

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7248394号
(P7248394)

(45)発行日 令和5年3月29日(2023.3.29)

(24)登録日 令和5年3月20日(2023.3.20)

(51)国際特許分類	F I	
B 3 2 B 27/34 (2006.01)	B 3 2 B 27/34	
B 3 2 B 15/08 (2006.01)	B 3 2 B 15/08	P
C 0 8 G 73/10 (2006.01)	C 0 8 G 73/10	
H 0 5 K 1/03 (2006.01)	H 0 5 K 1/03	6 1 0 N
C 0 8 J 5/18 (2006.01)	C 0 8 J 5/18	C F G
請求項の数 2 (全17頁)		

(21)出願番号	特願2018-162314(P2018-162314)	(73)特許権者	000006644 日鉄ケミカル&マテリアル株式会社 東京都中央区日本橋一丁目13番1号
(22)出願日	平成30年8月31日(2018.8.31)	(74)代理人	100115118 弁理士 渡邊 和浩
(65)公開番号	特開2019-65265(P2019-65265A)	(74)代理人	100095588 弁理士 田治米 登
(43)公開日	平成31年4月25日(2019.4.25)	(74)代理人	100094422 弁理士 田治米 恵子
審査請求日	令和3年7月5日(2021.7.5)	(74)代理人	110000224 弁理士法人田治米国際特許事務所
(31)優先権主張番号	特願2017-191991(P2017-191991)	(72)発明者	安藤 智典 東京都千代田区外神田四丁目14番1号 新日鉄住金化学株式会社内
(32)優先日	平成29年9月29日(2017.9.29)	(72)発明者	平石 克文
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリイミドフィルム及び金属張積層体

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

絶縁層と、該絶縁層の少なくとも一方の面にインバー箔を備えた金属張積層体であって、
前記絶縁層が、単層又は複数層のポリイミド層からなるポリイミドフィルムを含み、
前記ポリイミド層が、テトラカルボン酸残基及びジアミン残基を含むポリイミドからなり、
全テトラカルボン酸残基に対して、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物から誘導されるテトラカルボン酸残基を10～70モル%の範囲内、ピロメリット酸二無水物から誘導されるテトラカルボン酸残基を30～90モル%の範囲内で含有するとともに、

前記ポリイミドフィルムが、下記の条件(i)～(v)；

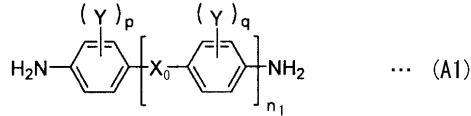
- (i) 厚みが3 μm～10 μmの範囲内であること；
- (ii) 厚さ方向において、ポリイミドフィルム的一方の面を基点とする中央部方向に1.0 ± 0.2 μmの点における複屈折率(n a)と、他方の面を基点とする中央部方向に1.0 ± 0.2 μmの点における複屈折率(n b)との差(n a - n b)が±0.015以下であること；
- (iii) 前記 n a 及び前記 n b 並びに厚さ方向の中央部を基点とする±0.2 μmの点における複屈折率(n c)の合計(n a + n b + n c)の平均値(n v)との差が、前記 n a 及び n b のいずれにおいても±0.015以下であること；
- (iv) 熱膨張係数(C T E)が、15 ppm / K以下であること；
- (v) 面内複屈折率(n)が0.01以下であること；

を満たすことを特徴とする金属張積層体。

【請求項 2】

前記ポリイミド層が、テトラカルボン酸残基及びジアミン残基を含むポリイミドからなり、前記ジアミン残基の全量に対して、下記の一般式 (A1) で表されるジアミン化合物から誘導されるジアミン残基を 50 モル% 以上含有する請求項 1 に記載の金属張積層体。

【化 1】



10

[式 (A1) において、連結基 X_0 は単結合を示し、 Y は独立に、ハロゲン若しくはフェニル基で置換されてもよい炭素数 1 ~ 3 の 1 価の炭化水素基、又は炭素数 1 ~ 3 のアルコキシ基、又は炭素数 1 ~ 3 のパーフルオロアルキル基、又はアルケニル基を示し、 n_1 は 0 ~ 2 の整数を示し、 p 及び q は独立に 0 ~ 4 の整数を示す。]

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリイミドフィルム及び金属張積層体に関し、特に、電子部品の部材、補助材料などに好適に利用できるポリイミドフィルム及び金属張積層体に関するものである。

20

【背景技術】

【0002】

近年、ポリイミドおよびその組成物と金属箔から構成される金属張積層体は、各種電子機器に使用されるフレキシブルプリント配線板 (FPC)、フレキシブル太陽電池、リチウムイオン電池の負極材、ハードディスクドライブのサスペンション、LCD の材料、有機 EL ディスプレイの部材、補助材料等、広く検討され、各種用途での採用が拡大している。

【0003】

また、電子機器の小型化、軽量化、省スペース化の進展に伴い、金属張積層体には従来からの要求である耐熱性や接着性に加え、薄く軽量であることや金属箔のファインパターン化、ポリイミドの微細加工性、更なる高寸法安定性等が求められてきている。

