



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0122661
 (43) 공개일자 2017년11월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B32B 27/28 (2006.01) *B32B 15/08* (2006.01)
B32B 15/20 (2006.01) *B32B 27/08* (2006.01)
 (52) CPC특허분류
B32B 27/281 (2013.01)
B32B 15/08 (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2017-0050975
 (22) 출원일자 2017년04월20일
 심사청구일자 없음
 (30) 우선권주장
 JP-P-2016-089514 2016년04월27일 일본(JP)

(71) 출원인
 신닛테츠 수미킨 가가쿠 가부시키키가이샤
 일본국 도쿄도 치요다쿠 소토칸다 4초메 14반 1고
 (72) 발명자
 마츠시타 유지
 일본국 도쿄도 치요다쿠 소토칸다 4초메 14반 1고
 신닛테츠 수미킨 가가쿠 가부시키키가이샤 나이
 카네코 카즈아키
 일본국 도쿄도 치요다쿠 소토칸다 4초메 14반 1고
 신닛테츠 수미킨 가가쿠 가부시키키가이샤 나이
 수토 요시키
 일본국 도쿄도 치요다쿠 소토칸다 4초메 14반 1고
 신닛테츠 수미킨 가가쿠 가부시키키가이샤 나이
 (74) 대리인
 하영욱

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **폴리이미드 필름 및 동장적층판**

(57) 요약

[과제] 고온 가공시에서의 치수 변화를 저감시킬 수 있는 폴리이미드 필름 및 이것을 이용한 동장적층판을 제공한다.

[해결수단] 비열가소성 폴리이미드층의 적어도 한쪽에 열가소성 폴리이미드층을 갖는 폴리이미드 필름으로서, (i) 열팽창계수가 10~30ppm/K의 범위 내; (ii) 열가소성 폴리이미드의 유리 전이 온도가 200℃ 이상 350℃ 이하의 범위 내; (iii) 면내 리타레이션(RO)의 값이 5nm 이상 50nm 이하의 범위 내; (iv) 폭 방향(TD 방향)의 RO의 편차(ΔRO)가 10nm 이하를 충족한다.

(52) CPC특허분류

B32B 15/20 (2013.01)

B32B 27/08 (2013.01)

B32B 2307/206 (2013.01)

B32B 2311/12 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

비열가소성 폴리이미드로 이루어지는 비열가소성 폴리이미드층의 적어도 한쪽에 열가소성 폴리이미드로 이루어지는 열가소성 폴리이미드층을 갖는 폴리이미드 필름으로서,

하기 조건(i)~조건(iv);

(i) 열팽창계수가 10~30ppm/K의 범위 내인 것;

(ii) 상기 열가소성 폴리이미드의 유리 전이 온도가 200℃ 이상 350℃ 이하의 범위 내인 것;

(iii) 면내 리타레이션(RO)의 값이 5nm 이상 50nm 이하의 범위 내인 것;

(iv) 폭 방향(TD 방향)의 면내 리타레이션(RO)의 편차(ΔRO)가 10nm 이하인 것을 충족하는 것을 특징으로 하는 폴리이미드 필름.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 (i)~(iv)의 조건에 추가하여,

(v) 온도 360℃의 환경 하, 압력 340MPa/m², 유지 시간 15분간의 가압 전후에 있어서의 면내 리타레이션(RO)의 변화량이 20nm 이하인 것을 더 충족하는 것을 특징으로 하는 폴리이미드 필름.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 (i)~(iv)의 조건에 추가하여,

(vi) 상기 비열가소성 폴리이미드는 테트라카르복실산 잔기 및 디아민 잔기를 포함하고, 상기 테트라카르복실산 잔기 및 디아민 잔기는 모두 방향족기이고, 상기 방향족기가 비페닐테트라일기 또는 비페닐렌기를 포함하는 것이며, 상기 테트라카르복실산 잔기 및 디아민 잔기의 합계 100몰부에 대하여 상기 비페닐테트라일기 또는 비페닐렌기가 40몰부 이상인 것을 더 충족하는 것을 특징으로 하는 폴리이미드 필름.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 (i)~(iv)의 조건에 추가하여,

(vii) 상기 열가소성 폴리이미드는 테트라카르복실산 잔기 및 디아민 잔기를 포함하고, 상기 테트라카르복실산 잔기 및 디아민 잔기는 모두 방향족기이고, 상기 방향족기가 비페닐테트라일기 또는 비페닐렌기를 포함하는 것이며, 상기 테트라카르복실산 잔기 및 디아민 잔기의 합계 100몰부에 대하여 상기 비페닐테트라일기 또는 비페닐렌기가 30몰부 이상 80몰부 이하의 범위 내에 있는 것을 더 충족하는 것을 특징으로 하는 폴리이미드 필름.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 비열가소성 폴리이미드에 포함되는 전체 테트라카르복실산 잔기의 100몰부에 대하여 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산 이무수물로부터 유도되는 테트라카르복실산 잔기가 20몰부 이상 70몰부 이하의 범위 내인 것을 특징으로 하는 폴리이미드 필름.

청구항 6

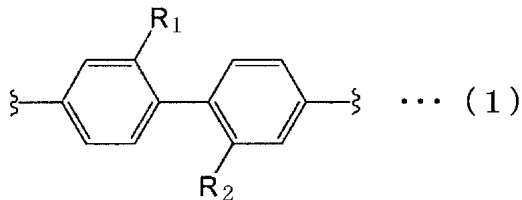
제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 열가소성 폴리이미드에 포함되는 전체 테트라카르복실산 잔기의 100몰부에 대하여 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산 이무수물로부터 유도되는 테트라카르복실산 잔기가 40몰부 이상인 것을 특징으로 하는 폴리이미드 필름.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 비열가소성 폴리이미드에 포함되는 전체 디아민 잔기의 100몰부에 대하여, 하기 일반식(1)으로 나타내어지는 디아민 잔기가 20몰부 이상인 것을 특징으로 하는 폴리이미드 필름.

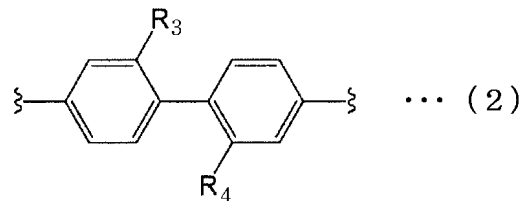


[식 중, R₁, R₂는 독립적으로 할로겐 원자 또는 페닐기로 치환되어 있어도 좋은 탄소수 1~3개의 알킬기 또는 탄소수 1~3개의 알콕시기 또는 탄소수 2~3개의 알케닐기를 나타낸다.]

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 열가소성 폴리이미드에 포함되는 전체 디아민 잔기의 100몰부에 대하여, 하기 일반식(2)으로 나타내어지는 디아민 잔기가 3몰부 이상 60몰부 이하의 범위 내인 것을 특징으로 하는 폴리이미드 필름.



[식 중, R₃, R₄는 독립적으로 할로겐 원자 또는 페닐기로 치환되어 있어도 좋은 탄소수 1~3개의 알킬기 또는 탄소수 1~3개의 알콕시기 또는 알케닐기를 나타낸다.]

청구항 9

절연층과, 상기 절연층의 적어도 한쪽의 면에 구리층을 구비한 동장적층판으로서,

상기 절연층이 상기 구리층의 표면에 접하는 열가소성 폴리이미드층과, 간접적으로 적층된 비열가소성 폴리이미드층을 갖고,

상기 절연층이 제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 기재된 폴리이미드 필름으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 동장적층판.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 구리층의 에칭 전후에 있어서의 길이 방향(MD 방향)의 치수 변화량 및 폭 방향(TD 방향)의 치수 변화량이 모두 2% 이하인 것을 특징으로 하는 동장적층판.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 폴리이미드 필름 및 동장적층판에 관한 것이다.

[0001]

배경 기술

- [0002] 최근, 전자 기기의 소형화, 경량화, 공간절약화의 진전에 따라, 얇고 경량이고, 가요성을 갖고, 굴곡을 반복해도 우수한 내구성을 갖는 플렉시블 프린트 배선판(FPC; Flexible Printed Circuits)의 수요가 증대하고 있다. FPC는 한정된 공간에서도 입체적이고 또한 고밀도의 실장이 가능하기 때문에, 예를 들면 HDD, DVD, 휴대전화 등의 전자 기기의 가동 부분의 배선이나 케이블, 커넥터 등의 부품으로 그 용도가 확대되고 있다.
- [0003] FPC는 동장적층판(CCL)의 구리층을 에칭하여 배선 가공함으로써 제조된다. 휴대전화나 스마트폰에 있어서 연속 굴곡이나 180° 절곡되는 FPC에는 구리층의 재료로서 압연 구리박이 많이 이용되고 있다. 예를 들면, 특허문헌 1에서는 압연 구리박을 이용하여 제작된 동장적층판의 내굴곡성을 내절곡 횟수로 규정하는 제안이 이루어지고 있다. 또한, 특허문헌 2에서는 광택도와 절곡 횟수로 규정된 압연 구리박을 이용한 동장적층판이 제안되어 있다.
- [0004] 동장적층판에 대한 포토리소그래피 공정이나 FPC 실장의 과정에서는 동장적층판에 설치된 얼라이먼트 마크를 기준으로 접합, 절단, 노광, 에칭 등의 다양한 가공이 행해진다. 이들 공정에서의 가공 정밀도는 FPC를 탑재한 전자 기기의 신뢰성을 유지하는데 중요하게 된다. 그러나, 동장적층판은 열팽창계수가 다른 구리층과 수지층을 적층한 구조를 갖기 때문에 구리층과 수지층의 열팽창계수의 차에 의해서 층 사이에 응력이 발생된다. 이 응력은 그 일부 또는 전부가 구리층을 에칭하여 배선 가공한 경우에 해방됨으로써 신축을 발생시켜 배선 패턴의 치수를 변화시키는 요인이 된다. 그 때문에, 최종적으로 FPC의 단계에서 치수 변화가 발생해 버려 배선간 또는 배선과 단자의 접속 불량을 일으키는 원인이 되어 회로 기판의 신뢰성이나 수율을 저하시킨다. 따라서, 회로 기판 재료로서의 동장적층판에 있어서 치수 안정성은 매우 중요한 특성이다. 그러나, 상기 특허문헌 1, 특허문헌 2에서는 동장적층판의 치수 안정성에 대해서는 조금도 고려되어 있지 않다.
- [0005] 폴리이미드 필름을 제조하는 방법으로서, 폴리이미드산의 자기 지지성 겔 필름에 대해 1축 연신과 열이미드화를 동시 또는 연속적으로 행함으로써 폴리이미드 분자쇄를 배향시켜 면내 복굴절을 발현시키는 방법이 알려져 있다. 이 때, 리타데이션을 제어하기 위해서 1축 연신 조작 및 열이미드화시의 승온 속도, 최종 큐어 온도, 하중 등의 조건을 고정밀하게 제어하고 있다. 예를 들면, 특허문헌 3에서는 폴리이미드 필름을 가열하면서 1축 연신함으로써 리타데이션을 제어하는 기술이 제안되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0006] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 2014-15674 공보(특허청구의 범위 등)
- (특허문헌 0002) 일본 특허 공개 2014-11451호 공보(특허청구의 범위 등)
- (특허문헌 0003) 일본 특허 공개 2000-356713호 공보(특허청구의 범위 등)

발명의 내용

- [0007] 본 발명은 제 1에, 고온 가공에서의 치수 변화를 저감시킬 수 있는 폴리이미드 필름 및 이것을 이용한 동장적층판을 제공하는 것을 목적으로 한다. 또한, 본 발명은 제 2에, 열가소성 폴리이미드의 유리 전이 온도 이상의 가열 환경 하에 있어도 높은 치수 안정 정밀도를 실현하고 또한 안정적으로 생산이 가능한 폴리이미드 필름 및 이것을 이용한 동장적층판을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0008] 본 발명자들은 예의 검토한 결과, 폴리이미드 필름의 면내 리타데이션을 제어함으로써 상기 과제를 해결할 수 있는 것을 발견하고, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.
- [0009] 즉, 본 발명의 폴리이미드 필름은 비열가소성 폴리이미드로 이루어지는 비열가소성 폴리이미드층의 적어도 한쪽에 열가소성 폴리이미드로 이루어지는 열가소성 폴리이미드층을 갖는 폴리이미드 필름이다. 본 발명의 폴리이미드 필름은 하기 조건(i)~조건(iv);
- [0010] (i) 열팽창계수가 10~30ppm/K의 범위 내인 것;
- [0011] (ii) 상기 열가소성 폴리이미드의 유리 전이 온도가 200℃ 이상 350℃ 이하의 범위 내인 것;

[0012] (iii) 면내 리타레이션(RO)의 값이 5nm 이상 50nm 이하의 범위 내인 것;

[0013] (iv) 폭 방향(TD 방향)의 면내 리타레이션(RO)의 편차(ΔRO)가 10nm 이하인 것을 충족하는 것을 특징으로 한다.

[0014] 본 발명의 폴리이미드 필름은 온도 360℃의 환경 하, 압력 340MPa/m², 유지 시간 15분 동안의 가압 전후에 있어서의 면내 리타레이션(RO)의 변화량이 20nm 이하여도 좋다.

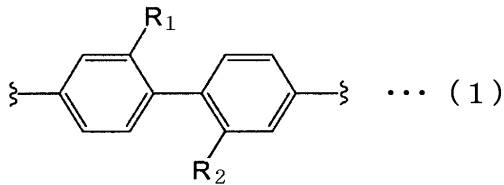
[0015] 본 발명의 폴리이미드 필름은 상기 비열가소성 폴리이미드가 테트라카르복실산 잔기 및 디아민 잔기를 포함하고, 상기 테트라카르복실산 잔기 및 디아민 잔기는 모두 방향족기이고, 상기 방향족기가 비페닐테트라일기 또는 비페닐렌기를 포함하는 것이고, 상기 테트라카르복실산 잔기 및 디아민 잔기의 합계 100몰부에 대하여 상기 비페닐테트라일기 또는 비페닐렌기가 40몰부 이상이어도 좋다.

[0016] 본 발명의 폴리이미드 필름은, 상기 열가소성 폴리이미드는 테트라카르복실산 잔기 및 디아민 잔기를 포함하고, 상기 테트라카르복실산 잔기 및 디아민 잔기는 모두 방향족기이고, 상기 방향족기가 비페닐테트라일기 또는 비페닐렌기를 포함하는 것이고, 상기 테트라카르복실산 잔기 및 디아민 잔기의 합계 100몰부에 대하여 상기 비페닐테트라일기 또는 비페닐렌기가 30몰부 이상 80몰부 이하의 범위 내여도 좋다.

[0017] 본 발명의 폴리이미드 필름은 상기 비열가소성 폴리이미드에 포함되는 전체 테트라카르복실산 잔기의 100몰부에 대하여, 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산 이 무수물로부터 유도되는 테트라카르복실산 잔기가 20몰부 이상 70몰부 이하의 범위 내여도 좋다.

[0018] 본 발명의 폴리이미드 필름은 상기 열가소성 폴리이미드에 포함되는 전체 테트라카르복실산 잔기의 100몰부에 대하여, 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산 이 무수물로부터 유도되는 테트라카르복실산 잔기가 40몰부 이상이어도 좋다.

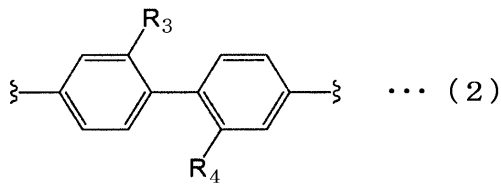
[0019] 본 발명의 폴리이미드 필름은 상기 비열가소성 폴리이미드에 포함되는 전체 디아민 잔기의 100몰부에 대하여, 하기 일반식(1)으로 나타내어지는 디아민 잔기가 20몰부 이상이어도 좋다.



[0020]

[0021] [식 중, R₁, R₂는 독립적으로 할로젠 원자 또는 페닐기로 치환되어 있어도 좋은 탄소수 1~3개의 알킬기 또는 탄소수 1~3개의 알콕시기 또는 탄소수 2~3개의 알케닐기를 나타낸다.]

[0022] 본 발명의 폴리이미드 필름은 상기 열가소성 폴리이미드에 포함되는 전체 디아민 잔기의 100몰부에 대하여, 하기 일반식(2)으로 나타내어지는 디아민 잔기가 3몰부 이상 60몰부 이하의 범위 내여도 좋다.



[0023]

[0024] [식 중, R₃, R₄는 독립적으로 할로젠 원자 또는 페닐기로 치환되어 있어도 좋은 탄소수 1~3개의 알킬기 또는 탄소수 1~3개의 알콕시기 또는 알케닐기를 나타낸다.]

[0025] 본 발명의 동장적층판은 절연층과, 상기 절연층의 적어도 한쪽 면에 구리층을 구비한 동장적층판이다. 그리고, 본 발명의 동장적층판은 상기 절연층이 상기 구리층의 표면에 접하는 열가소성 폴리이미드층과, 간접적으로 적층된 비열가소성 폴리이미드층을 갖고,

[0026] 상기 절연층이 상기 중 어느 하나의 폴리이미드 필름으로 이루어지는 것을 특징으로 한다.

[0027] 본 발명의 동장적층판은 상기 구리층의 예칭 전후에 있어서의 길이 방향(MD 방향)의 치수 변화량 및 폭 방향(TD 방향)의 치수 변화량이 모두 2% 이하여도 좋다.

