리를 행하여, 이미드화를 완결하고, 상온까지 냉각 후, 지지 기재 2로부터 박리함으로써, 폴리아미드 필름 7을 제조하였다.
- [0210] 폴리아미드 필름 7의 평가 결과는 다음과 같다.
- [0211] 각 층의 CTE; 2.6ppm/K(A면측) 및 7.8ppm/K(B면측)
- [0212] CTE-MD; 5.3ppm/K
- [0213] CTE-TD; 5.5ppm/K
- [0214] 면 내 복굴절률( $\Delta n$ );  $1.4 \times 10^{-3}$
- [0215] 평균 휨량; 8.0mm
- [0216] 제1 폴리아미드층(A면측, 두께; 18 $\mu$ m)과 제2 폴리아미드층(B면측, 두께; 20 $\mu$ m)의 CTE차(CTE2-CTE1); 5.2ppm/K
- [0217] 실시예 1 내지 5 및 참고예 1 내지 2는, 폴리아미드산 용액을 지지 기재 위에 도포하고, 지지 기재 위에서 건조 및 이미드화를 완결한 폴리아미드 필름이며, 어느 폴리아미드 필름에 있어서도 CTE 등방성이 좋아, 면 내 복굴절률도 낮기 때문에, 치수 안정성이 우수함이 확인되었다.
- [0218] 폴리아미드층이 단층인 실시예 1 및 참고예 1을 비교하면, 실시예 1에서는, 폴리아미드 필름의 두께 및 두께 방향의 복굴절률( $\Delta n_z$ )을 고정밀도로 제어하고 있으므로, 평균 휨량을 10mm 이하로 억제할 수 있었다. 폴리아미드층이 단층이며, 폴리아미드 필름의 두께가 35 $\mu$ m 이상인 참고예 1에서는, 평균 휨량이 10mm를 초과하는 결과가 되었지만, 실시예 5에서는, 폴리아미드층을 2층으로 함으로써, 평균 휨량을 10mm 이하로 억제할 수 있었다.
- [0219] 또한, 폴리아미드층이 복수층인 실시예 2 내지 실시예 5 및 참고예 2를 비교하면, 실시예 2 내지 4에서는, 지지 기재 위에 직접 적층한 층을 저열 팽창성의 제1 폴리아미드층으로 하고, 그 열 팽창 계수(CTE)를, 수식 (1)을 만족시키는 범위에서 제2 폴리아미드층의 CTE보다도 작게 설계함으로써, A면측에 대한 휨을 억제하여, 폴리아미드 필름의 평균 휨량을 10mm 이하로 억제할 수 있었다. 한편, 참고예 2에서는, 2층의 폴리아미드층 중, CTE가 큰 폴리아미드층을 A면측에 배치했기 때문에, 평균 휨량이 10mm를 초과하는 결과가 되었다. 지금까지, 지지 기재 위에 복수층의 폴리아미드층을 형성하는 경우에, 두께 방향의 복굴절률( $\Delta n_z$ )을 고려한 각 층 사이의 CTE의 제어를 행하지 않았기 때문에, 지지 기재 위에 직접 적층하는 폴리아미드층의 A면측의  $\Delta n_z$ 가 낮아져, B면측에 비하여 CTE가 증가되는 경향이 있고, 참고예 2와 같이 A면측에 대한 휨이 발생하기 쉽게 되어 있었다. 그것에 반하여, 실시예 2 내지 실시예 5에 기재한 바와 같이, 두께 방향의 복굴절률( $\Delta n_z$ )을 고려하여, 지지 기재 위에 직접 적층한 층을 제1 폴리아미드층으로서, 그 CTE를, 적층되는 다른 폴리아미드층(제2 폴리아미드층)의 CTE보다도 작게 설계함으로써, 휨의 발생이 억제된 다층 폴리아미드 필름을 제조할 수 있음을 확인할 수 있었다.
- [0220] 이상, 본 발명의 실시 형태를 예시된 목적으로 상세하게 설명했지만, 본 발명은 상기 실시 형태에 제약되지는 않는다.