30

【0004】

一方、ポリイミドフィルムは、耐熱性、耐寒性、耐薬品性、電気絶縁性、機械的強度等において優れた特性を有することから、種々の分野で広く利用されている。特に優れた耐熱性と高い剛性を持つという特性を利用して、FPC やテープ・オートメテッド・ボンディング (TAB) 用キャリアテープなどの製造に用いる基材フィルムとして広く使用されている。例えば、TAB 用途や COF 用途では、高密度パターン化や半導体実装の際の位置合わせの精度が要求される。

【0005】

特許文献 1 では、加熱によるカールの発生を抑えるために表裏の表面面配向度が制御されたポリイミドフィルムが提案されている。

40

【0006】

また、実装技術の進歩により配線の高密度化、FPC の多層化が進み、それに伴い高耐屈曲性も要求されるようになってきた。FPC の耐屈曲性向上及び小型化に有効な手段の一つとしてポリイミドの薄膜化が検討されている。

【0007】

特許文献 2 では、ポリイミドフィルムを薄膜化するとともに、破れやシワを抑制するために、引き裂き伝播抵抗及び超音波伝達速度及び片伸びを制御した方法が提案されている。

【0008】

また、本出願人は、ポリイミドフィルムの面内リタレーションを制御することによって

50

、寸法安定性に優れるポリイミドフィルムが得られるという知見を得、先に出願を行った（特願 2016-089514）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【文献】特開 2014-201632 号公報

特開 2014-196467 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明は、特許文献 1 及び特許文献 2 のポリイミドフィルムでは解決できなかった高寸法精度及び寸法安定性を具備し、更に、カールや微細加工後のしわ等の発生を抑制したポリイミドフィルム及び金属張積層体を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者らは、カールや微細加工後のしわ等の発生はポリイミドフィルムにおける厚さ方向の分子の物性差に起因することに着目し、特にポリイミドフィルムの厚さ方向における特定領域の分子配向の分布を制御することによって、カール量を抑制し、高寸法安定性が担保できることを見出し、本発明を完成させた。

【0012】

すなわち、本発明のポリイミドフィルムは、単層又は複数層のポリイミド層からなるポリイミドフィルムであって、下記の条件 (i) ~ (v) を満たすことを特徴とする。

(i) 厚みが $3\ \mu\text{m} \sim 10\ \mu\text{m}$ の範囲内であること。

(ii) 厚さ方向において、ポリイミドフィルムの一の面を基点とする中央部方向に $1.0 \pm 0.2\ \mu\text{m}$ の点における複屈折率 (n_a) と、他方の面を基点とする中央部方向に $1.0 \pm 0.2\ \mu\text{m}$ の点における複屈折率 (n_b) との差 ($n_a - n_b$) が ± 0.015 以下であること。

(iii) 前記 n_a 及び前記 n_b 並びに厚さ方向の中央部を基点とする $\pm 0.2\ \mu\text{m}$ の点における複屈折率 (n_c) の合計 ($n_a + n_b + n_c$) の平均値 (n_v) との差が、前記 n_a 及び n_b のいずれにおいても ± 0.015 以下であること。

(iv) 熱膨張係数 (CTE) が、 $15\ \text{ppm}/\text{K}$ 以下であること。

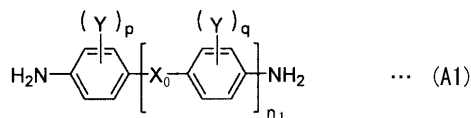
(v) 面内複屈折率 (n) が 0.01 以下であること。

【0013】

本発明のポリイミドフィルムは、前記ポリイミド層が、テトラカルボン酸残基及びジアミン残基を含むポリイミドからなり、前記ジアミン残基の全量に対して、下記の一般式 (A1) で表されるジアミン化合物から誘導されるジアミン残基を 50 モル% 以上含有するものであってもよい。

【0014】

【化 1】



【0015】

式 (A1) において、連結基 X_0 は単結合を示し、 Y は独立に、ハロゲン若しくはフェニル基で置換されてもよい炭素数 1 ~ 3 の 1 価の炭化水素基、又は炭素数 1 ~ 3 のアルコキシ基、又は炭素数 1 ~ 3 のパーフルオロアルキル基、又はアルケニル基を示し、 n_1 は 0 ~ 2 の整数を示し、 p 及び q は独立に 0 ~ 4 の整数を示す。

【0016】

10

20

30

40

50

本発明の金属張積層体は、絶縁層と、該絶縁層の少なくとも一方の面に金属層を備えた金属張積層体であって、前記絶縁層が、上記ポリイミドフィルムを含むことを特徴とする。

【発明の効果】

【0017】

本発明のポリイミドフィルム及び金属張積層体は、優れた寸法精度と寸法安定性を具備しており、更に、カールや微細加工後のしわ等の発生が抑制されたものである。従って、本発明のポリイミドフィルム及び金属張積層体は、例えば、フレキシブルプリント配線板(FPC)、フレキシブル太陽電池、リチウムイオン電池の負極材、ハードディスクドライブのサスペンション、LCDの材料、有機ELディスプレイの部材、補助材料などの広い用途に有用であり、それらを使用する電子機器、電気製品等の信頼性向上に寄与するものである。