[0028] (발명의 효과)

[0029] 본 발명의 폴리이미드 필름은 고온·고압의 환경 하에 있어서도 리타레이션의 변화량이 억제되어 있음으로써 예를 들면 구리박과 고온에서 열압착하는 경우라도 치수 안정성이 우수하다. 그 때문에, 본 발명의 폴리이미드 필름을 이용함으로써 동장적층판의 제조 공정에 있어서의 시간의 단축화가 가능해지고, 생산 안정성이 우수하다. 특히, 광폭의 폴리이미드 필름을 롤 투 롤에 의해 처리하고, 구리박을 적층해서 동장적층판을 제조한 경우라도, 필름의 전체 폭에 있어서 치수 변화율이 낮아 치수가 안정되어 있음으로써 상기 동장적층판으로부터 얻어지는 FPC를 고밀도 실장이 가능한 것으로 할 수 있다. 따라서, 본 발명의 폴리이미드 필름 및 그것을 이용한 동장적층판을 FPC 재료로서 이용함으로써 회로 기판에 신뢰성과 수율의 향상을 도모할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0030] 도 1은 본 발명의 일 실시형태에 따른 동장적층판의 치수 안정성을 평가하는 평가 방법에 사용되는 동장적층판과 시험편의 개략 구성을 나타내는 사시도이다.

도 2는 시험편에 있어서의 마크 위치를 설명하는 도면이다.

도 3은 시험편의 중심 영역의 부분 확대도이다.

도 4는 시험편의 코너 영역의 부분 확대도이다.

도 5는 구멍과 구멍의 간격의 치수 변화량에 대해서 설명하는 도면이다.

도 6은 실시예에 있어서의 평가 샘플의 설명에 제공하는 도면이다.

도 7은 실시예에 있어서의 평가 샘플의 조제의 설명에 제공하는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0031] 이어서, 적절히 도면을 참조하면서 본 발명의 실시형태에 대해서 설명한다.

[0032] <폴리이미드 필름>

[0033] 본 실시형태의 폴리이미드 필름은 비열가소성 폴리이미드층의 적어도 한쪽에 열가소성 폴리이미드층을 갖는다. 즉, 열가소성 폴리이미드층은 비열가소성 폴리이미드층의 편면 또는 양면에 형성되어 있다. 예를 들면, 본 실시형태의 폴리이미드 필름과 구리층으로 구성되는 동장적층판으로 하는 경우, 구리층은 열가소성 폴리이미드층의 면에 적층한다.

[0034] 여기서, 비열가소성 폴리이미드란 일반적으로 가열해도 연화, 접착성을 나타내지 않는 폴리이미드의 것이지만, 본 발명에서는 동적 점탄성 측정 장치(DMA)를 이용하여 측정한, 30℃에 있어서의 저장탄성률이 1.0×10^9 Pa 이상이고, 360℃에 있어서의 저장탄성률이 1.0×10^8 Pa 이상인 폴리이미드를 말한다. 또한, 열가소성 폴리이미드란 일반적으로 유리 전이 온도(Tg)를 명확하게 확인할 수 있는 폴리이미드의 것이지만, 본 발명에서는 DMA를 사용하여 측정한, 30℃에 있어서의 저장탄성률이 1.0×10^9 Pa 이상이고, 360℃에 있어서의 저장탄성률이 1.0×10^8 Pa 미만인 폴리이미드를 말한다.

[0035] 본 실시형태의 폴리이미드 필름은 필름(시트)이어도 좋고, 구리박, 유리판, 폴리이미드계 필름, 폴리아미드계 필름, 폴리에스테르계 필름 등의 수지 시트 등의 기재에 적층된 상태의 필름이어도 좋다.

[0036] 본 실시형태의 폴리이미드 필름은, 예를 들면 회로 기판의 절연층으로서 적용하는 경우에 있어서 휨의 발생이나 치수 안정성의 저하를 방지하기 위해서 열팽창계수(CTE)가 10ppm/K 이상 30ppm/K 이하의 범위 내인 것이 중요하고, 바람직하게는 10ppm/K 이상 25ppm/K 이하의 범위 내가 좋다. CTE가 10ppm/K 미만이거나 또는 30ppm/K를 초과하면 휨이 발생하거나 치수 안정성이 저하되거나 한다. 또한, 본 실시형태의 폴리이미드 필름에 있어서, 구리박 등으로 이루어지는 구리층의 CTE에 대하여 폴리이미드 필름의 CTE가 ± 5 ppm/K 이하의 범위 내가 보다 바람직하고, ± 2 ppm/K 이하의 범위 내가 가장 바람직하다.

[0037] 본 실시형태의 폴리이미드 필름에 있어서, 폴리이미드 필름의 두께는 사용하는 목적에 따라서 소정의 범위 내의 두께로 설정할 수 있다. 폴리이미드 필름의 두께는, 예를 들면 8~50 μ m의 범위 내에 있는 것이 바람직하고, 11~26 μ m의 범위 내에 있는 것이 보다 바람직하다. 폴리이미드 필름의 두께가 상기 하한값을 충족하지 않으면, 전기 절연성이 담보 불가능한 것이나, 핸들링성의 저하에 의해 제조 공정에서 취급이 곤란하게 되는 등의 문제

가 발생될 수 있다. 한편, 폴리이미드 필름의 두께가 상기 상한값을 초과하면, 면내 리타레이션(RO)을 제어하기 위해서 제조 조건을 고정밀도로 제어할 필요가 있어 생산성 저하 등의 문제가 발생된다.

[0038] 본 실시형태의 폴리이미드 필름에 있어서, 비열가소성 폴리이미드층은 저열 팽창성의 폴리이미드층을 구성하고, 열가소성 폴리이미드층은 고열팽창성의 폴리이미드층을 구성한다. 여기서, 저열팽창성의 폴리이미드층은 열팽창 계수(CTE)가 바람직하게는 1ppm/K 이상 25ppm/K 이하의 범위 내, 보다 바람직하게는 3ppm/K 이상 25ppm/K 이하의 범위 내의 폴리이미드층을 말한다. 또한, 고열팽창성의 폴리이미드층은 CTE가 바람직하게는 35ppm/K 이상, 보다 바람직하게는 35ppm/K 이상 80ppm/K 이하의 범위 내, 더욱 바람직하게는 35ppm/K 이상 70ppm/K 이하의 범위 내의 폴리이미드층을 말한다. 폴리이미드층은 사용하는 원료의 조합, 두께, 건조·경화 조건을 적절히 변경함으로써 소망의 CTE를 갖는 폴리이미드층으로 할 수 있다.

[0039] 또한, 본 실시형태의 폴리이미드 필름에 있어서, 비열가소성 폴리이미드층과 열가소성 폴리이미드층의 두께비(비열가소성 폴리이미드층/열가소성 폴리이미드층)가 1.5~6.0의 범위 내인 것이 좋다. 이 비의 값이 1.5를 충족하지 않으면 폴리이미드 필름 전체에 대한 비열가소성 폴리이미드층이 얇아지기 때문에 면내 리타레이션(RO)의 편차가 커지기 쉽고, 6.0을 초과하면 열가소성 폴리이미드층이 얇아지기 때문에 폴리이미드 필름과 구리층의 접착 신뢰성이 저하되기 쉬워진다. 이 면내 리타레이션(RO)의 제어는 폴리이미드 필름을 구성하는 각 폴리이미드층의 수지 구성과 그 두께에 상관이 있다. 접착성, 즉 고열팽창성 또는 연화를 부여한 수지 구성인 열가소성 폴리이미드층은 그 두께가 커질수록 폴리이미드 필름의 RO의 값에 크게 영향을 미친다. 그래서, 비열가소성 폴리이미드층의 두께의 비율을 크게 하고, 열가소성 폴리이미드층의 두께의 비율을 작게 해서 폴리이미드 필름의 RO의 값과 그 편차를 작게 한다.

[0040] 본 실시형태의 폴리이미드 필름에 있어서, 열가소성 폴리이미드층을 구성하는 폴리이미드는 구리층과의 밀착성을 향상시킬 수 있다. 이러한 열가소성 폴리이미드는 유리 전이 온도가 200℃ 이상 350℃ 이하의 범위 내, 바람직하게는 200℃ 이상 320℃ 이하의 범위 내이다.

[0041] 본 실시형태의 폴리이미드 필름의 치수 정밀도의 개선 효과를 더 크게 발현시키는 관점에서, 본 실시형태의 폴리이미드 필름은 필름 폭이 490mm 이상 1,100mm 이하의 범위 내이고, 장척 형상의 길이가 20m 이상인 것이 바람직하다. 본 실시형태의 폴리이미드 필름이 연속적으로 제조되는 경우, 폭 방향(이하, TD 방향이라고도 한다.)이 넓은 필름일수록 발명의 효과가 특히 현저해진다. 또한, 본 실시형태의 폴리이미드 필름이 연속적으로 제조된 후, 장척의 폴리이미드 필름의 길이 방향(이하, MD 방향이라고도 함) 및 TD 방향으로 어느 일정한 값으로 슬릿된 필름도 포함된다.

[0042] 본 실시형태의 폴리이미드 필름은 면내 리타레이션(RO)의 값이 5nm 이상 50nm 이하의 범위 내, 바람직하게는 5nm 이상 20nm 이하의 범위 내, 보다 바람직하게는 5nm 이상 15nm 이하의 범위 내이다. 또한, TD 방향의 RO의 편차(Δ RO)가 10nm 이하, 바람직하게는 5nm 이하, 보다 바람직하게는 3nm 이하이며, 이러한 범위 내에서 제어되고 있음으로써 특히 두께가 25 μ m 이상인 필름이라도 치수 정밀도가 높은 것으로 되어 있다.

[0043] 본 실시형태의 폴리이미드 필름은, 바람직하게는 온도 360℃의 환경 하, 압력 340MPa/m², 유지 시간 15분간의 가압 전후에 있어서의 면내 리타레이션(RO)의 변화량이 20nm 이하, 보다 바람직하게는 10nm 이하, 더욱 바람직하게는 5nm 이하이다. 본 실시형태의 폴리이미드 필름은 열가소성 폴리이미드층을 구성하는 폴리이미드의 유리 전이 온도를 초과하는 온도라도 RO의 변화량이 상기 상한값 이하로 제어되어 있다. 그 때문에, 예를 들면 본 실시형태의 폴리이미드 필름과 구리박을 열라미네이트에 의해 접합시키는 공정의 전후에 있어서도 RO가 변화되기 어려우므로 치수 안정성이 우수한 폴리이미드 필름으로 된다.

[0044] 또한, 본 실시형태의 폴리이미드 필름의 인장탄성률은 3.0~10.0GPa의 범위 내인 것이 바람직하고, 4.5~8.0GPa의 범위 내인 것이 보다 바람직하다. 폴리이미드 필름의 인장탄성률이 3.0GPa를 충족하면 폴리이미드 자체의 강도가 저하됨으로써 동장적층판을 회로 기판으로 가공할 때에 필름의 찢김 등의 핸들링 상의 문제가 발생할 수 있다. 반대로, 폴리이미드 필름의 인장탄성률이 10.0GPa를 초과하면, 동장적층판의 절곡에 대한 강성이 상승하는 결과, 동장적층판을 절곡했을 때에 구리 배선에 가해지는 굽힘 응력이 상승하여 절곡 내성이 저하되어 버린다. 폴리이미드 필름의 인장탄성률을 상기 범위 내로 함으로써 폴리이미드 필름의 강도와 유연성을 담보한다.

[0045] 본 실시형태의 폴리이미드 필름의 제조 방법의 형태로서, 예를 들면 [1] 지지 기체에 폴리이미드산의 용액을 도포·건조한 후, 이미드화하여 폴리이미드 필름을 제조하는 방법, [2] 지지 기체에 폴리이미드산의 용액을 도포·건조한 후, 폴리이미드산의 겔 필름을 지지 기체로부터 박리하고, 이미드화해서 폴리이미드 필름을 제조하는 방법이 있다. 또한, 본 실시형태의 폴리이미드 필름은 복수층의 폴리이미드층으로 이루어지는 폴리이미드 필름

이므로, 그 제조 방법의 형태로서는, 예를 들면 [3] 지지 기재에 폴리아미드산의 용액을 도포·건조하는 것을 복수회 반복한 후 이미드화를 행하는 방법(이하, 캐스트법), [4] 다층 압출에 의해 동시에 폴리아미드산을 다층으로 적층한 상태에서 도포·건조한 후 이미드화를 행하는 방법(이하, 다층 압출법) 등이 예시된다.

- [0046] 상기 [1]의 방법은, 예를 들면 다음의 공정(1a)~공정(1c);
- [0047] (1a) 지지 기재에 폴리아미드산의 용액을 도포하고, 건조시키는 공정과,
- [0048] (1b) 지지 기재 상에서 폴리아미드산을 열처리하여 이미드화함으로써 폴리아미드층을 형성하는 공정과,
- [0049] (1c) 지지 기재와 폴리아미드층을 분리함으로써 폴리아미드 필름을 얻는 공정을 포함할 수 있다.
- [0050] 상기 [2]의 방법은, 예를 들면 다음의 공정(2a)~공정(2c);
- [0051] (2a) 지지 기재에 폴리아미드산의 용액을 도포하고, 건조시키는 공정과,
- [0052] (2b) 지지 기재와 폴리아미드산의 겔 필름을 분리하는 공정과,
- [0053] (2c) 폴리아미드산의 겔 필름을 열처리하여 이미드화함으로써 폴리아미드 필름을 얻는 공정을 포함할 수 있다.
- [0054] 상기 [3]의 방법은 상기 [1]의 방법 또는 [2]의 방법에 있어서, 공정(1a) 또는 공정(2a)을 복수회 반복하고, 지지 기재 상에 폴리아미드산의 적층 구조체를 형성하는 것 이외에는 상기 [1]의 방법 또는 [2]의 방법과 마찬가지로 실시할 수 있다.
- [0055] 상기 [4]의 방법은 상기 [1]의 방법의 공정(1a), 또는 [2]의 방법의 공정(2a)에 있어서, 다층 압출에 의해 동시에 폴리아미드산의 적층 구조체를 도포하고, 건조시키는 것 이외에는 상기 [1]의 방법 또는 [2]의 방법과 마찬가지로 실시할 수 있다.
- [0056] 본 발명에서 제조되는 폴리아미드 필름은 지지 기재 상에서 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.
- [0057] 그러나, 지지 기재 상에서 폴리아미드산의 이미드화를 완결시킨 폴리아미드 필름은 지지 기재로부터 폴리아미드 필름을 분리할 때에 가해지는 폴리아미드 필름에 대한 텐션이나, 예를 들면 나이프 에지 등을 이용한 박리시에 발생하는 폴리아미드 필름에 대한 응력 등에 의해서 폴리아미드 필름이 연신된다. 그 때문에, 폴리아미드 필름의 면내 리타레이션(RO)의 편차가 발생되기 쉬워지고, 특히 필름 폭이 490mm 이상인 폴리아미드 필름일수록 RO의 편차가 현저해진다. 본 실시형태의 폴리아미드 필름은 비열가소성 폴리아미드층 및 열가소성 폴리아미드층을 구성하는 폴리아미드 중 어느 것이나 질서 구조를 형성하기 쉽도록 함으로써 박리에 필요한 응력을 폴리아미드 필름의 각 층에 분산시킴으로 RO를 제어할 수 있다.
- [0058] 또한, 지지 기재 상의 폴리아미드산의 겔 필름을 분리하여 폴리아미드산의 겔 필름을 1축 연신 또는 2축 연신과 동시에 또는 연속적으로 이미드화를 행하는 방법에 의해서 면내 리타레이션(RO)을 제어해도 좋다. 이 때, RO를 보다 정밀하게 고도로 제어하기 위해서 연신 조작 및 이미드화시의 승온 속도, 이미드화의 완결 온도, 하중 등의 조건을 적절히 조정하는 것이 바람직하다.
- [0059] (비열가소성 폴리아미드)
- [0060] 본 실시형태의 폴리아미드 필름에 있어서, 비열가소성 폴리아미드는 테트라카르복실산 잔기 및 디아민 잔기를 포함하고, 이것들은 모두 방향족기이고, 비페닐테트라일기 또는 비페닐렌기를 포함하는 것이 바람직하다. 여기서, 비페닐테트라일기 또는 비페닐렌기는 디페닐 골격과 마찬가지로, 예를 들면 할로젠 원자, 알킬기, 알콕시기, 알케닐기 등의 치환기가 비페닐테트라일기 또는 비페닐렌기에 결합되어 있어도 좋지만, 특히 고온 환경 하에서의 면내 리타레이션(RO)의 변화량을 작게 하는 관점에서, 예를 들면 알킬기, 알콕시기, 알케닐기 등의 치환기의 탄소수는 1~3개의 범위 내로 하는 것이 보다 바람직하다.
- [0061] 또한, 본 발명에 있어서 테트라카르복실산 잔기란 테트라카르복실산 이무수물로부터 유도된 4개의 기인 것을 나타내고, 디아민 잔기란 디아민 화합물로부터 유도된 2개의 기인 것을 나타낸다. 또한, 디아민 화합물은 2개의 아미노기를 갖는 화합물이지만, 각 아미노기에 있어서의 수소 원자는 임의의 치환기에 의해서 치환되어 있어도 좋다.
- [0062] 비열가소성 폴리아미드에 포함되는 테트라카르복실산 잔기 및 디아민 잔기는 모두 방향족기이지만, 방향족기함으로써 폴리아미드 필름의 고온 환경 하에서의 면내 리타레이션(RO)의 변화량을 작게 할 수 있다. 또한, 테트

라카르복실산 잔기 및 디아민 잔기의 합계 100몰부에 대하여, 바람직하게는 비페닐테트라일기 또는 비페닐렌기를 40몰부 이상, 보다 바람직하게는 50몰부 이상으로 함으로써, 비페닐테트라일기 또는 비페닐렌기에 의한 질서 구조를 형성하기 쉽게 하고, 폴리이미드 필름의 고온 환경 하에서의 RO의 변화량을 작게 함과 아울러, RO의 편차를 억제할 수 있다.

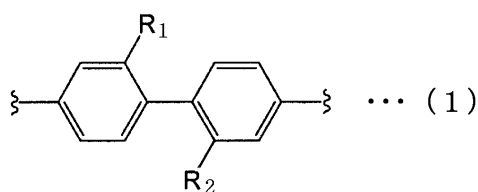
[0063] 또한, 비열가소성 폴리이미드에 포함되는 테트라카르복실산 잔기로서는, 예를 들면 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산 이무수물(BPDA), 2,2',3,3'-비페닐테트라카르복실산 이무수물 등으로부터 유도되는 테트라카르복실산 잔기가 바람직하게 예시된다. 이들 중에서도, 특히 BPDA로부터 유도되는 테트라카르복실산 잔기(이하, BPDA 잔기라고도 한다.)는 질서 구조를 형성하기 쉽고, 고온 환경 하에서의 면내 리타레이션(RO)의 변화량을 작게 할 수 있으므로 특히 바람직하다. 또한, BPDA 잔기는 폴리이미드 전구체의 폴리아미드산으로서의 겔막의 자기 지지성을 부여할 수 있지만, 이미드화 후의 CTE를 증대시키는 경향으로 된다. 이러한 관점에서, BPDA 잔기는 비열가소성 폴리이미드에 포함되는 전체 테트라카르복실산 잔기의 100몰부에 대하여, 바람직하게는 20~70몰부의 범위 내, 보다 바람직하게는 20~60몰부의 범위 내가 좋다.

[0064] 비열가소성 폴리이미드에 포함되는 상기 BPDA 잔기 이외의 테트라카르복실산 잔기로서는, 피로멜리트산 이무수물(PMDA)로부터 유도되는 테트라카르복실산 잔기(이하, PMDA 잔기라고도 한다.)가 바람직하게 예시된다. PMDA 잔기는 비열가소성 폴리이미드에 포함되는 전체 테트라카르복실산 잔기의 100몰부에 대하여, 바람직하게는 0~60몰부의 범위 내, 보다 바람직하게는 0~50몰부의 범위 내가 좋다. PMDA 잔기는 임의이지만, 열팽창계수의 제어와 유리 전이 온도의 제어의 역할을 담당하는 잔기이다.

[0065] 그 밖의 테트라카르복실산 잔기로서는, 예를 들면 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-터페닐테트라카르복실산 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-시클로헥산 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-페릴렌-테트라카르복실산 이무수물, 시클로펜탄-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 잔기가 예시된다.

[0066] 비열가소성 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 비열가소성 폴리이미드에 포함되는 전체 테트라카르복실산 잔기의 100몰부에 대하여, 바람직하게는 20몰부 이하, 보다 바람직하게는 15몰부 이하가 좋다. 비열가소성 폴리이미드에 포함되는 전체 테트라카르복실산 잔기에 대해, 이들 테트라카르복실산 잔기가 20몰부를 초과하면, 분자의 배향성이 저하되어 면내 리타레이션(RO)의 제어가 곤란해진다.

[0067] 본 실시형태의 폴리이미드 필름에 있어서, 비열가소성 폴리이미드에 포함되는 디아민 잔기로서는, 예를 들면 하기 일반식(1)으로 나타내어지는 디아민 잔기 가 바람직하게 예시된다.



[0068]
 [0069] 상기 식(1)에 있어서, R₁, R₂는 독립적으로 할로겐 원자 또는 페닐기로 치환되어 있어도 좋은 탄소수 1~3개의 알

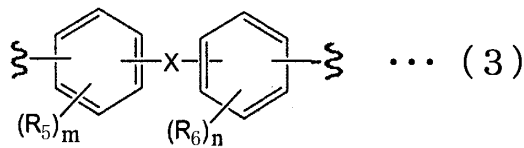
킬기, 또는 탄소수 1~3개의 알콕시기 또는 탄소수 2~3개의 알케닐기를 나타낸다.

[0070] 일반식(1)으로 나타내어지는 디아민 잔기는 질서 구조를 형성하기 쉽고, 특히 고온 환경 하에서의 면내 리타데이션(RO)의 변화량을 유리하게 억제할 수 있다. 이러한 관점에서, 일반식(1)으로 나타내어지는 디아민 잔기는 비열가소성 폴리이미드에 포함되는 전체 디아민 잔기의 100몰부에 대하여, 바람직하게는 20몰부 이상, 보다 바람직하게는 50몰부 이상, 더욱 바람직하게는 60~90몰부의 범위 내가 좋다.

[0071] 일반식(1)으로 나타내어지는 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 잔기가 예시된다. 이들 중에서도, 특히 2,2'-디메틸-4,4'-디아미노비페닐(m-TB)은 질서 구조를 형성하기 쉽고, 고온 환경 하에서의 면내 리타데이션(RO)의 변화량을 작게 할 수 있으므로 특히 바람직하다.

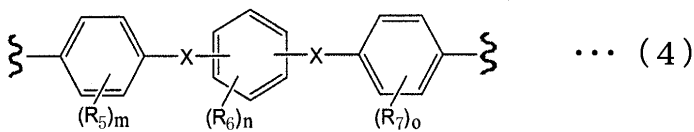
[0072] 일반식(1)으로 나타내어지는 디아민 잔기 이외의 디아민 잔기로서는, p-페닐렌디아민(p-PDA), m-페닐렌디아민(m-PDA) 등으로부터 유도되는 디아민 잔기가 바람직하게 예시되고, 보다 바람직하게는 p-PDA로부터 유도되는 디아민 잔기(이하, PDA 잔기라고도 한다.)가 좋다. PDA 잔기는 비열가소성 폴리이미드에 포함되는 전체 테트라카르복실산 잔기의 100몰부에 대하여, 바람직하게는 0~80몰부의 범위 내, 보다 바람직하게는 0~50몰부의 범위 내가 좋다. PDA 잔기는 임의이지만, 열팽창계수의 제어와 유리 전이 온도의 제어의 역할을 담당하는 잔기이다.

[0073] 또한, 폴리이미드 필름으로 한 경우의 신도 및 절곡 내성 등을 향상시키기 위해, 비열가소성 폴리이미드가 하기 일반식(3)~일반식(5)으로 나타내어지는 디아민 잔기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 디아민 잔기를 포함하는 것이 바람직하다.



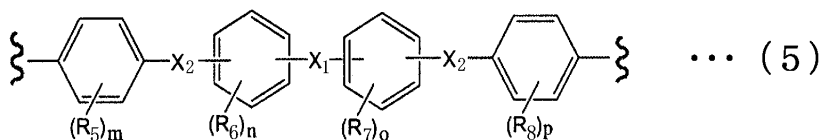
[0074]

[0075] 상기 식(3)에 있어서, R₅ 및 R₆은 각각 독립적으로 수소 원자, 또는 할로겐 원자 또는 탄소수 1~4개의 할로겐 원자로 치환되어도 좋은 알킬기, 알콕시기 또는 알케닐기를 나타내고, X는 독립적으로 -O-, -S-, -CH₂-, -CH(CH₃)-, -C(CH₃)₂-, -CO-, -COO-, -SO₂-, -NH- 또는 -NHCO-에서 선택되는 2가의 기를 나타내고, m 및 n은 독립적으로 1~4의 정수를 나타낸다.



[0076]

[0077] 상기 식(4)에 있어서, R₅, R₆ 및 R₇은 각각 독립적으로 수소 원자, 또는 할로겐 원자 또는 탄소수 1~4개의 할로겐 원자로 치환되어도 좋은 알킬기, 알콕시기 또는 알케닐기를 나타내고, X는 독립적으로 -O-, -S-, -CH₂-, -CH(CH₃)-, -C(CH₃)₂-, -CO-, -COO-, -SO₂-, -NH- 또는 -NHCO-에서 선택되는 2가의 기를 나타내고, m, n 및 o는 독립적으로 1~4의 정수를 나타낸다.



[0078]

[0079] 상기 식(5)에 있어서, R₅, R₆, R₇ 및 R₈은 각각 독립적으로 수소 원자, 또는 할로겐 원자 또는 탄소수 1~4개의 할로겐 원자로 치환되어도 좋은 알킬기, 알콕시기 또는 알케닐기를 나타내고, X₁ 및 X₂는 각각 독립적으로 단일

결합, -O-, -S-, -CH₂-, -CH(CH₃)-, -C(CH₃)₂-, -CO-, -COO-, -SO₂-, -NH- 또는 -NHCO-에서 선택되는 2가의 기를 나타내지만, X₁ 및 X₂의 양쪽이 단일 결합인 경우를 제외하는 것으로 하고, m, n, o 및 p는 독립적으로 1~4의 정수를 나타낸다.

[0080] 일반식(3)~일반식(5)으로 나타내어지는 디아민 잔기는 굴곡성의 부위를 가지므로 폴리이미드 필름에 유연성을 부여할 수 있다. 여기서, 일반식(4) 및 일반식(5)으로 나타내어지는 디아민 잔기는 벤젠환이 3개 또는 4개이므로 열팽창계수(CTE)의 증가를 억제하기 위해서 벤젠환에 결합하는 말단기는 파라 위치로 하는 것이 바람직하다. 또한, 폴리이미드 필름에 유연성을 부여하면서 열팽창계수(CTE)의 증가를 억제하는 관점에서, 일반식(3)~일반식(5)으로 나타내어지는 디아민 잔기는 비열가소성 폴리이미드에 포함되는 전체 디아민 잔기의 100몰부에 대하여, 바람직하게는 10~40몰부의 범위 내, 보다 바람직하게는 10~30몰부의 범위 내가 좋다. 일반식(3)~일반식(5)으로 나타내어지는 디아민 잔기가 10몰부 미만이면, 필름으로 한 경우의 신도가 저하되고, 절곡 내성 등의 저하가 발생된다. 한편, 40몰부를 초과하면 분자의 배향성이 저하되고, 저CTE화가 곤란해진다.

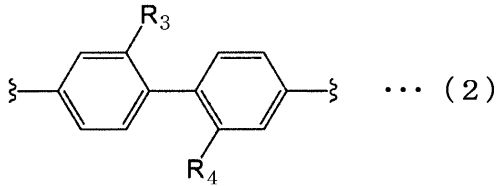
[0081] 일반식(3)에 있어서, 기 R₅ 및 R₆의 바람직한 예로서는, 수소 원자 또는 탄소수 1~4개의 할로젠 원자로 치환되어도 좋은 알킬기, 또는 탄소수 1~3개의 알콕시기 또는 알케닐기를 예시할 수 있다. 또한, 일반식(3)에 있어서, 연결기 X의 바람직한 예로서는 -O-, -S-, -CH₂-, -CH(CH₃)-, -SO₂- 또는 -CO-를 예시할 수 있다. 일반식(3)으로 나타내어지는 디아민 잔기의 바람직한 구체예로서는, 4,4'-디아미노디페닐에테르(4,4'-DAPE), 3,3'-디아미노디페닐에테르, 3,4'-디아미노디페닐에테르, 4,4'-디아미노디페닐메탄, 3,3'-디아미노디페닐메탄, 3,4'-디아미노디페닐메탄, 4,4'-디아미노디페닐프로판, 3,3'-디아미노디페닐프로판, 3,4'-디아미노디페닐프로판, 4,4'-디아미노디페닐술폜, 3,3'-디아미노디페닐술폜, 3,4'-디아미노디페닐술폜, 4,4'-디아미노디페닐술폜, 3,3'-디아미노디페닐술폜, 4,4'-디아미노벤조페논, 3,3'-디아미노벤조페논, 3,3'-디아미노벤조페논 등의 디아민 화합물로부터 유도되는 디아민 잔기가 예시된다.

[0082] 일반식(4)에 있어서, 기 R₅, R₆ 및 R₇의 바람직한 예로서는, 수소 원자 또는 탄소수 1~4개의 할로젠 원자로 치환되어도 좋은 알킬기, 또는 탄소수 1~3개의 알콕시기 또는 알케닐기를 예시할 수 있다. 또한, 일반식(4)에 있어서 연결기 X의 바람직한 예로서는 -O-, -S-, -CH₂-, -CH(CH₃)-, -SO₂- 또는 -CO-를 예시할 수 있다. 일반식(4)으로 나타내어지는 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 잔기가 예시된다.

[0083] 일반식(5)에 있어서, 기 R₅, R₆, R₇ 및 R₈의 바람직한 예로서는 수소 원자 또는 탄소수 1~4개의 할로젠 원자로 치환되어도 좋은 알킬기, 또는 탄소수 1~3개의 알콕시기 또는 알케닐기를 예시할 수 있다. 또한, 일반식(5)에 있어서 연결기 X₁ 및 X₂의 바람직한 예로서는 단일 결합, -O-, -S-, -CH₂-, -CH(CH₃)-, -SO₂- 또는 -CO-를 예시할 수 있다. 단, 굴곡 부위를 부여하는 관점에서, 연결기 X₁ 및 X₂ 양쪽이 단일 결합인 경우를 제외하는 것으로 한다. 일반식(5)으로 나타내어지는 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]술폜 등의 디아민 화합물로부터 유도되는 디아민 잔기가 예시된다.

[0084] 그 밖의 디아민 잔기로서는, 예를 들면 2,2-비스-[4-(3-아미노페녹시)페닐]프로판, 비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]술폜, 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*-터페닐, 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-6-아미노헨틸)벤젠, *p*-비스(2-메틸-4-아미노헨틸)벤젠, *p*-비스(1,1-디메틸-5-아미노헨틸)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 아민 화합물로부터 유도되는 디아민 잔기가 예시된다.

- [0085] 비열가소성 폴리이미드에 있어서, 상기 테트라카르복실산 잔기 및 디아민 잔기의 종류나, 2종 이상의 테트라카르복실산 잔기 또는 디아민 잔기를 적용하는 경우의 각각의 몰비를 선정함으로써 열팽창계수, 저장탄성률, 인장탄성률 등을 제어할 수 있다. 또한, 비열가소성 폴리이미드에 있어서 폴리이미드의 구조 단위를 복수 갖는 경우에는 블록으로서 존재해도 좋고 랜덤하게 존재하고 있어도 좋지만, 면내 리타레이션(RO)의 편차를 억제하는 관점에서 랜덤으로 존재하는 것이 바람직하다.
- [0086] (열가소성 폴리이미드)
- [0087] 본 실시형태의 폴리이미드 필름에 있어서, 열가소성 폴리이미드는 테트라카르복실산 잔기 및 디아민 잔기를 포함하고, 이것들은 모두 방향족기이고, 비페닐테트라일기 또는 비페닐렌기를 포함하는 것이 바람직하다. 여기서, 비페닐테트라일기 또는 비페닐렌기는, 예를 들면 할로겐 원자, 알킬기, 알콕시기, 알케닐기 등의 치환기가 비페닐테트라일기 또는 비페닐렌기를 결합하고 있어도 좋지만, 특히 고온 하에서의 면내 리타레이션(RO)의 변화량의 억제의 관점에서, 예를 들면 알킬기, 알콕시기, 알케닐기 등의 치환기의 탄소수는 1~3개의 범위 내로 하는 것이 바람직하다.
- [0088] 열가소성 폴리이미드에 포함되는 테트라카르복실산 잔기 및 디아민 잔기는 모두 방향족기이지만, 방향족기로 함으로써 폴리이미드 필름의 고온 환경 하에서의 면내 리타레이션(RO)의 변화량을 억제할 수 있다. 또한, 테트라카르복실산 잔기 및 디아민 잔기의 합계 100몰부에 대하여, 비페닐테트라일기 또는 비페닐렌기를 30몰부 이상 80몰부 이하의 범위 내로 한다. 비페닐테트라일기 또는 비페닐렌기가 30몰부 미만이면, 비페닐테트라일기 또는 비페닐렌기에 의한 질서 구조의 형성이 곤란 해져서 폴리이미드 필름의 고온 환경 하에서의 RO의 변화량이 증대된다. 한편, 비페닐테트라일기 또는 비페닐렌기가 80몰부를 초과하면 열가소성이 손상된다.
- [0089] 또한, 열가소성 폴리이미드에 포함되는 테트라카르복실산 잔기로서는, 예를 들면 BPDA, 2,3',3,4'-비페닐테트라카르복실산 이무수물, 2,2',3,3'-비페닐테트라카르복실산 이무수물 등으로부터 유도되는 테트라카르복실산 잔기가 바람직하게 예시된다. 이들 중에서도, 특히 BPDA 잔기는 질서 구조를 형성하기 쉽고, 고온 환경 하에서의 면내 리타레이션(RO)의 변화량을 억제할 수 있으므로 특히 바람직하다. 따라서, BPDA 잔기는 열가소성 폴리이미드에 포함되는 전체 테트라카르복실산 잔기의 100몰부에 대하여, 바람직하게는 40몰부 이상, 보다 바람직하게는 50몰부 이상이 좋다.
- [0090] 열가소성 폴리이미드에 포함되는 상기 BPDA 잔기 이외의 테트라카르복실산 잔기로서는, PMDA 잔기가 바람직하게 예시된다. PMDA 잔기는 열가소성 폴리이미드에 포함되는 전체 테트라카르복실산 잔기의 100몰부에 대하여, 바람직하게는 0~60몰부의 범위 내, 보다 바람직하게는 0~50몰부의 범위 내가 좋다. PMDA 잔기는 임의이지만, 열팽창계수의 제어와 유리 전이 온도의 제어의 역할을 담당하는 잔기이다.
- [0091] 그 밖의 테트라카르복실산 잔기로서는, 예를 들면 3,3',4,4'-디페닐술폰테트라카르복실산 이무수물, 4,4'-옥시디프탈산 무수물, 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-테페닐테트라카르복실산 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-시클로헥산 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-페릴렌-테트라카르복실산 이무수물, 시클로펜탄-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, 2,2-비스[4-(3,4-디카르복시페녹시)페닐]프로판 이무수물 등의 방향족 테트라카르복실산 이무수물로부터 유도되는 테트라카르복실산 잔기가 예시된다.
- [0092] 본 실시형태의 폴리이미드 필름에 있어서, 열가소성 폴리이미드에 포함되는 디아민 잔기로서는, 예를 들면 하기 일반식(2)으로 나타내어지는 디아민 잔기가 바람직하게 예시된다.