10

【発明を実施するための形態】

【0018】

次に、本発明の実施形態について説明する。

【0019】

[ポリイミドフィルム]

本発明の一実施の形態に係るポリイミドフィルムは、単層又は複数層のポリイミド層からなるポリイミドフィルムであり、下記の条件(i)~(v)を満たすものである。

【0020】

(i) 厚みが3~10 μ mの範囲内にあること。

20

本実施の形態のポリイミドフィルムの厚みは、フィルムの低スティッフネス性やポリイミド上へ微細加工を形成するために、3~10 μ mの範囲内、好ましくは3~7 μ mの範囲内、より好ましくは4~6 μ mの範囲内がよい。本実施の形態のポリイミドフィルムの厚みが、3 μ m未満であると、加工時にフィルムが破断する場合があります、10 μ mを超えるとCTE制御が困難となり、フィルムカールが生じる傾向になる。

【0021】

(ii) 厚さ方向において、ポリイミドフィルムの一方の面を基点とする中央部方向に $1.0 \pm 0.2 \mu\text{m}$ の点における複屈折率(n_a)と、他方の面を基点とする中央部方向に $1.0 \pm 0.2 \mu\text{m}$ の点における複屈折率(n_b)との差($n_a - n_b$)が ± 0.015 以下であること。

30

本実施の形態のポリイミドフィルムの厚さ方向の複屈折率差($n_a - n_b$)は、フィルムカール制御のために、 ± 0.015 以下、好ましくは ± 0.01 以下がよい。厚さ方向の複屈折率差($n_a - n_b$)が ± 0.015 を超えるとフィルムカールが大きくなり、加工時のハンドリングが困難になる。またフィルム上に金属パターンを形成した際に、フィルムの上面、下面で寸法精度に違いが生じる傾向にある。

【0022】

(iii) 前記 n_a 及び前記 n_b 並びに厚さ方向の中央部を基点とする $\pm 0.2 \mu\text{m}$ の点における複屈折率(n_c)の合計($n_a + n_b + n_c$)の平均値(n_v)との差が、前記 n_a 及び n_b のいずれにおいても ± 0.015 以下であること。

本実施の形態のポリイミドフィルムの n_a 及び n_b のいずれにおいても、厚さ方向の複屈折率の合計($n_a + n_b + n_c$)の平均値(n_v)との差が ± 0.015 以下、好ましくは ± 0.01 以下がよい。

40

本実施の形態では、ポリイミドフィルムの n_a 及び n_b のいずれにおいても、厚さ方向の複屈折率の合計($n_a + n_b + n_c$)の平均値(n_v)との差が ± 0.015 を超えると、ポリイミドフィルム上にスルーホールを形成した際に配向差によりクラックが発生しやすい傾向にある。

【0023】

(iv) 熱膨張係数(CTE)が、15ppm/K以下であること。

本実施の形態のポリイミドフィルムのCTEが、15ppm/K以下、好ましくは-5ppm/K~10ppm/Kの範囲内、より好ましくは-3ppm/K~5ppm/Kの

50

範囲内がよい。

本実施の形態のポリイミドフィルムのCTEが15 ppm/Kを超えると、電子部品を実装する際に熱が加わることで電子部品とフィルム上に形成された金属フィルムの間でずれが生じやすくなる傾向にある。またCTEが15 ppm/K以下の金属上にポリイミドを形成した際に、金属層とポリイミド層間のCTE差により内部応力が生じやすい傾向にある。

【0024】

(v) 面内複屈折率 (n) が0.01以下であること。

本実施の形態のポリイミドフィルムの面内複屈折率 (n) が0.01以下、好ましくは0.005以下、より好ましくは0.003以下がよい。

本実施の形態のポリイミドフィルムの面内複屈折率 (n) が0.01を超えると、ポリイミドフィルムの長手(MD)方向と幅(TD)方向での加熱時の寸法変化に差が生じやすくなり、ポリイミド上に金属パターンを形成した際やポリイミドへの微細加工を行った際に加工パターンにバラつきが生じやすくなる傾向にある。

【0025】

<ポリイミドフィルムの形態>

本実施の形態のポリイミドフィルムは、上記のとおり、条件(i)から(v)を満たすものであれば特に限定されるものではなく、フィルム(シート)であってもよく、銅箔、ガラス板、ポリイミド系フィルム、ポリアミド系フィルム、ポリエステル系フィルムなどの樹脂シート等の基材に積層された状態のフィルムであってもよい。

【0026】

<フィラー>

本実施の形態のポリイミドフィルムは、必要に応じて、無機フィラーを含有してもよい。具体的には、例えば二酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化ベリリウム、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、窒化ケイ素、フッ化アルミニウム、フッ化カルシウム等が挙げられる。これらは1種又は2種以上を混合して用いることができる。