[0093]

[0094]

상기 식(2)에 있어서, R₃, R₄는 독립적으로 할로겐 원자 또는 페닐기로 치환되어 있어도 좋은 탄소수 1~3개의 알킬기 또는 탄소수 1~3개의 알콕시기 또는 알케닐기를 나타낸다.

[0095]

일반식(2)으로 나타내어지는 디아민 잔기는 질서 구조를 형성하기 쉽고, 특히 고온 환경 하에서의 면내 리타레이션(RO)의 변화량을 유리하게 억제할 수 있다. 이러한 관점에서, 일반식(2)으로 나타내어지는 디아민 잔기는 열가소성 폴리이미드에 포함되는 전체 디아민 잔기의 100몰부에 대하여, 바람직하게는 3~60몰부의 범위 내, 보다 바람직하게는 5~40몰부의 범위 내가 좋다. 일반식(2)으로 나타내어지는 디아민 잔기가 3몰부 미만이면 질서 구조의 형성이 곤란해져서 폴리이미드 필름의 고온 환경 하에서의 면내 리타레이션(RO)의 변화량이 증대되고, 60몰부를 초과하면 열가소성이 손상된다.

[0096]

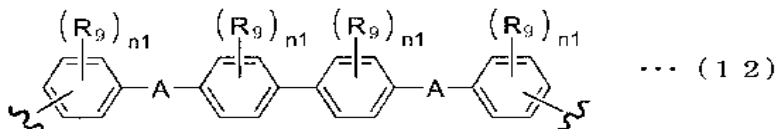
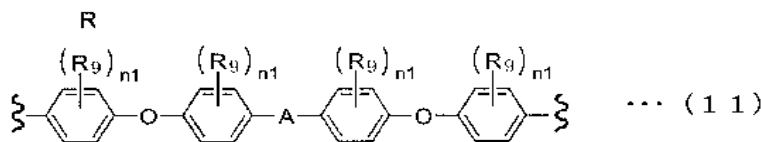
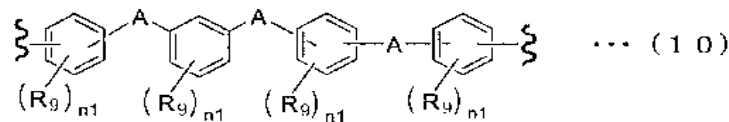
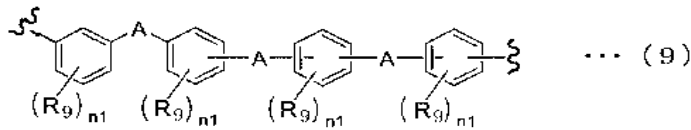
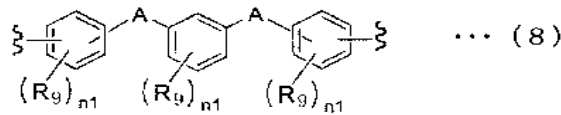
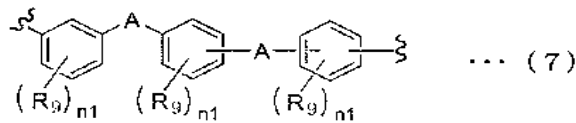
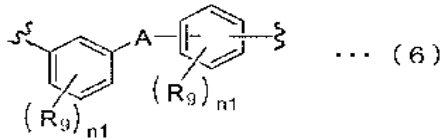
일반식(2)으로 나타내어지는 디아민 잔기의 바람직한 구체예로서는 2,2'-디메틸-4,4'-디아미노비페닐(m-TB), 2,2'-디에틸-4,4'-디아미노비페닐(m-EB), 2,2'-디에톡시-4,4'-디아미노비페닐(m-EOB), 2,2'-디프로폭시-4,4'-디아미노비페닐(m-POB), 2,2'-n-프로필-4,4'-디아미노비페닐(m-NPB), 2,2'-디비닐-4,4'-디아미노비페닐(VAB), 4,4'-디아미노비페닐, 4,4'-디아미노-2,2'-비스(트리플루오로메틸)비페닐(TFMB) 등의 디아민 화합물로부터 유도되는 디아민 잔기가 예시된다. 이들 중에서도, 특히 2,2'-디메틸-4,4'-디아미노비페닐(m-TB)은 질서 구조를 형성하기 쉽고, 고온 환경 하에서의 면내 리타레이션(RO)의 변화량을 작게 할 수 있으므로 특히 바람직하다.

[0097]

일반식(2)으로 나타내어지는 디아민 잔기 이외의 디아민 잔기로서는 p-페닐렌디아민(p-PDA), m-페닐렌디아민(m-PDA) 등으로부터 유도되는 디아민 잔기가 바람직하게 예시되고, 보다 바람직하게는 p-PDA로부터 유도되는 디아민 잔기(이하, PDA 잔기라고도 한다.)가 좋다. PDA 잔기는 열가소성 폴리이미드에 포함되는 전체 디아민 잔기의 100몰부에 대하여, 바람직하게는 3~60몰부의 범위 내, 보다 바람직하게는 5~40몰부의 범위 내가 좋다. PDA 잔기는 임의이지만, 강직 구조를 갖고 있기 때문에 폴리머 전체에 질서 구조를 부여하는 작용을 갖고 있다.

[0098]

또한, 폴리이미드 분자쇄의 유연성을 향상시키고, 열가소성을 부여하기 위해 열가소성 폴리이미드가 하기 일반식(6)~일반식(12)으로 나타내어지는 디아민 잔기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 디아민 잔기를 포함하는 것이 바람직하다.



[0099]

[0100]

상기 식(6)~식(12)에 있어서, R₉는 독립적으로 탄소수 1~6개의 1가의 탄화수소기 또는 알콕시기를 나타내고, 연결기 A는 독립적으로 -O-, -S-, -CO-, -SO-, -SO₂-, -COO-, -CH₂-, -C(CH₃)₂-, -NH- 또는 -CONH-에서 선택되는 2개의 기를 나타내고, n₁은 독립적으로 0~4의 정수를 나타낸다. 단, 식(8) 중에서 식(7)과 중복되는 것은 제외하고, 식(10) 중에서 식(9)과 중복되는 것은 제외하는 것으로 한다. 또한, 「독립적으로」란 상기 식(6)~식(12) 중의 1개에 있어서, 또는 2개 이상에 있어서 복수의 연결기 A, 복수의 R₉ 또는 복수의 n₁이 같아도 좋고 달라도 좋은 것을 의미한다.

[0101]

일반식(6)~일반식(12)으로 나타내어지는 디아민 잔기는 적어도 1종을 합계로 열가소성 폴리이미드에 포함되는 전체 디아민 잔기의 100몰부에 대하여, 바람직하게는 40~97몰부의 범위 내가 좋다. 일반식(6)~일반식(12)으로 나타내어지는 디아민 잔기의 합계량이 40몰부 미만이면 폴리이미드의 유연성 부족으로 열가소성이 얻어지지 않고, 97몰부를 초과하면 폴리이미드 필름의 고온 환경 하에서의 면내 리타레이션(RO)의 변화량이 증대되는 경향으로 된다.

[0102]

식(6)으로 나타내어지는 디아민 잔기는 2개의 벤젠환을 갖는 방향족 디아민 잔기이다. 식(6)으로 나타내어지는 디아민 잔기의 근원이 되는 디아민 화합물은 적어도 1개의 벤젠환에 직결된 아미노기와 2개의 연결기 A가 메타 위치에 있음으로써 폴리이미드 분자쇄가 갖는 자유도가 증가하여 높은 굴곡성을 갖고 있으며, 폴리이미드 분자쇄의 유연성의 향상에 기여한다고 생각된다. 따라서, 식(6)으로 나타내어지는 디아민 잔기를 이용함으로써 폴리이미드의 열가소성이 높아진다. 여기서, 연결기 A로서는 -O-, -CH₂-, -C(CH₃)₂-, -CO-, -SO₂-, -S-가 바람직하다.

- [0103] 식(6)으로 나타내어지는 디아민 잔기로서는, 예를 들면 3,3'-디아미노디페닐메탄, 3,3'-디아미노디페닐프로판, 3,3'-디아미노디페닐술폴드, 3,3'-디아미노디페닐술폰, 3,3'-디아미노디페닐에테르, 3,4'-디아미노디페닐에테르, 3,4'-디아미노디페닐메탄, 3,4'-디아미노디페닐프로판, 3,4'-디아미노디페닐술폴드, 3,3'-디아미노벤조페논, (3,3'-비스(아미노)디페닐아민 등의 디아민 화합물로부터 유도되는 디아민 잔기를 예시할 수 있다.
- [0104] 식(7)으로 나타내어지는 디아민 잔기는 3개의 벤젠환을 갖는 방향족 디아민 잔기이다. 식(7)으로 나타내어지는 디아민 잔기의 근원이 되는 디아민 화합물은 적어도 하나의 벤젠환에 직결된 아미노기와 2개의 연결기 A가 메타 위치에 있음으로써 폴리이미드 분자쇄가 갖는 자유도가 증가하여 높은 굴곡성을 갖고 있으며, 폴리이미드 분자쇄의 유연성의 향상에 기여한다고 생각된다. 따라서, 식(7)으로 나타내어지는 디아민 잔기를 이용함으로써 폴리이미드의 열가소성이 높아진다. 여기서, 연결기 A로서는 -O-가 바람직하다.
- [0105] 식(7)으로 나타내어지는 디아민 잔기로서는, 예를 들면 1,4-비스(3-아미노페녹시)벤젠, 3-[4-(4-아미노페녹시)페녹시]벤젠아민, 3-[3-(4-아미노페녹시)페녹시] 벤젠아민 등의 디아민 화합물로부터 유도되는 디아민 잔기를 예시할 수 있다.
- [0106] 식(8)으로 나타내어지는 디아민은 3개의 벤젠환을 갖는 방향족 디아민 잔기이다. 식(8)으로 나타내어지는 디아민 잔기는 하나의 벤젠환에 직결된 2개의 2가의 연결기 A가 서로 메타 위치에 있음으로써 폴리이미드 분자쇄가 갖는 자유도가 증가하여 높은 굴곡성을 갖고 있으며, 폴리이미드 분자쇄의 유연성의 향상에 기여한다고 생각된다. 따라서, 식(8)으로 나타내어지는 디아민 잔기를 이용함으로써 폴리이미드의 열가소성이 높아진다. 여기서, 연결기 A로서는 -O-가 바람직하다.
- [0107] 식(8)으로 나타내어지는 디아민 잔기로서는, 예를 들면 1,3-비스(4-아미노페녹시)벤젠(TPE-R), 1,3-비스(3-아미노페녹시)벤젠(APB), 4,4'-[2-메틸-(1,3-페닐렌)비스옥시]비스아닐린, 4,4'-[4-메틸-(1,3-페닐렌)비스옥시]비스아닐린, 4,4'-[5-메틸-(1,3-페닐렌)비스옥시]비스아닐린 등의 디아민 화합물로부터 유도되는 디아민 잔기를 예시할 수 있다.
- [0108] 식(9)으로 나타내어지는 디아민 잔기는 4개의 벤젠환을 갖는 방향족 디아민 잔기이다. 식(9)으로 나타내어지는 디아민 잔기의 근원이 되는 디아민 화합물은 적어도 하나의 벤젠환에 직결된 아미노기와 2개의 연결기 A가 메타 위치에 있음으로써 높은 굴곡성을 갖고 있으며, 폴리이미드 분자쇄의 유연성의 향상에 기여한다고 생각된다. 따라서, 식(9)으로 나타내어지는 디아민 잔기를 이용함으로써 폴리이미드의 열가소성이 높아진다. 여기서, 연결기 A로서는 -O-, -CH₂-, -C(CH₃)₂-, -SO₂-CO-, -CONH-가 바람직하다.
- [0109] 식(9)으로 나타내어지는 디아민 잔기로서는 비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]메탄, 비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]프로판, 비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]에테르, 비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]술폴드, 비스[4-(3-아미노페녹시)벤조페논, 비스[4,4'-(3-아미노페녹시)]벤즈아닐리드 등의 디아민 화합물로부터 유도되는 디아민 잔기를 예시할 수 있다.
- [0110] 식(10)으로 나타내어지는 디아민 잔기는 4개의 벤젠환을 갖는 방향족 디아민 잔기이다. 식(10)으로 나타내어지는 디아민 잔기는 적어도 1개의 벤젠환에 직결된 2개의 2가의 연결기 A가 서로 메타 위치에 있음으로써 폴리이미드 분자쇄가 갖는 자유도가 증가하여 높은 굴곡성을 갖고 있으며, 폴리이미드 분자쇄의 유연성의 향상에 기여한다고 생각된다. 따라서, 식(10)으로 나타내어지는 디아민 잔기를 이용함으로써 폴리이미드의 열가소성이 높아진다. 여기서, 연결기 A로서는 -O-가 바람직하다.
- [0111] 식(10)으로 나타내어지는 디아민 잔기로서는 4-[3-[4-(4-아미노페녹시)페녹시]페녹시]아닐린, 4,4'-[옥시비스(3,1-페닐렌옥시)]비스아닐린 등의 디아민 화합물로부터 유도되는 디아민 잔기를 예시할 수 있다.
- [0112] 식(11)으로 나타내어지는 디아민 잔기는 4개의 벤젠환을 갖는 방향족 디아민 잔기이다. 식(11)으로 나타내어지는 디아민 잔기는 적어도 2개의 에테르 결합을 가짐으로써 높은 굴곡성을 갖고 있으며, 폴리이미드 분자쇄의 유연성의 향상에 기여한다고 생각된다. 따라서, 식(11)으로 나타내어지는 디아민 잔기를 이용함으로써 폴리이미드의 열가소성이 높아진다. 여기서, 연결기 A로서는 -C(CH₃)₂-, -O-, -SO₂-, -CO-가 바람직하다.
- [0113] 식(11)으로 나타내어지는 디아민 잔기로서는, 예를 들면 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판(BAPP), 비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]에테르(BAPE), 비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]술폴드(BAPS), 비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]케톤(BAPK) 등의 디아민 화합물로부터 유도되는 디아민 잔기를 예시할 수 있다.
- [0114] 식(12)으로 나타내어지는 디아민 잔기는 4개의 벤젠환을 갖는 방향족 디아민 잔기이다. 식(12)으로 나타내어지는

는 디아민 잔기는 디페닐 골격의 양측에 각각 골곡성이 높은 2개의 연결기 A를 갖기 때문에 폴리이미드 분자쇄의 유연성의 향상에 기여한다고 생각된다. 따라서, 식(12)으로 나타내어지는 디아민 잔기를 이용함으로써 폴리이미드의 열가소성이 높아진다. 여기서, 연결기 A로서는 -O-가 바람직하다.

- [0115] 식(12)으로 나타내어지는 디아민 잔기로서는, 예를 들면 비스[4-(3-아미노페녹시)비페닐, 비스[4-(4-아미노페녹시)비페닐 등의 디아민 화합물로부터 유도되는 디아민 잔기를 예시할 수 있다.
- [0116] 열가소성 폴리이미드에 있어서, 상기 테트라카르복실산 잔기 및 디아민 잔기의 종류나, 2종 이상의 테트라카르복실산 잔기 또는 디아민 잔기를 적용하는 경우의 각각의 몰비를 선정함으로써 열팽창계수, 인장탄성률, 유리전이 온도 등을 제어할 수 있다. 또한, 열가소성 폴리이미드에 있어서 폴리이미드의 구조 단위를 복수 갖는 경우에는 블록으로서 존재해도 좋고 랜덤하게 존재하고 있어도 좋지만, 랜덤하게 존재하는 것이 바람직하다.
- [0117] 열가소성 폴리이미드의 중량 평균 분자량은, 예를 들면 10,000~400,000의 범위 내가 바람직하고, 50,000~350,000의 범위 내가 보다 바람직하다. 중량 평균 분자량이 10,000 미만이면, 필름의 강도가 저하되어 취화되기 쉬운 경향으로 된다. 한편, 중량 평균 분자량이 400,000을 초과하면 과도하게 점도가 증가하여 도공 작업시에 필름 두께 불균일, 줄무늬 등의 불량 발생되기 쉬운 경향으로 된다.
- [0118] (비열가소성 폴리이미드 및 열가소성 폴리이미드의 합성)
- [0119] 일반적으로 폴리이미드는 테트라카르복실산 이무수물과 디아민 화합물을 용매 중에서 반응시켜 폴리아미드산을 생성한 후 가열 폐환시킴으로써 제조할 수 있다. 예를 들면, 테트라카르복실산 이무수물과 디아민 화합물을 거의 등몰로 유기용매 중에 용해시키고, 0~100℃의 범위 내의 온도에서 30분~24시간 교반하여 중합 반응시킴으로써 폴리이미드의 전구체인 폴리아미드산이 얻어진다. 반응에 있어서는 생성하는 전구체가 유기용매 중에 5~30중량%의 범위 내, 바람직하게는 10~20중량%의 범위 내로 되도록 반응 성분을 용해한다. 중합 반응에 사용하는 유기용매로서는, 예를 들면 N,N-디메틸포름아미드(DMF), N,N-디메틸아세트아미드(DMAc), N,N-디에틸아세트아미드, N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 2-부탄온, 디메틸설폭사이드(DMSO), 헥사메틸포스포아미드, N-메틸카프로락탐, 황산 디메틸, 시클로헥산온, 디옥산, 테트라하드로푸란, 디글라임, 트리글라임, 크레졸 등이 예시된다. 이들 용매를 2종 이상 병용하여 사용할 수 있고, 또한 크실렌, 톨루엔과 같은 방향족 탄화수소의 병용도 가능하다. 또한, 이러한 유기용매의 사용량으로서는 특별히 제한되는 것은 아니지만, 중합 반응에 의해서 얻어지는 폴리아미드산 용액의 농도가 5~30중량% 정도가 되도록 사용량을 조정하여 사용하는 것이 바람직하다.
- [0120] 합성된 폴리아미드산은 통상 반응 용매 용액으로서 사용하는 것이 유리하지만, 필요에 따라 농축, 희석 또는 다른 유기용매로 치환할 수 있다. 또한, 폴리아미드산은 일반적으로 용매 가용성이 우수하므로 유리하게 사용된다. 폴리아미드산의 용액의 점도는 500cps~100,000cps의 범위 내인 것이 바람직하다. 이 범위를 벗어나면, 코터 등에 의한 도공 작업시에 필름에 두께 불균일, 줄무늬 등의 불량 발생하기 쉬워진다. 폴리아미드산을 이미드화시키는 방법은 특별히 제한되지 않고, 예를 들면 상기 용매 중에서 80~400℃의 범위 내의 온도 조건에서 1~24시간에 걸쳐서 가열한다고 한 열처리가 적합하게 채용된다.
- [0121] <동장적층판>
- [0122] 본 실시형태의 동장적층판은 절연층과, 상기 절연층의 적어도 한쪽 면에 구리박 등의 구리층을 구비하고 있고, 절연층이 본 실시형태의 폴리이미드 필름을 사용하여 형성되어 있으면 된다. 또한, 절연층과 구리층의 접촉성을 높이기 위해서, 절연층에 있어서의 구리층에 접하는 층이 열가소성 폴리이미드층이다. 구리층은 절연층의 편면 또는 양면에 형성되어 있다. 즉, 본 실시형태의 동장적층판은 편면 동장적층판(편면 CCL)이어도 좋고 양면 동장적층판(양면 CCL)이어도 좋다. 편면 CCL의 경우, 절연층의 편면에 적층된 구리층을 본 발명에 있어서의 「제 1 구리층」으로 한다. 양면 CCL의 경우, 절연층의 편면에 적층된 구리층을 본 발명에 있어서의 「제 1 구리층」으로 하고, 절연층에 있어서 제 1 구리층이 적층된 면과는 반대측의 면에 적층된 구리층을 본 발명에 있어서의 「제 2 구리층」으로 한다. 본 실시형태의 동장적층판은 구리층을 에칭하거나 해서 배선 회로 가공하여 구리 배선을 형성해서 FPC로서 사용된다.
- [0123] 동장적층판은, 예를 들면 본 실시형태의 폴리이미드 필름을 포함하여 구성되는 수지 필름을 준비하고, 이것에 금속을 스퍼터링하여 시드층을 형성한 후, 예를 들면 구리 도금에 의해서 구리층을 형성함으로써 조제해도 좋다.
- [0124] 또한, 동장적층판은 본 실시형태의 폴리이미드 필름을 포함하여 구성되는 수지 필름을 준비하고, 이것에 구리박을 열압착 등의 방법에 의해 라미네이트함으로써 조제해도 좋다.

- [0125] 또한, 동장적층판은 구리박 상에 폴리이미드의 전구체인 폴리아미드산을 함유하는 도포액을 캐스팅하고, 건조하여 도포막으로 한 후 열처리하여 이미드화해서 폴리이미드층을 형성함으로써 조제해도 좋다.
- [0126] (제 1 구리층)
- [0127] 본 실시형태의 동장적층판에 있어서, 제 1 구리층에 사용되는 구리박(이하, 「제 1 구리박」이라고 기재하는 경우가 있다)은 특별히 한정되는 것은 아니고, 예를 들면 압연 구리박이어도 좋고 전해 구리박이어도 좋다.
- [0128] 제 1 구리박의 두께는 바람직하게는 13 μ m 이하이고, 보다 바람직하게는 6~12 μ m의 범위 내가 좋다. 제 1 구리박의 두께가 13 μ m를 초과하면 동장적층판(또는 FPC)을 절곡시켰을 때의 구리층(또는 구리 배선)에 가해지는 굽힘 응력이 커짐으로써 내절곡성이 저하되게 된다. 또한, 생산 안정성 및 핸들링성의 관점에서 제 1 구리박의 두께의 하한값은 6 μ m로 하는 것이 바람직하다.
- [0129] 또한, 제 1 구리박의 인장탄성률은, 예를 들면 10~35GPa의 범위 내인 것이 바람직하고, 15~25GPa의 범위가 보다 바람직하다. 본 실시형태에서 제 1 구리박으로서 압연 구리박을 사용하는 경우에는, 열처리에 의해서 어닐링되면 유연성이 높아지기 쉽다. 따라서, 구리박의 인장탄성률이 상기 하한값에 충족하지 않으면 장적인 제 1 구리박 상에 절연층을 형성하는 공정에 있어서, 가열에 의해서 제 1 구리박 자체의 강성이 저하되어 버린다. 한편, 인장탄성률이 상기 상한값을 초과하면 FPC를 절곡했을 때에 구리 배선에 의해 큰 굽힘 응력이 가해지게 되어 그 내절곡성이 저하된다. 또한, 압연 구리박은 구리박 상에 절연층을 형성할 때의 열처리 조건이나, 절연층을 형성한 후의 구리박의 어닐링 처리 등에 의해, 그 인장탄성률이 변화되는 경향이 있다. 따라서, 본 실시형태에서는 최종적으로 얻어진 동장적층판에 있어서 제 1 구리박의 인장탄성률이 상기 범위 내에 있으면 된다.
- [0130] 제 1 구리박은 특별히 한정되는 것이 아니고, 시판되고 있는 압연 구리박을 사용할 수 있다.
- [0131] (제 2 구리층)
- [0132] 제 2 구리층은 절연층에 있어서의 제 1 구리층과는 반대측의 면에 적층되어 있다. 제 2 구리층에 사용되는 구리박(제 2 구리박)으로서 특별히 한정되는 것은 아니고, 예를 들면 압연 구리박이어도 좋고 전해 구리박이어도 좋다. 또한, 제 2 구리박으로서 시판되고 있는 구리박을 이용할 수도 있다. 또한, 제 2 구리박으로서 제 1 구리박과 같은 것을 사용해도 좋다.
- [0133] 본 실시형태의 동장적층판은 하기 평가 방법에 의해서 얻어지는 10mm의 회로 기관 사이즈(FPC 사이즈)에 있어서의 배선 패턴의 배선 폭과 배선 간격의 합에 대한 누적 환산 치수 변화량의 비율, 시험편에 있어서의 면내의 편차가 $\pm 2\%$ 이하인 것이 바람직하다. 이 편차의 값이 $\pm 2\%$ 이하라고 하는 것은 에칭 전후에 있어서의 길이 방향(MD 방향)의 치수 변화량 및 폭 방향(TD 방향)의 치수 변화량이 모두 2% 이하인 것을 의미한다. 이 편차의 값이 $\pm 2\%$ 를 초과하는 경우에는 동장적층판으로부터 가공된 FPC에 있어서 배선간 또는 배선과 단자의 접속 불량을 일으키는 원인이 되어 회로 기관의 신뢰성이나 수율을 저하시키는 요인이 된다. 여기서, 도 1~도 7을 참조하면서, 본 실시형태에 있어서 사용되는 동장적층판의 치수 안정성의 평가 방법에 대해서 설명한다. 이 평가 방법은 이하의 공정(1)~공정(6)을 구비하고 있다.
- [0134] (1) 시험편을 준비하는 공정:
- [0135] 본 공정에서는 도 1에 나타내는 바와 같이 장적인 동장적층판(100)을 소정의 길이로 절단함으로써 시험편(10)을 준비한다. 또한, 이하의 설명에서는 장적인 동장적층판(100)의 길이 방향을 MD 방향, 폭 방향을 TD 방향이라고 정의한다(시험편(10)에 대해서도 마찬가지이다). 시험편(10)은 정사각형에 가까운 형상이 되도록 동장적층판(100)의 폭(TD 방향의 길이)과 절단 간격(MD 방향의 길이)이 거의 같도록 하는 것이 바람직하다. 동장적층판(100)은 도시는 생략하지만 절연 수지층과, 이 절연 수지층의 편측 또는 양측에 적층된 구리층을 갖는다.
- [0136] 본 평가 방법의 대상이 되는 동장적층판(100)은 임의의 방법으로 조제된 것을 사용할 수 있다. 예를 들면, 동장적층판(100)은 수지 필름을 준비하고, 이것에 금속을 스퍼터링해서 시드층을 형성한 후 도금에 의해서 구리층을 형성함으로써 조제된 것이어도 좋다. 또한, 동장적층판(100)은 수지 필름과 구리박을 열압착 등의 방법에 의해 라미네이트함으로써 조제된 것이어도 좋다. 또한, 동장적층판(100)은 구리박 상에 수지 용액을 도포하여 절연 수지층을 형성함으로써 조제한 것이어도 좋다.
- [0137] (2) 시험편에 복수의 마크를 형성하는 단계:
- [0138] 본 공정에서는 도 2에 나타내는 바와 같이, 우선 시험편(10)에 있어서 MD 방향 및 TD 방향과 평행한 변을 갖는 가상의 정사각형(20)(이하, 단지 「정사각형(20)」이라고 기재하는 경우가 있다)을 상정한다. 이 가상의 정사각

형(20)의 한 변의 길이는 동장적층판(100)의 폭(TD 방향의 길이)에 따른 길이로 할 수 있다. 또한, 가상의 정사각형(20)의 면적은 복수개 채용하는 경우에 FPC로 가공하는 범위의 한계까지 평가 대상에 포함되기 때문에 FPC로 가공하는 범위를 커버할 수 있는 면적으로 설정하는 것이 바람직하다. 따라서, 정사각형(20)의 한 변의 길이는 시험편(10)에 있어서의 TD 방향의 길이(동장적층판(100)의 폭)의 60~90%의 범위 내로 하는 것이 바람직하고, 70~80%의 범위 내로 하는 것이 보다 바람직하다. 예를 들면, 동장적층판(100)의 폭(TD 방향의 길이)이 250mm인 경우에는 가상의 정사각형(20)의 한 변의 길이는 150~225mm의 범위 내로 설정하는 것이 바람직하고, 175~200mm의 범위 내로 설정하는 것이 보다 바람직하다.

[0139] 이어서, 도 2~도 4에 나타내는 바와 같이 가상의 정사각형(20)의 중심(20a)을 포함하는 중심 영역(21)과, 정사각형(20)에 있어서의 TD 방향의 한 변을 공유하는 2개의 코너부(20b)의 1개씩을 포함하는 2개의 코너 영역(23a, 23b)에 각각 직선 형상의 배열을 포함하는 복수의 마크를 형성한다. 마크는, 예를 들면 시험편(10)을 관통하는 둥근 구멍(30)이다. 복수의 구멍(30)은 등간격으로 형성하는 것이 바람직하다. 또한, 마크로서의 구멍(30)은, 예를 들면 삼각형, 직사각형 등의 다각 형상이어도 좋다. 또한, 마크는 그 위치를 식별 가능하면 관통 구멍에 한정되지 않고, 예를 들면 시험편(10)에 홈, 노치 등을 형성한 것이어도 좋고, 잉크 등을 이용하여 인쇄한 모양이어도 좋다.

[0140] <중심 영역>

[0141] 가상의 정사각형(20)의 중심(20a)은 시험편(10)의 신축을 측정하기 위한 좌표의 기준이 되기 때문에, 본 평가 방법에서는 상기 중심(20a)을 포함하는 중심 영역(21)을 측정 대상으로 한다. 중심 영역(21)에 있어서는 직선 형상의 배열을 포함하는 한, 복수의 구멍(30)을 형성하는 위치는 임의이며, 예를 들면 T자형, L자형 등으로 배열해도 좋지만, 가상의 정사각형(20)의 중심(20a)으로부터 MD 방향 및 TD 방향으로 균등하게 배열할 수 있는 십자형이 바람직하다. 즉, 도 3에 나타내는 바와 같이, 복수의 구멍(30)을 가상의 정사각형(20)의 중심(20a)을 통과하는 십자형을 따라서 MD 방향 및 TD 방향으로 형성하는 것이 바람직하고, 십자형의 교차 부분이 가상의 정사각형(20)의 중심(20a)에 겹치도록 배치하는 것이 보다 바람직하다. 이 경우, 중심(20a)에 겹치는 구멍(30)은 MD 방향 및 TD 방향의 양방향의 배열을 구성하는 구멍(30)으로서 중복해서 카운트된다.

[0142] 또한, 중심 영역(21)에서는 시험편(10)의 면내에서의 치수 변화의 편차를 포함한 치수 안정성을 정확하게 평가할 수 있도록 하기 위해서, 정사각형(20)에 있어서의 중심(20a)으로부터 MD 방향 및 TD 방향으로 각각 정사각형(20)의 한 변의 길이에 대하여 적어도 12.5% 이상, 바람직하게는 12.5~32.5%의 범위 내, 보다 바람직하게는 12.5~25% 범위 내에 걸쳐서 구멍(30)을 형성하는 것이 좋다.

[0143] <코너 영역>

[0144] 정사각형(20)에 있어서의 TD 방향의 한 변을 공유하는 2개의 코너부(20b)의 주위는, 도 1에 나타내는 바와 같은 장치인 동장적층판(100)에 있어서 가장 신축하기 쉽고, 치수 변화가 커지기 쉬운 영역이다. 그 때문에, 본 평가 방법에서는 정사각형(20)에 있어서의 TD 방향의 한 변을 공유하는 2개의 코너부(20b)의 1개씩을 포함하는 2개의 코너 영역(23a, 23b) 양쪽을 측정 대상으로 한다.

[0145] 코너 영역(23a, 23b)에 있어서는 직선 형상의 배열을 포함하는 한, 구멍(30)을 형성하는 위치는 임의이지만, 예를 들면 도 4에 나타내는 바와 같이 복수의 구멍(30)을 가상의 정사각형(20)의 코너부(20b)를 끼우는 2개의 변을 따라서 MD 방향 및 TD 방향으로 L자형으로 형성하는 것이 바람직하다. 이 경우, 코너부(20b)에 겹치는 구멍(30)은 MD 방향 및 TD 방향의 양방향의 배열을 구성하는 구멍(30)으로서 중복해서 카운트된다. 또한, 도 4는 한 쪽의 코너 영역(23b)만을 나타내고 있지만, 다른쪽의 코너 영역(23a)에 대해서도 마찬가지이다.

[0146] 2개의 코너 영역(23a, 23b)에서는 시험편(10)의 면내에서의 치수 변화의 편차를 포함한 치수 안정성을 정확하게 평가할 수 있도록 하기 위해서 정사각형(20)에 있어서의 TD 방향의 한 변의 양끝(즉, 정사각형(20)의 코너부(20b))으로부터 MD 방향의 중앙측으로, 각각 MD 방향의 한 변의 길이에 대하여 적어도 12.5% 이상, 바람직하게는 12.5~32.5%의 범위 내, 보다 바람직하게는 12.5~25%의 범위 내에 걸쳐서 구멍(30)을 형성하는 것이 좋다.

[0147] 또한, 2개의 코너 영역(23a, 23b)에서는 시험편(10)의 면내에서의 치수 변화의 편차를 포함한 치수 안정성을 정확하게 평가할 수 있도록 하기 위해서, 정사각형(20)에 있어서의 TD 방향의 한 변의 양끝(즉, 정사각형(20)의 코너부(20b))으로부터 TD 방향의 중앙측으로, 각각 TD 방향의 한 변의 길이에 대하여 적어도 12.5% 이상, 바람직하게는 12.5~32.5%의 범위 내, 보다 바람직하게는 12.5~25%의 범위 내에 걸쳐서 구멍(30)을 형성하는 것이 좋다.

[0148] 또한, 시험편(10)의 면내를 망라하여 부위마다의 치수 변화를 정확하게 파악할 수 있도록 하기 위해서, 중심 영

역(21)에 있어서 직선 형상으로 배열된 양끝의 구멍(30) 사이의 배열 범위와, 코너 영역(23a, 23b)에 있어서 동 방향으로 직선 형상으로 배열된 양끝의 구멍(30) 사이의 배열 범위가 겹치도록 해도 된다.