【0027】

<ポリイミド>

本実施の形態のポリイミドフィルムは、ポリイミドからなるポリイミド層を有し、ポリイミド層を構成するポリイミドは、テトラカルボン酸二無水物と、ジアミンと、を反応させて得られるポリアミド酸をイミド化して得られるものである。従って、本実施の形態のポリイミドフィルムにおいて、ポリイミド層を構成するポリイミドは、テトラカルボン酸二無水物から誘導されるテトラカルボン酸残基及びジアミンから誘導されるジアミン残基を含むものである。なお、本発明において、テトラカルボン酸残基とは、テトラカルボン酸二無水物から誘導された4価の基のことを表し、ジアミン残基とは、ジアミン化合物から誘導された2価の基のことを表す。

【0028】

以下、酸無水物とジアミンを説明することにより、本実施の形態で用いるポリイミドの具体例が理解される。

【0029】

ポリイミドに含まれるテトラカルボン酸残基としては、例えば3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(s-BPDA)、2,2',3,3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(i-BPDA)等から誘導されるテトラカルボン酸残基が好ましく挙げられる。これらの中でも、s-BPDAから誘導されるテトラカルボン酸残基(以下、s-BPDA残基ともいう。)は、秩序構造を形成しやすく、高温環境下での面内複屈折率(n)の変化量を小さくすることができるので特に好ましい。また、s-BPDA残基は、ポリイミド前駆体のポリアミド酸としてのゲル膜の自己支持性を付与できるが、イミド化後のCTEを増大させる傾向になる。このような観点から、s-BPDA残基は、ポリイミドに含まれる全テトラカルボン酸残基に対して、好ましくは10~70モル%の範囲内、より好ましくは10~50モル%の範囲内がよい。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 0 】

ポリイミドに含まれる上記 s - B P D A 残基以外のテトラカルボン酸残基としては、ピロメリット酸二無水物 (P M D A) から誘導されるテトラカルボン酸残基 (以下、 P M D A 残基ともいう。) が好ましく挙げられる。 P M D A 残基は、ポリイミドに含まれる全テトラカルボン酸残基に対して、好ましくは 3 0 ~ 9 0 モル % の範囲内、より好ましくは 5 0 ~ 9 0 モル % の範囲内がよい。 P M D A 残基は任意であるが、熱膨張係数の制御とガラス転移温度の制御の役割を担う残基である。

【 0 0 3 1 】

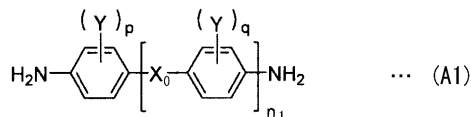
その他のテトラカルボン酸残基としては、例えば、 3, 3', 4, 4' -ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、 4, 4' -オキシジフタル酸無水物、 2, 3', 3, 4' -ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、 2, 2', 3, 3' -、 2, 3, 3', 4' -又は 3, 3', 4, 4' -ベンゾフェノントテトラカルボン酸二無水物、 2, 3', 3, 4' -ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、ビス(2, 3 -ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、 3, 3'', 4, 4'' -、 2, 3, 3'', 4'' -又は 2, 2'', 3, 3'' -p-テルフェニルテトラカルボン酸二無水物、 2, 2 -ビス(2, 3 -又は 3, 4 -ジカルボキシフェニル) -プロパン二無水物、 ビス(2, 3 -又は 3, 4 -ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、 ビス(2, 3 -又は 3, 4 -ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、 1, 1 -ビス(2, 3 -又は 3, 4 -ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、 1, 2, 7, 8 -、 1, 2, 6, 7 -又は 1, 2, 9, 1 0 -フェナンスレン -テトラカルボン酸二無水物、 2, 3, 6, 7 -アントラセンテトラカルボン酸二無水物、 2, 2 -ビス(3, 4 -ジカルボキシフェニル) テトラフルオロプロパン二無水物、 2, 3, 5, 6 -シクロヘキサン二無水物、 1, 2, 5, 6 -ナフタレントテトラカルボン酸二無水物、 1, 4, 5, 8 -ナフタレントテトラカルボン酸二無水物、 2, 3, 6, 7 -ナフタレントテトラカルボン酸二無水物、 4, 8 -ジメチル - 1, 2, 3, 5, 6, 7 -ヘキサヒドロナフタレン - 1, 2, 5, 6 -テトラカルボン酸二無水物、 2, 6 -又は 2, 7 -ジクロロナフタレン - 1, 4, 5, 8 -テトラカルボン酸二無水物、 2, 3, 6, 7 - (又は 1, 4, 5, 8 -) テトラクロロナフタレン - 1, 4, 5, 8 - (又は 2, 3, 6, 7 -) テトラカルボン酸二無水物、 2, 3, 8, 9 -、 3, 4, 9, 1 0 -、 4, 5, 1 0, 1 1 -又は 5, 6, 1 1, 1 2 -ペリレン -テトラカルボン酸二無水物、 シクロペンタン - 1, 2, 3, 4 -テトラカルボン酸二無水物、 ピラジン - 2, 3, 5, 6 -テトラカルボン酸二無水物、 ピロリジン - 2, 3, 4, 5 -テトラカルボン酸二無水物、 チオフェン - 2, 3, 4, 5 -テトラカルボン酸二無水物、 4, 4' -ビス(2, 3 -ジカルボキシフェノキシ) ジフェニルメタン二無水物等の芳香族テトラカルボン酸二無水物から誘導されるテトラカルボン酸残基が挙げられる。