- [0149] 구체적으로는, 적어도 중심 영역(21) 내에서 MD 방향으로 배열되는 복수의 구멍(30)의 양끝의 위치와, 2개의 코너 영역(23a, 23b) 내에서 각각 MD 방향으로 배열되는 복수의 구멍(30) 중에서 가장 내측(코너부(20b)로부터 먼 측)의 구멍(30)의 위치가, TD 방향으로 평행 이동시켰을 때에 오버랩하도록 배치해도 된다.
- [0150] 마찬가지로, 적어도 중심 영역(21) 내에서 TD 방향으로 배열되는 복수의 구멍(30) 중에서 가장 코너 영역(23a, 23b)에 근접한 구멍(30)의 위치와, 2개의 코너 영역(23a, 23b) 내에서 TD 방향으로 각각 배열되는 복수의 구멍(30) 중에서 가장 내측(코너부(20b)로부터 먼 측)의 구멍(30)의 위치가, MD 방향으로 평행 이동시켰을 때에 오버랩하도록 배치해도 좋다.
- [0151] 이상과 같은 배치를 고려하면, 중심 영역(21)에서는 복수의 구멍(30)을 십자 형으로 배열하는 것이 가장 합리적이며, 또한 2개의 코너 영역(23a, 23b)에서는 복수의 구멍(30)을 L자형으로 배열하는 것이 가장 합리적이다.
- [0152] 시험편(10)의 가상의 정사각형(20)에 있어서, 구멍(30)을 형성하는 범위는 구멍(30)의 크기, 구멍(30)의 수, 구멍(30)과 구멍(30)의 간격의 길이에 의해서 조절할 수 있다.
- [0153] 구멍(30)의 크기는 치수 변화의 검출 정밀도를 높이기 위해서, 구멍(30)과 구멍(30)의 간격의 길이의 20% 이하의 범위 내로 하는 것이 바람직하다.
- [0154] 상기 중심 영역(21)과 2개의 코너 영역(23a, 23b)에 형성하는 복수의 구멍(30)은 시험편(10)의 면내에서의 치수 변화의 편차를 포함한 치수 안정성을 정확하게 평가할 수 있도록 하기 위해서, MD 방향 및 TD 방향의 각각에 있어서 적어도 11개 이상의 직선 형상의 배열을 포함하는 것이 바람직하고, 20개 이상의 직선 형상의 배열을 포함하는 것이 보다 바람직하다. 여기서, 구멍(30)의 수를 n개로 하면 이후의 공정(3), 공정(5)에서 계측의 대상이 되는 인접한 구멍(30)과 구멍(30)의 간격의 수는 n-1개소가 된다. 인접하는 구멍(30)과 구멍(30)의 간격은, 예를 들면 구멍(30)의 수가 10개인 경우에는 9개소가 되고, 구멍(30)의 수가 21개인 경우에는 20개소가 된다. 이 경우, MD 방향 및 TD 방향에 있어서, 구멍(30)의 수는 같은 것이 바람직하다.
- [0155] 구멍(30)과 구멍(30)의 사이의 거리는 치수 변화의 검출 정밀도를 높이기 위해서 2mm 이상으로 하는 것이 바람직하다.
- [0156] (3) 제 1 계측 공정:
- [0157] 본 공정에서는 복수의 구멍(30)의 위치를 측정한다. 그리고, 각 구멍(30)의 위치의 측정 결과로부터 인접하는 구멍(30)과 구멍(30)의 사이의 거리 L0를 산출한다. 예를 들면, 구멍(30)의 수가 21개이면 인접하는 구멍(30)과 구멍(30)의 사이의 20개소의 간격에 대해서 거리 L0를 구한다. 여기서, 인접하는 구멍(30)과 구멍(30)의 사이의 거리 L0는, 도 5에 나타내는 바와 같이 소정 구멍(30)의 중심(30a)으로부터 인접하는 구멍(30)의 중심(30a)까지의 거리를 의미한다.
- [0158] 구멍(30)의 위치의 측정은 특별히 한정되는 것은 아니고, 예를 들면 시험편(10)의 화상을 바탕으로 구멍(30)의 위치를 검출하는 방법에 의해서 실시할 수 있다.
- [0159] 본 공정의 구멍(30)의 위치의 계측은 상기 공정(2)에 계속해서 실시해도 좋지만, 계측 전에 시험편(10)의 컨디션을 조정하는 공정을 설치하는 것이 바람직하다. 시험편(10)의 컨디션 조정의 일례로서 조습 처리를 예시할 수 있다. 조습 처리는 일정한 환경에 일정 시간(예를 들면, 23℃, 50RH%의 환경에서 24시간), 시험편(10)을 정치함으로써 행할 수 있다.
- [0160] (4) 예칭 공정:
- [0161] 본 공정에서는 시험편(10)의 구리층의 일부 또는 전부를 예칭한다. 현실에 입각한 치수 안정성을 평가하기 위해서 예칭의 내용은 동장적층판(100)으로 형성하는 FPC의 배선 패드에 준하여 행하는 것이 바람직하다. 시험편(10)이 양면 동장적층판으로 조제된 것인 경우에는 양측의 구리층을 예칭해도 된다. 또한, 실제의 FPC의 가공에 있어서, 열처리를 수반하는 경우에는 예칭 후에 시험편(10)을 임의의 온도에서 가열하는 처리를 행해도 된다.
- [0162] (5) 제 2 계측 공정:
- [0163] 본 공정은 상기 (4)의 예칭 후에 다시 복수의 구멍(30)의 위치를 측정하는 공정이다. 그리고, 각 구멍(30)의 위치의 측정 결과로부터 도 5에 나타내는 바와 같이 인접하는 구멍(30)과 구멍(30)의 사이의 거리 L1을 산출한다.

본 공정에 있어서의 구멍(30)의 위치 계측은 상기 공정(3)과 마찬가지로의 방법에 의해 행할 수 있다.

- [0164] 본 공정의 구멍(30)의 위치의 계측은 상기 공정(4)에 계속해서 실시해도 좋지만, 상기 공정(3)과 마찬가지로 시험편(10)의 컨디션을 조정하는 공정을 설치하는 것이 바람직하다. 특히, 상기 공정(3)에서 컨디션 조정을 행한 경우에는, 본 공정에서도 계측 전에 마찬가지로의 조건에서 컨디션 조정을 실시하는 것이 바람직하다.
- [0165] (6) 치수 변화량을 산출하는 공정:
- [0166] 본 공정에서는 도 5에 나타내는 바와 같이, 예칭의 전후에 같은 2개의 구멍(30)의 간격에 대해서, 제 1 계측 공정에서 얻어진 거리 L0과, 제 2 측정 공정에서 얻어진 거리 L1의 차분 L1-L0을 산출한다. 그리고, 동일한 직선 형상으로 배열된 구멍(30)과 구멍(30)의 간격을 2개소 이상, 바람직하게는 10개소 이상, 보다 바람직하게는 모두에 대해서, 마찬가지로 차분 L1-L0을 산출한다. 이 차분 L1-L0을 「치수 변화량(Δ)」이라고 한다.
- [0167] (7) 배선 스케일로 환산하는 공정:
- [0168] 본 공정에서는 공정(6)에서 얻어진 치수 변화량(Δ)을 동장적층판(100)으로 형성하는 FPC에 있어서의 배선 패턴의 스케일로 환산하고, 얻어진 환산값을 배선 패턴의 배선 폭과 배선 간격의 합에 대한 비율로 나타낸다. 본 공정에 의해서, 시험에 제공한 동장적층판(100)을 실제로 FPC로 가공한 경우에, FPC의 배선 패턴에 대해 동장적층판(100)의 치수 변화가 미치는 영향을 알기 쉽게 표현할 수 있다.
- [0169] 본 공정에서는, 우선 치수 변화량(Δ)을 동장적층판(100)으로 형성할 예정인 FPC에 있어서의 L/S의 배선 패턴에 있어서의 배선 폭/배선 간격의 스케일로 환산하고, 환산한 치수 변화량을 누적하여 누적 환산 치수 변화량을 구한다. 예를 들면, 예칭 전의 2개의 구멍(30)의 사이의 거리 L0에 대하여, 형성 예정인 FPC에 있어서의 배선 패턴에 있어서의 배선 폭과 배선 간격이 각각 거리 L0의 1/Y인 경우, 다음 식에 의거해 치수 변화량(Δ)을 $2 \times (1/Y)$ 의 스케일로 다운 사이징했을 때의 값으로 환산하여 $2 \times (1/Y)$ 의 스케일의 누적 환산 치수 변화량을 구한다.
- [0170] 누적 환산 치수 변화량= $[\sum_{i=1}^i (2 \times \Delta_i / Y)]$
- [0171] 상기 식에 있어서, 기호 $\sum_{i=1}^i$ 는 1부터 i까지의 총합을 나타낸다. 또한, 치수 변화량(Δ)은 예칭 후에 있어서의 제 n번째의 구멍(30)과 제 n-1번째의 구멍(30)의 거리 L1로부터, 예칭 전에 있어서의 제 n번째의 구멍(30)과 제 n-1번째의 구멍(30)의 거리 L0을 뺀 값을 나타낸다(여기서, n은 2 이상의 정수이다). 예를 들면, Δ_1 은 제 1번째의 간격의 길이(인접하는 2개의 구멍(30)의 사이의 거리)의 치수 변화량이며, Δ_i 는 제 i번째(i는 양의 정수를 의미한다)의 간격의 길이의 치수 변화량이다.
- [0172] 이어서, 누적 환산 치수 변화량으로부터, 다음 식에 의거해 배선의 위치 어긋남 비율을 구한다. 이 배선의 위치 어긋남 비율은 누적 환산 치수 변화량을, 형성 예정인 L/S의 배선 패턴에 있어서의 배선 폭(L_{mm})과 배선 간격(S_{mm})의 합에 대한 비율로 나타낸 것이다.
- [0173] 배선의 위치 어긋남 비율(%)= $\{[\sum_{i=1}^i (2 \times \Delta_i / Y)] / [L+S]\} \times 100$
- [0174] 이상과 같이 하여, 산출한 FPC에 있어서의 MD 및 TD의 배선의 위치 어긋남 비율을 그래프 상에 플롯함으로써, FPC 사이즈에 따른 근사 직선이 얻어진다(또한, 그래프는 도시를 생략한다). 여기서, 「FPC 사이즈」란 FPC에 있어서 형성된 복수의 배선 중에서 가장 떨어진 양끝의 배선 사이의 거리를 의미한다. 그래프의 기울기의 대소는 배선의 위치 어긋남의 대소를 의미하고, 그래프의 기울기의 편차의 대소는 배선의 위치 어긋남의 면내 편차의 대소를 의미한다.
- [0175] 본 공정에 의해서, 시험에 제공한 동장적층판(100)을 실제로 회로에 가공한 경우에, FPC의 배선 패턴에 대해 동장적층판(100)의 치수 변화가 미치는 영향을 알기 쉽게 표현할 수 있다. 또한, 근사 직선의 그래프를 작성함으로써 FPC 사이즈에 따라서 피시험체인 동장적층판(100)으로 작성되는 배선의 위치 어긋남의 크기나 면내의 편차를 가시화해서 표현할 수 있다.
- [0176] 또한, 상기 공정(6)에 있어서 얻어진 치수 변화량(Δ)을 누적한 후, 누적 치수 변화량을 동장적층판(100)으로 형성할 예정인 FPC에 있어서의 L/S 배선 패턴에 있어서의 배선 폭/배선 간격의 스케일로 환산하고, 누적 환산 치수 변화량을 구할 수도 있다. 예를 들면, 각각의 간격에 있어서의 치수 변화량(Δ)을 누적하여 누적 치수 변화량 Σ 를 얻는다. 이 누적 치수 변화량 Σ 는 다음 식에 의해서 산출할 수 있다.

- [0177] $\Sigma = \Delta_1 + \Delta_2 + \Delta_3 + \dots + \Delta_i = \sum_{i=1}^i \Delta_i$
- [0178] 누적 치수 변화량 Σ 는 동장적층판(100)의 MD 방향, TD 방향 중 어느 한쪽, 바람직하게는 양쪽에 대해서 구할 수 있다. 누적 치수 변화량 Σ 의 대소에 의해서, 동장적층판(100)의 MD 방향, TD 방향의 치수 안정성을 평가할 수 있다. 또한, 누적 치수 변화량 Σ 의 실측값에 의거해 스케일업한 근사 직선이 얻어진다.
- [0179] 이상과 같이, 본 평가 방법에 의하면 공정(1)~공정(7)에 의해서 동장적층판(100)의 치수 변화를 면내에서의 편차를 포함하여 고정밀도로 평가하는 것이 가능해진다. 또한, 동장적층판(100)으로부터 다수개 채용을 행하는 경우라도, FPC로의 가공 영역마다 개별적으로 치수 안정성을 평가하는 것이 가능해진다.
- [0180] <FPC>
- [0181] 본 실시형태의 동장적층판은 주로 FPC 재료로서 유용하다. 즉, 본 실시형태의 동장적층판의 구리층을 상법에 의해서 패턴 형상으로 가공해서 배선층을 형성함으로써, 본 발명의 일 실시형태인 FPC를 제조할 수 있다.
- [0182] [실시에]
- [0183] 이하에, 실시예를 나타내고, 본 발명의 특징을 보다 구체적으로 설명한다. 단, 본 발명의 범위는 실시예에 한정되지 않는다. 또한, 이하의 실시예에 있어서, 특별히 언급하지 않는 한 각종 측정, 평가는 하기에 따르는 것이다.
- [0184] [점도의 측정]
- [0185] 점도의 측정은 E형 점도계(브룩필드사제, 상품명; DV-II+Pro)를 이용하여 25℃에 있어서의 점도를 측정했다. 토크가 10%~90%가 되도록 회전수를 설정하고, 측정을 개시하고 나서 2분 경과 후 점도가 안정되었을 때의 값을 관독했다.
- [0186] [중량 평균 분자량의 측정]
- [0187] 중량 평균 분자량은 겔 침투 크로마토그래피(토소가부시키가이샤제, 상품명; HLC-8220GPC)에 의해 측정했다. 표준 물질로서 폴리스티렌을 사용하고, 전개 용매에는 N,N-디메틸아세트아미드를 사용했다.
- [0188] [유리 전이 온도(Tg)의 측정]
- [0189] 유리 전이 온도는 5mm×20mm의 사이즈의 폴리이미드 필름을, 동적 점탄성 측정 장치(DMA: 유 비 엠사제, 상품명; E4000F)를 이용하여 30℃에서 400℃까지 승온 속도 4℃/분, 주파수 11Hz에서 측정을 행하고, 탄성률 변화(tan δ)가 최대가 되는 온도를 유리 전이 온도로 했다. 또한, DMA를 사용하여 측정된 30℃에 있어서의 저장탄성률이 1.0×10⁹Pa 이상이고, 360℃에 있어서의 저장탄성률이 1.0×10⁸Pa 미만을 나타내는 것을 「열가소성」으로 하고, 30℃에 있어서의 저장탄성률이 1.0×10⁹Pa 이상이고, 360℃에 있어서의 저장탄성률이 1.0×10⁸Pa 이상을 나타내는 것을 「비열가소성」으로 했다.
- [0190] [열팽창계수(CTE)의 측정]
- [0191] 3mm×20mm의 사이즈의 폴리이미드 필름을 서모매커니컬 애널리저(Bruker사제, 상품명; 4000SA)를 이용하여 5.0g의 하중을 가하면서 일정한 승온 속도로 30℃에서 265℃까지 승온시키고, 또한 그 온도에서 10분 유지한 후 5℃/분의 속도로 냉각하고, 250℃에서 100℃까지의 평균 열팽창계수(열팽창계수)를 구했다.
- [0192] [구리박의 표면 조도의 측정]
- [0193] 구리박의 표면 조도는 AFM(브루커 에이엑스에스사제, 상품명: Dimension Icon형 SPM), 프로브(브루커 에이엑스에스사제, 상품명: TESPA(NCHV), 선단 곡률 반경 10nm, 스프링 정수 42N/m)를 사용하여 태핑 모드에서 구리박 표면의 80μm×80μm의 범위에 대해서 측정하고, 십점 평균 조도(Rz)를 구했다.
- [0194] [필 강도의 측정]
- [0195] 1) 편면 동장적층판의 캐스트층(수지 도공층)
- [0196] 편면 동장적층판(구리박/수지층)의 구리박을 폭 1.0mm로 회로 가공한 후, 폭; 8cm×길이; 4cm로 절단하여 측정 샘플 1을 조제했다. 측정 샘플 1의 캐스트층의 필 강도는 텐실론 테스터(토요세이키세이사쿠쇼제, 상품명; 스트로그래프 VE-1D)를 이용하여 측정 샘플 1의 수지층층을 양면 테이프에 의해 알루미늄판에 고정하고, 구리박을

90° 방향으로 50mm/분의 속도로 구리박을 수지층으로부터 10mm 박리했을 때의 중앙 강도를 구했다. 이 값을 필 강도 1A로 한다.