【 0 0 3 2 】

本実施の形態のポリイミドフィルムにおいて、ポリイミドに含まれるジアミン残基としては、例えば下記的一般式 (A 1) で表されるジアミン化合物から誘導されるジアミン残基が好ましく挙げられる。

【 0 0 3 3 】

【 化 2 】



【 0 0 3 4 】

上記式 (A 1) において、連結基 X₀ は単結合を示し、 Y は独立に、ハロゲン若しくはフェニル基で置換されてもよい炭素数 1 ~ 3 の 1 価の炭化水素基、又は炭素数 1 ~ 3 のアルコキシ基、又は炭素数 1 ~ 3 のパーフルオロアルキル基、又はアルケニル基を示し、 n₁ は 0 ~ 2 の整数を示し、 p 及び q は独立に 0 ~ 4 の整数を示す。ここで、「独立に」とは、上記式 (A 1) において、複数の置換基 Y、整数 p、 q が、同一でもよいし、異なってもよいことを意味する。

【 0 0 3 5 】

10

20

30

40

50

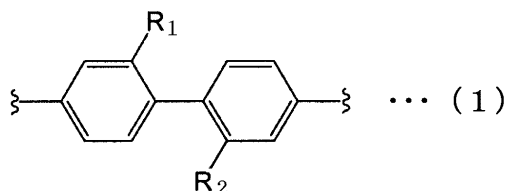
一般式 (A 1) で表されるジアミン化合物から誘導されるジアミン残基は、剛直構造を有するため、低 C T E 化を発現することができる。このような観点から、一般式 (A 1) で表されるジアミン残基は、ポリイミドに含まれる全ジアミン残基に対して、好ましくは 50 モル%以上、より好ましくは 60 モル%以上、更に好ましくは 60 モル% ~ 100 モル%の範囲内がよい。

【 0 0 3 6 】

また、一般式 (A 1) で表されるジアミン化合物から誘導されるジアミン残基として、例えば下記の一般式 (1) で表されるジアミン残基が好ましく挙げられる。

【 0 0 3 7 】

【 化 3 】



【 0 0 3 8 】

上記式 (1) において、R₁、R₂は、独立に、ハロゲン原子若しくはフェニル基で置換されていてもよい炭素数 1 ~ 3 のアルキル基、又は炭素数 1 ~ 3 のパーフルオロアルキル基、又は炭素数 1 ~ 3 のアルコキシ基、又は炭素数 2 ~ 3 のアルケニル基を示す。

【 0 0 3 9 】

一般式 (1) で表されるジアミン残基は、秩序構造を形成しやすく、特に高温環境下での面内複屈折率 (n) の変化量を有利に抑制することができる。このような観点から、一般式 (1) で表されるジアミン残基は、ポリイミドに含まれる全ジアミン残基に対して、好ましくは 50 モル%以上、より好ましくは 60 モル%以上、更に好ましくは 60 ~ 90 モル%の範囲内がよい。

【 0 0 4 0 】

一般式 (1) で表されるジアミン残基の好ましい具体例としては、2, 2' - ジメチル - 4, 4' - ジアミノビフェニル (m - T B)、2, 2' - ジエチル - 4, 4' - ジアミノビフェニル (m - E B)、2, 2' - ジエトキシ - 4, 4' - ジアミノビフェニル (m - E O B)、2, 2' - ジプロポキシ - 4, 4' - ジアミノビフェニル (m - P O B)、2, 2' - n - プロピル - 4, 4' - ジアミノビフェニル (m - N P B)、2, 2' - ジビニル - 4, 4' - ジアミノビフェニル (V A B)、4, 4' - ジアミノビフェニル、4, 4' - ジアミノ - 2, 2' - ビス(トリフルオロメチル)ビフェニル (T F M B) 等のジアミン化合物から誘導されるジアミン残基が挙げられる。これらの中でも特に、2, 2' - ジメチル - 4, 4' - ジアミノビフェニル (m - T B) は、秩序構造を形成しやすく、高温環境下での面内複屈折率 (n) の変化量を小さくすることができるので特に好ましい。

【 0 0 4 1 】

なお、本明細書において、「ジアミン化合物」は、末端の二つのアミノ基における水素原子が置換されていてもよく、例えば - N R₃ R₄ (ここで、R₃、R₄は、独立にアルキル基などの任意の置換基を意味する) であってもよい。

【 0 0 4 2 】

また、ポリイミドフィルムとした場合の伸度及び折り曲げ耐性等を向上させるため、ポリイミドが、下記の一般式 (2) ~ (4) で表されるジアミン残基からなる群より選ばれる少なくとも 1 種のジアミン残基を含むことが好ましい。

【 0 0 4 3 】

10

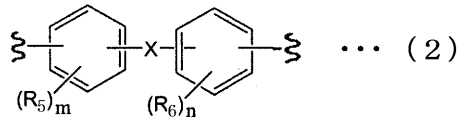
20

30

40

50

【化4】



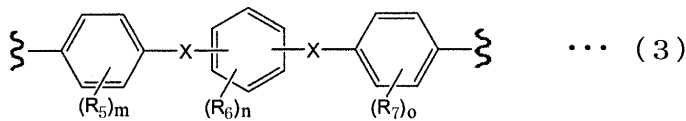
【0044】

上記式(2)において、 R_5 及び R_6 はそれぞれ独立に、ハロゲン原子、又は炭素数1~4のハロゲン原子で置換されてもよいアルキル基若しくはアルコキシ基、又はアルケニル基を示し、 X は独立に $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{NH}-$ 又は $-\text{NHCO}-$ から選ばれる2価の基を示し、 m 及び n は独立に0~4の整数を示す。

10

【0045】

【化5】



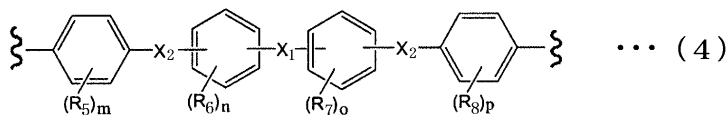
20

【0046】

上記式(3)において、 R_5 、 R_6 及び R_7 はそれぞれ独立に、ハロゲン原子、又は炭素数1~4のハロゲン原子で置換されてもよいアルキル基若しくはアルコキシ基、又はアルケニル基を示し、 X は独立に $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{NH}-$ 又は $-\text{NHCO}-$ から選ばれる2価の基を示し、 m 、 n 及び o は独立に0~4の整数を示す。

【0047】

【化6】



30

【0048】

上記式(4)において、 R_5 、 R_6 、 R_7 及び R_8 はそれぞれ独立に、ハロゲン原子、又は炭素数1~4のハロゲン原子で置換されてもよいアルキル基若しくはアルコキシ基、又はアルケニル基を示し、 X_1 及び X_2 はそれぞれ独立に単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{NH}-$ 又は $-\text{NHCO}-$ から選ばれる2価の基を示すが、 X_1 及び X_2 の両方が単結合である場合を除くものとし、 m 、 n 、 o 及び p は独立に0~4の整数を示す。

40

【0049】

なお、「独立に」とは、上記式(2)から(4)の内の一つにおいて、または(2)から(4)において、複数の連結基 X 、連結基 X_1 、 X_2 、複数の置換基 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、さらに、整数 m 、 n 、 o 、 p が、同一でもよいし、異なってもよいことを意味する。

【0050】

一般式(2)~(4)で表されるジアミン残基は、屈曲性の部位を有するので、ポリイ

50

ミドフィルムに柔軟性を付与することができる。ここで、一般式(3)及び(4)で表されるジアミン残基は、ベンゼン環が3個又は4個であるので、熱膨張係数(CTE)の増加を抑制するために、ベンゼン環に結合する末端基はパラ位とすることが好ましい。また、ポリイミドフィルムに柔軟性を付与しながら熱膨張係数(CTE)の増加を抑制する観点から、一般式(2)~(4)で表されるジアミン残基は、合計量でポリイミドに含まれる全ジアミン残基に対して、好ましくは10~50モル%の範囲内、より好ましくは10~30モル%の範囲内がよい。一般式(2)~(4)で表されるジアミン残基の合計量が10モル%未満であると、フィルムとした場合の伸度が低下し、折り曲げ耐性等の低下が生じる。一方、50モル%を超えると、分子の配向性が低下し、低CTE化が困難となる。

【0051】

一般式(2)において、基R₅及びR₆の好ましい例としては、水素原子又は炭素数1~4のハロゲン原子で置換されてもよいアルキル基、あるいは炭素数1~3のアルコキシ基若、又はアルケニル基を挙げることができる。また、一般式(2)において、連結基Xの好ましい例としては、-O-、-S-、-CH₂-、-CH(CH₃)-、-SO₂-又は-CO-を挙げることができる。一般式(2)で表されるジアミン残基の好ましい具体例としては、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル(4,4'-DAPE)、3,3'-ジアミノジフェニルエーテル、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、3,3'-ジアミノジフェニルメタン、3,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルプロパン、3,3'-ジアミノジフェニルプロパン、3,4'-ジアミノジフェニルプロパン、4,4'-ジアミノジフェニルスルフィド、3,3'-ジアミノジフェニルスルフィド、3,4'-ジアミノジフェニルスルフィド、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、3,3'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、3,4'-ジアミノベンゾフェノン、3,3'-ジアミノベンゾフェノン等のジアミン化合物から誘導されるジアミン残基が挙げられる。