- [0197] 2) 양면 동장적층판의 캐스트층(수지 도공층)
- [0198] 양면 동장적층판(구리박/수지층/구리박)의 열압착측과 캐스트층의 양면의 구리박을 폭 0.8mm로 회로 가공(양면의 구리박이 같은 위치가 되도록 배선 가공)한 후, 폭; 8cm×길이; 4cm로 절단하여 측정 샘플 2를 조제했다. 측정 샘플 2의 캐스트층의 필 강도는 텐실론 테스터(토요세이키세이사쿠쇼제, 상품명; 스트로그래프 VE-1D)를 이용하여 측정 샘플 2의 열압착측의 구리박면을 양면 테이프에 의해 알루미늄판에 고정하고, 구리박을 90° 방향으로 50mm/분의 속도로 수지 도공층의 구리박과 수지층으로부터 10mm 박리했을 때의 중앙값 강도를 구했다. 이 값을 필 강도 2A로 한다.
- [0199] [면내 리타레이션(RO)의 측정]
- [0200] 면내 리타레이션(RO)은 복굴절률계(포토닉라티스사제, 상품명; 와이드 레인지 복굴절 평가 시스템 WPA-100, 측정 에리어; MD:140mm×TD:100mm)를 사용하여 소정의 샘플의 면내 방향의 리타레이션을 구했다. 또한, 입사각은 0°, 측정 파장은 543nm이다.
- [0201] [인장탄성률의 측정]
- [0202] 구리박의 인장탄성률은 진공 오븐을 이용하여 동장적층판의 처리 공정과 동등한 열처리를 준 구리박을 적용하고, 가부시키가이샤 토요세이키세이사쿠쇼제 스트로그래프 R-1을 이용하여 온도 23℃, 상대 습도 50%의 환경 하에서 인장탄성률의 값을 측정했다.
- [0203] 실시예 및 비교예에 사용된 약호는 이하의 화합물을 나타낸다.
- [0204] NTCDA: 2,3,6,7-나프탈렌테트라카르복실산 이무수물
- [0205] BPDA: 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산 이무수물
- [0206] PMDA: 피로멜리트산 이무수물
- [0207] m-TB: 2,2'-디메틸-4,4'-디아미노비페닐
- [0208] m-EOB: 2,2'-디에톡시-4,4'-디아미노비페닐
- [0209] TPE-R: 1,3-비스(4-아미노페녹시)벤젠
- [0210] DAPE: 4,4'-디아미노디페닐에테르
- [0211] BAPP: 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판
- [0212] DMAc: N,N-디메틸아세트아미드
- [0213] (합성예 1)
- [0214] 질소 기류 하에서 반응 탱크에 1146.4중량부의 m-TB(5.4몰부) 및 175.4중량부의 TPE-R(0.6몰부) 및 중합 후의 고형분 농도가 15중량%로 되는 양의 DMAc를 투입하고, 실온에서 교반하여 용해시켰다. 이어서, 706.1중량부의 BPDA(2.4몰부) 및 965.4중량부의 NTCDA(3.6몰부)를 첨가한 후, 실온에서 3시간 교반을 계속해서 중합 반응을 행하여 폴리아미드산 용액 1을 얻었다. 폴리아미드산 용액 1의 용액 점도는 41,100cps였다.
- [0215] 이어서, 스테인리스제의 지지 기재 상에, 폴리아미드산 용액 1을 경화 후의 두께가 약 25 μ m로 되도록 균일하게 도포한 후, 120℃에서 가열 건조하여 용매를 제거했다. 또한, 120℃에서 360℃까지 단계적인 열처리를 30분 이내로 행하고, 이미드화를 완결하여 폴리아미드 필름 1(비페닐테트라일기 및 비페닐렌기; 65몰%, 비열가소성, Tg; 400℃ 이상, CTE; 7.7ppm/K)을 조제했다.
- [0216] (합성예 2)
- [0217] 질소 기류 하에서 반응 탱크에 743.0중량부의 m-TB(3.5몰부) 및 672.4중량부의 TPE-R(2.3몰부) 및 중합 후의 고형분 농도가 15중량%가 되는 양의 DMAc를 투입하여 실온에서 교반하여 용해시켰다. 이어서, 353.1중량부의 BPDA(1.2몰부) 및 1233.6중량부의 NTCDA(4.6몰부)를 첨가한 후, 실온에서 3시간 교반을 계속해서 중합 반응을 행하여 폴리아미드산 용액 2를 얻었다. 폴리아미드산 용액 2의 용액 점도는 41,900cps였다.
- [0218] 이어서, 스테인리스제의 지지 기재 상에, 폴리아미드산 용액 2를 경화 후의 두께가 약 25 μ m가 되도록 균일하게

도포한 후, 120℃에서 가열 건조하여 용매를 제거했다. 또한, 120℃에서 360℃까지 단계적인 열처리를 30분 이내로 행하고, 이미드화를 완결하여 폴리이미드 필름 2(비페닐테트라일기 및 비페닐렌기; 41몰%, 비열가소성, Tg; 391℃, CTE; 19.1ppm/K)를 조제했다.

[0219] (합성예 3)

[0220] 질소 기류 하에서 반응 탱크에 1040.2중량부의 m-TB(4.9몰부) 및 350.8중량부의 TPE-R(1.2몰부) 및 중합 후의 고형분 농도가 15중량%가 되는 양의 DMAc를 투입하여 실온에서 교반하여 용해시켰다. 이어서, 529.6중량부에 BPDA(1.8몰부), 643.6중량부의 NTCDA(2.4몰부) 및 392.6중량부의 PMDA(1.8몰부)를 첨가한 후 실온에서 3시간 교반을 계속해서 중합 반응을 행하여 폴리이미드산 용액 3을 얻었다. 폴리이미드산 용액 3의 용액 점도는 32,500cps였다.

[0221] 이어서, 스테인리스제의 지지 기재 상에 폴리이미드산 용액 3을 경화 후의 두께가 약 25 μ m가 되도록 균일하게 도포한 후, 120℃에서 가열 건조하여 용매를 제거했다. 또한, 120℃에서 360℃까지 단계적 열처리를 30분 이내에 행하고, 이미드화를 완결하여 폴리이미드 필름 3(비페닐테트라일기 및 비페닐렌기; 55몰%, 비열가소성, Tg; 377℃, CTE; 14.8ppm/K)을 조제했다.

[0222] (합성예 4)

[0223] 질소 기류 하에서 반응 탱크에 552.0중량부의 m-TB(2.6몰부) 및 760.9중량부의 DAPE(3.8몰부) 및 중합 후의 고형분 농도가 15중량%가 되는 양의 DMAc를 투입하고, 실온에서 교반하여 용해시켰다. 이어서, 1716.3중량부의 NTCDA(6.4몰부)를 첨가한 후, 실온에서 3시간 교반을 계속해서 중합 반응을 행하여 폴리이미드산 용액 4를 얻었다. 폴리이미드산 용액 4의 용액 점도는 42,300cps였다.

[0224] 이어서, 스테인리스제의 지지 기재 상에, 폴리이미드산 용액 4를 경화 후의 두께가 약 25 μ m가 되도록 균일하게 도포한 후, 120℃에서 가열 건조하여 용매를 제거했다. 또한, 120℃에서 360℃까지 단계적인 열처리를 30분 이내에 행하고, 이미드화를 완결하여 폴리이미드 필름 4(비페닐렌기; 20몰%, 비열가소성, Tg; 400℃ 이상, CTE; 32.1ppm/K)를 조제했다.

[0225] (합성예 5)

[0226] 질소 기류 하에서 반응 탱크에 898.7중량부의 m-EOB(3.3몰부) 및 660.8중량부의 DAPE(3.3몰부) 및 중합 후의 고형분 농도가 15중량%가 되는 양의 DMAc를 투입하고, 실온에서 교반하여 용해시켰다. 이어서, 1439.6중량부의 PMDA(6.6몰부)를 첨가한 후, 실온에서 3시간 교반을 계속해서 중합 반응을 행하여 폴리이미드산 용액 5를 얻었다. 폴리이미드산 용액 5의 용액 점도는 31,700cps였다.

[0227] 이어서, 스테인리스제의 지지 기재 상에 폴리이미드산 용액 5를 경화 후의 두께가 약 25 μ m가 되도록 균일하게 도포한 후, 120℃에서 가열 건조하여 용매를 제거했다. 또한, 120℃에서 360℃까지 단계적인 열처리를 30분 이내로 행하고, 이미드화를 완결하여 폴리이미드 필름 5(비페닐렌기; 25몰%, 비열가소성, Tg; 376℃, CTE; 33.5ppm/K)를 조제했다.

[0228] (합성예 6)

[0229] 질소 기류 하에서 반응 탱크에 63.7중량부의 m-TB(0.3몰부) 및 1490.9중량부의 TPE-R(5.1몰부) 및 중합 후의 고형분 농도가 15중량%가 되는 양의 DMAc를 투입하고, 실온에서 교반하여 용해시켰다. 이어서, 1118.0중량부의 BPDA(3.8몰부) 및 349.0중량부의 PMDA(1.6몰부)를 첨가한 후, 실온에서 3시간 교반을 계속해서 중합 반응을 행하여 폴리이미드산 용액 6을 얻었다. 폴리이미드산 용액 6의 용액 점도는 6,700cps, 중량 평균 분자량은 163,400이었다.

[0230] 이어서, 스테인리스제의 지지 기재 상에, 폴리이미드산 용액 6을 경화 후의 두께가 약 25 μ m가 되도록 균일하게 도포한 후, 120℃에서 가열 건조하여 용매를 제거했다. 또한, 120℃에서 360℃까지 단계적인 열처리를 30분 이내로 행하고, 이미드화를 완결하여 폴리이미드 필름 6(비페닐테트라일기 및 비페닐렌기; 38몰%, 열가소성, Tg; 242℃, 30℃의 저장탄성률; 4.3×10^9 Pa, 360℃의 저장탄성률; 1.4×10^7 Pa)을 조제했다.

[0231] (합성예 7)

[0232] 질소 기류 하에서 반응 탱크에 743.0중량부의 m-TB(3.5몰부) 및 672.4중량부의 TPE-R(2.3몰부) 및 중합 후의 고형분 농도가 15중량%가 되는 양의 DMAc를 투입하고, 실온에서 교반하여 용해시켰다. 이어서, 1206.3중량부의 BPDA(4.1몰부) 및 370.8중량부의 PMDA(1.7몰부)를 첨가한 후, 실온에서 3시간 교반을 계속해서 중합 반응을 행

하여 폴리아미드산 용액 7을 얻었다. 폴리아미드산 용액 7의 용액 점도는 7,200cps, 중량 평균 분자량은 112,000였다.

[0233] 이어서, 스테인리스제의 지지 기재 상에, 폴리아미드산 용액 7을 경화 후의 두께가 약 25 μ m로 되도록 균일하게 도포한 후, 120 $^{\circ}$ C에서 가열 건조하여 용매를 제거했다. 또한, 120 $^{\circ}$ C에서 360 $^{\circ}$ C까지 단계적인 열처리를 30분 이내에 행하고, 이미드화를 완결하여 폴리아미드 필름 7(비페닐테트라일기 및 비페닐렌기; 66몰%, 열가소성, Tg; 266 $^{\circ}$ C, 30 $^{\circ}$ C의 저장탄성률; 4.3 $\times 10^9$ Pa, 360 $^{\circ}$ C의 저장탄성률; 7.1 $\times 10^7$ Pa)을 조제했다.

[0234] (합성예 8)

[0235] 질소 기류 하에서 반응 탱크에 233.5중량부의 m-TB(1.1몰부) 및 1344.7중량부의 TPE-R(4.6몰부) 및 중합 후의 고형분 농도가 15중량%가 되는 양의 DMAc를 투입하고, 실온에서 교반하여 용해시켰다. 이어서, 676.7중량부의 BPDA(2.3몰부) 및 741.6중량부의 PMDA(3.4몰부)를 첨가한 후, 실온에서 3시간 교반을 계속해서 중합 반응을 행하여 폴리아미드산 용액 8을 얻었다. 폴리아미드산 용액 8의 용액 점도는 7,400cps, 중량 평균 분자량은 163,400이었다.

[0236] 이어서, 스테인리스제의 지지 기재 상에, 폴리아미드산 용액 8을 경화 후의 두께가 약 25 μ m가 되도록 균일하게 도포한 후, 120 $^{\circ}$ C에서 가열 건조하여 용매를 제거했다. 또한, 120 $^{\circ}$ C에서 360 $^{\circ}$ C까지 단계적인 열처리를 30분 이내에 행하고, 이미드화를 완결하여 폴리아미드 필름 8(비페닐테트라일기 및 비페닐렌기 30몰%, 열가소성, Tg; 279 $^{\circ}$ C, 30 $^{\circ}$ C의 저장탄성률; 4.1 $\times 10^9$ Pa, 360 $^{\circ}$ C의 저장탄성률; 7.9 $\times 10^7$ Pa)을 조제했다.

[0237] [실시예 1-1]

[0238] 엔드리스 벨트 형상의 스테인리스제의 지지 기재 상에 멀티매니폴드식의 3공 압출 다층 다이를 이용하여 폴리아미드산 용액 7/폴리아미드산 용액 1/폴리아미드산 용액 7의 순서의 3층 구조로 연속적으로 압출하여 도포하고, 130 $^{\circ}$ C에서 3분간 가열 건조하여 용매를 제거했다. 그 후, 130 $^{\circ}$ C에서 360 $^{\circ}$ C까지 단계적인 열처리를 행하고, 이미드화를 완결하여 열가소성 폴리아미드층/비열가소성 폴리아미드층/열가소성 폴리아미드층의 두께가 각각 2.5 μ m/20 μ m/2.5 μ m인 폴리아미드 필름 1a'를 조제했다. 지지 기재 상의 폴리아미드 필름 1a'를 나이프 에지법에 의해 박리하여 폭 방향의 길이가 1,100mm인 장척 형상 폴리아미드 필름 1a를 조제했다.

[0239] <면내 리타레이션(RO) 평가용 샘플의 조제>

[0240] 장척 형상 폴리아미드 필름 1a에 있어서의 TD 방향의 좌우 2개의 단부(Left 및 Right) 및 중앙부(Center)의 각각에 있어서, A4 사이즈(TD: 210mm \times MD: 297mm)로 절단하여 샘플 L1(Left), 샘플 R1(Right) 및 샘플 C1(Center)을 조제했다.

[0241] <면내 리타레이션(RO)의 평가>

[0242] 샘플 L1, 샘플 R1 및 샘플 C1의 각각에 대해서 면내 리타레이션(RO)을 각각 측정했다. 각 샘플의 측정값의 최대값을 「면내 리타레이션(RO)」으로 하고, 면내 리타레이션(RO)의 측정값에 있어서의 최대값과 최소값의 차를 「폭 방향(TD 방향)의 면내 리타레이션(RO)의 편차(Δ RO)」로 했다. 또한 「온도 360 $^{\circ}$ C의 환경 하, 압력 340MPa/m 2 , 유지 시간 15분간의 가압 전후에 있어서의 면내 리타레이션(RO)의 변화량」은 샘플 C1에 있어서의 가압 전 및 가압 후의 각각의 면내 리타레이션(RO)의 측정값에 있어서의 최대값의 차로 했다.

[0243] 또한, 각 샘플에 있어서의 측정 에러는 이하와 같다.

[0244] 샘플 L1: TD 방향의 좌측 단부 영역 및 MD 방향의 중앙 영역

[0245] 샘플 R1: TD 방향의 우측 단부 영역 및 MD 방향의 중앙 영역

[0246] 샘플 C1: TD 방향 및 MD 방향의 중앙 영역

[0247] 장척 형상 폴리아미드 필름 1a의 평가 결과는 이하와 같다.

[0248] CTE; 17ppm/K

[0249] 면내 리타레이션(RO); 11nm

[0250] 폭 방향(TD 방향)의 면내 리타레이션(RO)의 편차(Δ RO); 1nm

[0251] 온도 360 $^{\circ}$ C의 환경 하, 압력 340MPa/m 2 , 유지 시간 15분간의 가압 전후에 있어서의 면내 리타레이션(RO)의 변화

량; 3nm

- [0252] [실시에 1-2]
- [0253] 폭 방향(TD 방향)의 길이를 540mm로 한 것 이외에는, 실시예 1-1과 마찬가지로 해서 장치 형상 폴리이미드 필름 1b를 조제했다.
- [0254] 장치 형상 폴리이미드 필름 1b의 평가 결과는 이하와 같다.
- [0255] CTE; 17ppm/K
- [0256] 면내 리타레이션(RO); 11nm
- [0257] 폭 방향(TD 방향)의 면내 리타레이션(RO)의 편차(Δ RO); 1nm
- [0258] 온도 360℃의 환경 하, 압력 340MPa/m², 유지 시간 15분간의 가압 전후에 있어서의 면내 리타레이션(RO)의 변화량; 3nm
- [0259] [실시에 1-3]
- [0260] 장치 형상의 구리박 1(압연 구리박, JX 긴조쿠가부시키가이샤제, 상품명; GHY5-93F-HA-V2박, 두께; 12 μ m 열처리 후의 인장탄성률; 18GPa, 폭 방향의 길이; 540mm)의 표면에, 폴리이미드산 용액 7을 경화 후의 두께가 2.5 μ m가 되도록 균일하게 도포한 후, 120℃에서 1분간 가열 건조하여 용매를 제거했다. 그 후에, 폴리이미드산 용액 1을 경화 후의 두께가 20 μ m가 되도록 균일하게 도포한 후, 120℃에서 3분간 가열 건조하여 용매를 제거했다. 또한, 그 위에 폴리이미드산 7을 경화 후의 두께가 2.5 μ m가 되도록 균일하게 도포한 후, 120℃에서 1분간 가열 건조하여 용매를 제거했다. 그 후, 130℃에서 360℃까지 단계적인 열처리를 행하고, 이미드화를 완결하여 편면 동장적층판 1a을 조제했다.
- [0261] 편면 동장적층판 1a의 구리박을 에칭 제거하여 조제한 장치 형상 폴리이미드 필름의 평가 결과는 이하와 같다.
- [0262] CTE; 17ppm/K
- [0263] 면내 리타레이션(RO); 11nm
- [0264] 폭 방향(TD 방향)의 면내 리타레이션(RO)의 편차(Δ RO); 1nm
- [0265] 상기 편면 동장적층판 1a의 폴리이미드층측에 구리박 1을 겹치고, 온도 360℃, 압력 340MPa/m²의 조건에서 15분간 열압착하여 양면 동장적층판 1a를 조제했다. 양면 동장적층판 1a의 구리박을 에칭 제거하여 조제된 장치 형상 폴리이미드 필름의 면내 리타레이션(RO)은 8nm였다.
- [0266] 조제된 양면 동장적층판 1a의 중앙부를 슬릿 가공하고, 치수 안정성의 평가 용 샘플의 재료로서 장치 형상의 동장적층판 1a'(끝폭; 250mm)를 준비했다.
- [0267] <치수 안정성의 평가용 샘플의 조제>
- [0268] 상기 동장적층판 1a'를 MD 방향으로 길이 250mm로 절단하고, MD: 250mm×TD: 250mm로 했다. 도 6에 나타내는 바와 같이, 절단 후의 동장적층판에 있어서의 MD: 200mm×TD: 200mm의 범위로 가상의 정사각형을 상정했다. 이 가상의 정사각형의 TD 방향의 한 변을 공유하는 2개의 코너부를 1개씩 포함하는 좌우 2개의 코너 영역(Left 및 Right) 및 가상의 정사각형의 중심을 포함하는 중앙 영역(Center)의 각각에 있어서, MD 및 TD 방향으로 2.5mm 간격으로 연속해서 21개의 구멍 뚫기 가공을 행하여 평가용 샘플을 조제했다. 또한, 구멍 뚫기 가공은 0.105mm 지름의 드릴을 사용했다.
- [0269] <치수 안정성의 평가>
- [0270] 비접촉 CNC 화상 측정기(Mitutoyo사제, 상품명; 퀵 비전 QV-X404PIL-C)를 사용하여, 평가용 샘플에 있어서의 양면의 구리박층의 전부를 에칭해서 제거한 전후에 있어서의 각 구멍의 위치를 측정했다. 측정값으로부터 에칭 전후에 있어서의 인접하는 2개의 구멍간 거리의 치수 변화량 및 누적 치수 변화량을 산출했다.
- [0271] 장치 형상의 동장적층판 1a'를 준비하고, 도 7에 나타내는 바와 같이 평가용 샘플 1, 2을 조제했다. 평가용 샘플 1, 2의 각각에 대해서 Center, Left, 및 Right에 있어서의 에칭 전후의 각 구멍의 위치를 측정했다. 측정값으로부터 에칭 전후에 있어서의 인접하는 2개의 구멍간의 거리의 치수 변화량 및 그것들의 합계(20개소)의 누적 치수 변화량을 산출했다.

[0272] 동장적층판 1a'에 있어서의 평가 결과를 바탕으로 MD의 누적 치수 변화량과 편차를 표 1에 나타냈다. 또한, 표 1에서는 Left, Center, Right에 있어서의 누적 치수 변화율과 누적 치수 변화량을 상정 FPC 사이즈 10mm로 환산한 누적 환산 치수 변화량으로 나타내고 있으며, Left, Center, Right의 전체 범위에 있어서의 편차도 나타내고 있다. 또한 「누적 치수 변화율」은 예칭 전의 2개 구멍간 거리의 합계값에 대한 누적 치수 변화량의 비율(%)을 의미한다. 또한, 표 중의 「범위」의 수치는 Left, Center, Right의 전체 범위에 있어서의 중앙값 ± 상하 범위를 의미한다(표 2, 표 3에 있어서 같음).

표 1

	동장적층판 1 a'						
	Left		Center		Right		범위
FPC 사이즈	%	mm	%	mm	%	mm	%
10mm	6.2	0.00305	5.5	0.00275	7.2	0.00360	6.3±1.6

[0273]

[0274] 이 결과로부터, 동장적층판 1a'를 재료로 해서 형성한 회로 배선 기관(L/S=0.025mm/0.0025mm)에 대해서, 배선의 위치 어긋남 비율 및 시험편의 면내에서의 치수 변화율의 편차를 평가할 수 있는 것을 확인함과 아울러, 실시예 1-3의 양면 동장적층판 1a에 있어서의 각 FPC 사이즈에서의 배선의 위치 어긋남 비율의 편차가 작다는 것을 확인 가능했다. 또한, 폴리이미드 필름의 CTE의 제어만으로는 이를 수 없었던 동장적층판의 높은 치수 안정 정밀도를 실현하기 위해서 면내 리타레이션의 제어가 중요하다는 것을 확인 가능했다.

[0275] [실시예 1-4]

[0276] 실시예 1-2에서 조제된 장척 형상 폴리이미드 필름 1b의 양면에 구리박 1을 중합시키고, 온도 360℃, 압력 340MPa/m²의 조건에서 15분간 열압착하여 양면 동장적층판 1b를 조제하고, 실시예 1-3과 마찬가지로 해서 장척 형상의 동장적층판 1b'(끝폭; 250mm)를 준비하고, 치수 안정성의 평가를 행했다. 그 결과를 표 2에 나타낸다.

표 2

	동장적층판 1 b'						
	Left		Center		Right		범위
FPC 사이즈	%	mm	%	mm	%	mm	%
10mm	6.0	0.00300	5.2	0.00265	7.1	0.00353	6.0±1.8

[0277]

[0278] [비교예 1-1]

[0279] 장척 형상 폴리이미드 필름 1c(두께; 25μm, 카네카사제, 상품명; 픽시오)를 준비했다.

[0280] 장척 형상 폴리이미드 필름 1c의 평가 결과는 이하와 같다.

[0281] CTE; 17ppm/K

[0282] 면내 리타레이션(RO); 200nm

[0283] 폭 방향(TD 방향)의 면내 리타레이션(RO)의 편차(ΔRO); 80nm

[0284] 온도 360℃의 환경 하, 압력 340MPa/m², 유지 시간 15분간의 가압 전후에 있어서의 면내 리타레이션(RO)의 변화량; 30nm

[0285] [비교예 1-2]

[0286] 장척 형상 폴리이미드 필름 1c의 양면에 구리박 1을 겹치고, 온도 360℃, 압력 340MPa/m²의 조건에서 15분간 열압착하여 양면 동장적층판 1c를 조제하고, 실시예 1-3과 마찬가지로 해서 장척 형상의 동장적층판 1c'(끝폭;

250mm)를 준비하고, 치수 안정성의 평가를 했다. 그 결과를 표 3에 나타낸다.

표 3

동장적층판 1 c'							
FPC사이즈	Left		Center		Right		범위
	%	mm	%	mm	%	mm	%
10mm	-0.8	-0.00042	-3.2	-0.00159	-4.2	-0.00212	-5.3±5.1

[0287]

[0288]

[실시예 2-1]

[0289]

폴리아미드산 용액 8/폴리아미드산 용액 1/폴리아미드산 용액 8의 순서의 3층 구조 이외에는, 실시예 1-1과 마찬가지로 해서 폭 방향의 길이가 1,100mm인 장척 형상 폴리이미드 필름 2를 조제했다.

[0290]

장척 형상 폴리이미드 필름 2의 평가 결과는 이하와 같다.

[0291]

CTE; 17ppm/K

[0292]

면내 리타레이션(RO); 11nm

[0293]

폭 방향(TD 방향)의 면내 리타레이션(RO)의 편차(ΔRO); 1nm

[0294]

온도 360℃의 환경 하, 압력 340MPa/m², 유지 시간 15분간의 가압 전후에 있어서의 면내 리타레이션(RO)의 변화량; 5nm

[0295]

[실시예 3-1]

[0296]

폴리아미드산 용액 6/폴리아미드산 용액 2/폴리아미드산 용액 6의 순서의 3층 구조 이외에는, 실시예 1-1과 마찬가지로 해서 폭 방향의 길이가 1,100mm인 장척 형상 폴리이미드 필름 3을 조제했다.

[0297]

장척 형상 폴리이미드 필름 3의 평가 결과는 이하와 같다.

[0298]

CTE; 17ppm/K

[0299]

면내 리타레이션(RO); 17nm

[0300]

폭 방향(TD 방향)의 면내 리타레이션(RO)의 편차(ΔRO); 3nm

[0301]

온도 360℃의 환경 하, 압력 340MPa/m², 유지 시간 15분간의 가압 전후에 있어서의 면내 리타레이션(RO)의 변화량; 7nm

[0302]

[실시예 4-1]

[0303]

폴리아미드산 용액 8/폴리아미드산 용액 3/폴리아미드산 용액 8의 순서의 3층 구조 이외에는, 실시예 1-1과 마찬가지로 해서 폭 방향의 길이가 1,100mm인 장척 형상 폴리이미드 필름 4를 조제했다.

[0304]

장척 형상 폴리이미드 필름 4의 평가 결과는 이하와 같다.

[0305]

CTE; 17ppm/K

[0306]

면내 리타레이션(RO); 15nm

[0307]

폭 방향(TD 방향)의 면내 리타레이션(RO)의 편차(ΔRO); 2nm

[0308]

온도 360℃의 환경 하, 압력 340MPa/m², 유지 시간 15분간의 가압 전후에 있어서의 면내 리타레이션(RO)의 변화량; 10nm

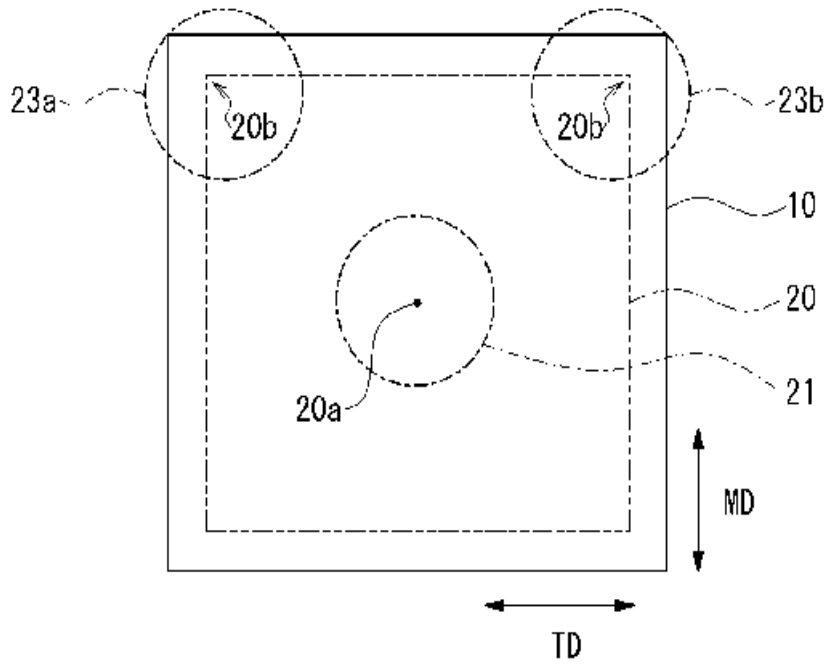
[0309]

이상, 본 발명의 실시형태를 예시의 목적으로 상세하게 설명했지만, 본 발명은 상기 실시형태에 제약되는 것은 아니고, 다양한 변형이 가능하다.

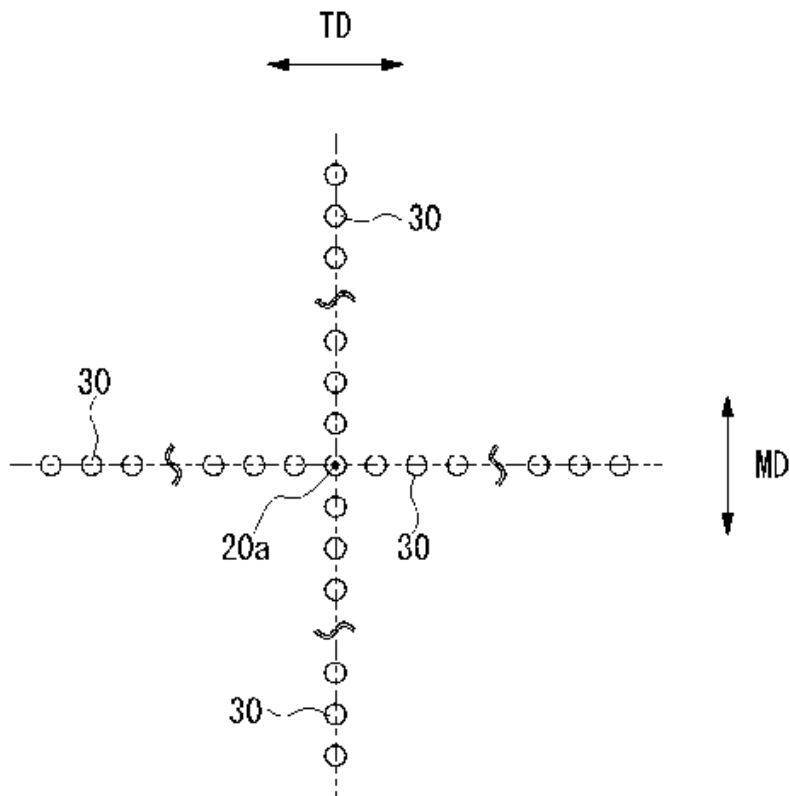
[0310]

본 출원은 2016년 4월 27일에 출원된 일본 특허 출원 2016-89514호에 의거한 우선권을 주장하는 것이며, 상기 출원의 전체 내용을 여기에 원용한다.

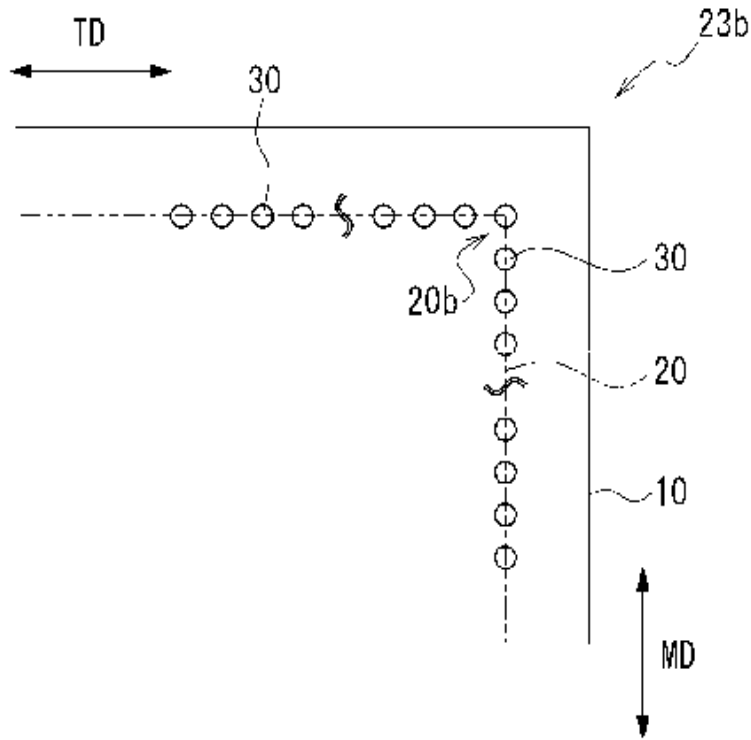
도면2



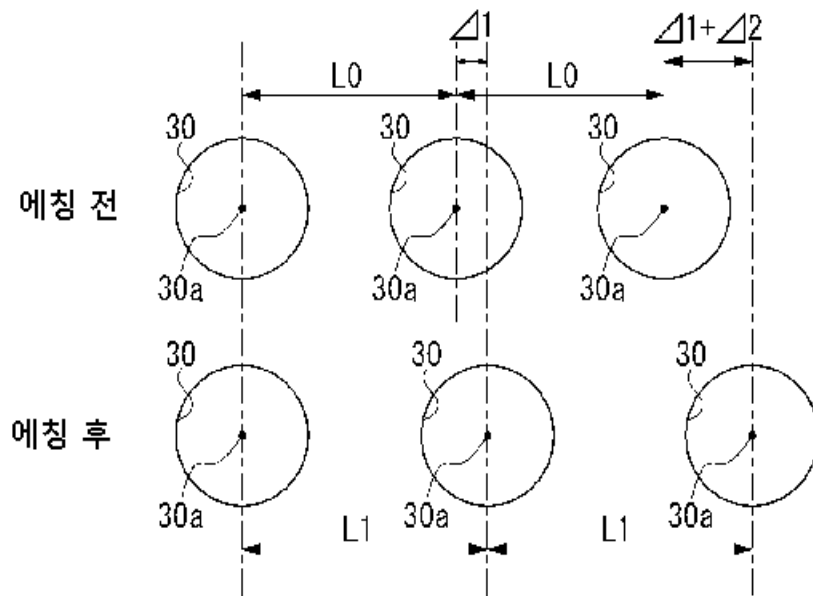
도면3



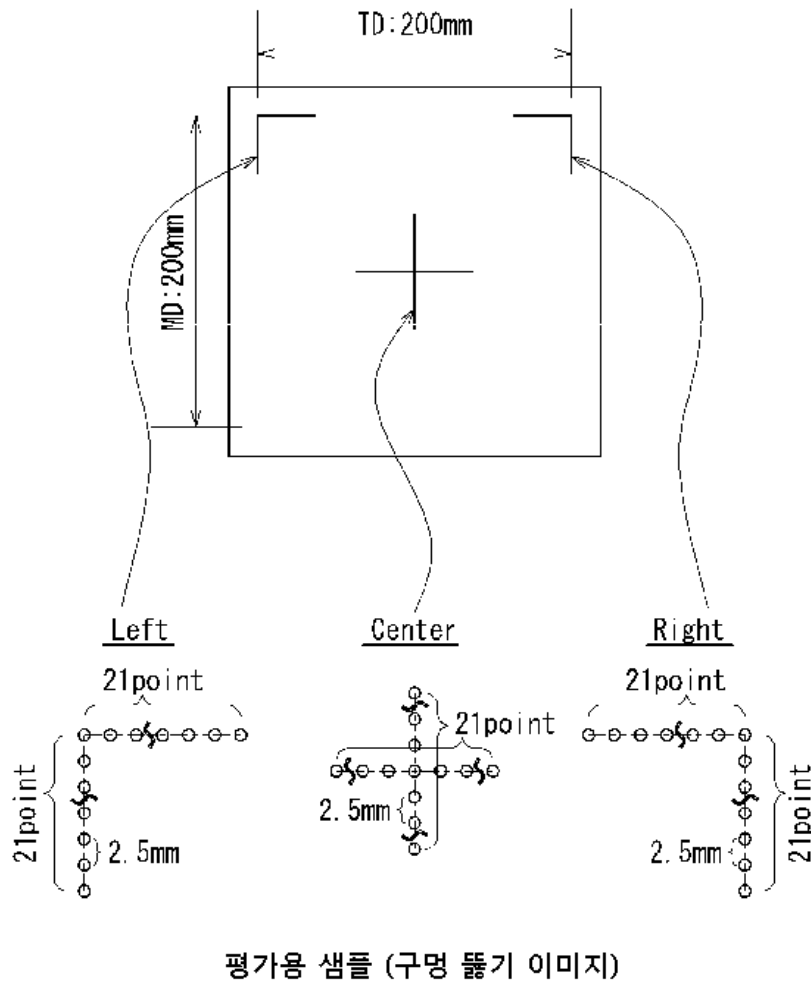
도면4



도면5



도면6



도면7