【0052】

一般式(3)において、基R₅、R₆及びR₇の好ましい例としては、水素原子又は炭素数1~4のハロゲン原子で置換されてもよいアルキル基、あるいは炭素数1~3のアルコキシ基、又はアルケニル基を挙げることができる。また、一般式(3)において、連結基Xの好ましい例としては、-O-、-S-、-CH₂-、-CH(CH₃)-、-SO₂-又は-CO-を挙げることができる。一般式(3)で表されるジアミン残基の好ましい具体例としては、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン(TPE-R)、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン(TPE-Q)、ビス(4-アミノフェノキシ)-2,5-ジ-tert-ブチルベンゼン(DTBAB)、4,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゾフェノン(BAPK)、1,3-ビス[2-(4-アミノフェニル)-2-プロピル]ベンゼン1,4-ビス[2-(4-アミノフェニル)-2-プロピル]ベンゼン等のジアミン化合物から誘導されるジアミン残基が挙げられる。

【0053】

一般式(4)において、基R₅、R₆、R₇及びR₈の好ましい例としては、水素原子又は炭素数1~4のハロゲン原子で置換されてもよいアルキル基、あるいは炭素数1~3のアルコキシ基、又はアルケニル基を挙げることができる。また、一般式(4)において、連結基X₁及びX₂の好ましい例としては、単結合、-O-、-S-、-CH₂-、-CH(CH₃)-、-SO₂-又は-CO-を挙げることができる。但し、屈曲部位を付与する観点から、連結基X₁及びX₂の両方が単結合である場合を除くものとする。一般式(4)で表されるジアミン残基の好ましい具体例としては、4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル(BAPB)、2,2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン(BAPP)、2,2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エーテル(BAPE)、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン等のジアミン化合物から誘導されるジアミン残基が挙げられる。

【0054】

その他のジアミン残基としては、例えば、2,2-ビス-[4-(3-アミノフェノキシ)フェ

10

20

30

40

50

ニル]プロパン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)ピフェニル、ビス[1-(3-アミノフェノキシ)]ピフェニル、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]メタン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)]ベンゾフェノン、9,9-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]フルオレン、2,2-ビス-[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス-[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノピフェニル、4,4'-メチレンジ-*o*-トルイジン、4,4'-メチレンジ-2,6-キシリジン、4,4'-メチレン-2,6-ジエチルアニリン、3,3'-ジアミノジフェニルエタン、3,3'-ジアミノピフェニル、3,3'-ジメトキシベンジジン、3,3''-ジアミノ-*p*-テルフェニル、4,4'-[1,4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン)]ビスアニリン、4,4'-[1,3-フェニレンビス(1-メチルエチリデン)]ビスアニリン、ビス(*p*-アミノシクロヘキシル)メタン、ビス(*p*-アミノ-*t*-ブチルフェニル)エーテル、ビス(*p*-メチル-アミノペンチル)ベンゼン、*p*-ビス(2-メチル-4-アミノペンチル)ベンゼン、*p*-ビス(1,1-ジメチル-5-アミノペンチル)ベンゼン、1,5-ジアミノナフタレン、2,6-ジアミノナフタレン、2,4-ビス(アミノ-*t*-ブチル)トルエン、2,4-ジアミノトルエン、*m*-キシレン-2,5-ジアミン、*p*-キシレン-2,5-ジアミン、*m*-キシリレンジアミン、*p*-キシリレンジアミン、2,6-ジアミノピリジン、2,5-ジアミノピリジン、2,5-ジアミノ-1,3,4-オキサジアゾール、ピペラジン等の芳香族ジアミン化合物から誘導されるジアミン残基が挙げられる。

【0055】

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

【0056】

<ポリイミドフィルムの製造方法>

本実施の形態のポリイミドフィルムの製造方法の態様として、例えば、[1]支持基材に、ポリアミド酸の溶液を塗布・乾燥した後、イミド化してポリイミドフィルムを製造する方法、[2]支持基材に、ポリアミド酸の溶液を塗布・乾燥した後、ポリアミド酸のゲルフィルムを支持基材から剥がし、イミド化してポリイミドフィルムを製造する方法がある。また、本実施の形態のポリイミドフィルムは、複数層のポリイミド層からなるポリイミドフィルムであるので、その製造方法の態様としては、例えば[3]支持基材に、ポリアミド酸の溶液を塗布・乾燥することを複数回繰り返した後、イミド化を行う方法(キャスト法)、[4]多層押出により、同時にポリアミド酸を多層に積層した状態で塗布・乾燥した後、イミド化を行う方法(多層押出法)などが挙げられる。

【0057】

上記[1]の方法は、例えば、次の工程1a~1c;

(1a) 支持基材にポリアミド酸の溶液を塗布し、乾燥させる工程と、

(1b) 支持基材上でポリアミド酸を熱処理してイミド化することによりポリイミド層を形成する工程と、

(1c) 支持基材とポリイミド層とを分離することによりポリイミドフィルムを得る工程と、

を含むことができる。

【0058】

上記[2]の方法は、例えば、次の工程2a~2c;

(2a) 支持基材にポリアミド酸の溶液を塗布し、乾燥させる工程と、

(2b) 支持基材とポリアミド酸のゲルフィルムとを分離する工程と、

(2c) ポリアミド酸のゲルフィルムを熱処理してイミド化することによりポリイミドフィルムを得る工程と、

10

20

30

40

50

を含むことができる。

【0059】

上記[3]の方法は、上記[1]の方法又は[2]の方法において、工程1a又は工程2aを複数回繰り返す、支持基材上にポリアミド酸の積層構造体を形成する以外は、上記[1]の方法又は[2]の方法と同様に実施できる。

【0060】

上記[4]の方法は、上記[1]の方法の工程1a、又は[2]の方法の工程2aにおいて、多層押出により、同時にポリアミド酸の積層構造体を塗布し、乾燥させる以外は、上記[1]の方法又は[2]の方法と同様に実施できる。

【0061】

本発明で製造されるポリイミドフィルムは、支持基材上でポリアミド酸のイミド化を完結させることが好ましい。ポリアミド酸の樹脂層が支持基材に固定された状態でイミド化されるので、イミド化過程におけるポリイミド層の伸縮変化を抑制して、ポリイミドフィルムの厚みや寸法精度を維持することができる。

【0062】

また、支持基材上のポリアミド酸のゲルフィルムを分離し、ポリアミド酸のゲルフィルムを一軸延伸又は二軸延伸と同時にあるいは連続的にイミド化を行う方法によって、面内複屈折率(n)を制御してもよい。この際、 n をより精密に制御するために、延伸操作及びイミド化時の昇温速度、イミド化の完結温度、荷重等の条件を適宜調整することが好ましい。

【0063】

<ポリイミドの合成>

一般にポリイミドは、テトラカルボン酸二無水物と、ジアミン化合物を溶媒中で反応させ、ポリアミド酸を生成したのち加熱閉環させることにより製造できる。例えば、テトラカルボン酸二無水物とジアミン化合物をほぼ等モルで有機溶媒中に溶解させて、0~100の範囲内の温度で30分~24時間攪拌し重合反応させることでポリイミドの前駆体であるポリアミド酸が得られる。反応にあたっては、生成する前駆体が有機溶媒中に5~30重量%の範囲内、好ましくは10~20重量%の範囲内となるように反応成分を溶解する。重合反応に用いる有機溶媒としては、例えば、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)、N,N-ジメチルアセトアミド(DMAc)、N,N-ジエチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)、2-ブタノン、ジメチルスホキシド(DMSO)、ヘキサメチルホスホルアミド、N-メチルカプロラクタム、硫酸ジメチル、シクロヘキサノン、ジオキサソ、テトラヒドロフラン、ジグライム、トリグライム、クレゾール等が挙げられる。これらの溶媒を2種以上併用して使用することもでき、更にはキシレン、トルエンのような芳香族炭化水素の併用も可能である。また、このような有機溶媒の使用量としては特に制限されるものではないが、重合反応によって得られるポリアミド酸溶液の濃度が5~30重量%程度になるような使用量に調整して用いることが好ましい。

【0064】

合成されたポリアミド酸は、通常、反応溶媒溶液として使用することが有利であるが、必要により濃縮、希釈又は他の有機溶媒に置換することができる。また、ポリアミド酸は一般に溶媒可溶性に優れるので、有利に使用される。ポリアミド酸の溶液の粘度は、500cps~100,000cpsの範囲内であることが好ましい。この範囲を外れると、コーター等による塗工作業の際にフィルムに厚みムラ、スジ等の不良が発生し易くなる。ポリアミド酸をイミド化させる方法は、特に制限されず、例えば前記溶媒中で、80~400の範囲内の温度条件で1~24時間かけて加熱するといった熱処理が好適に採用される。また、120~160の範囲内の温度において、30秒間を超える熱処理を行うことが好ましく、30秒間を超え10分以下の時間で熱処理を行うことがより好ましい。120~160の範囲内の温度での熱処理時間が30秒以下であると、厚さ方向の配向差が生じやすく、また低CTE化が困難になる。

【0065】

10

20

30

40

50

< 金属張積層体 >

本実施の形態の金属張積層体における金属層の材質としては、特に制限はないが、例えば、銅、ステンレス、鉄、ニッケル、ベリリウム、アルミニウム、亜鉛、インジウム、銀、金、スズ、ジルコニウム、タンタル、チタン、鉛、マグネシウム、マンガン及びこれらの合金等が挙げられる。この中でも、低熱膨張の観点からアルミニウム、鉄、ニッケル、ステンレス及びこれらの合金が好ましい。

【0066】

金属層の厚みは特に限定されるものではないが、例えば金属層としてアルミニウムを用いる場合、好ましくは100 μ m以下であり、より好ましくは10~50 μ mの範囲内がよい。生産安定性及びハンドリング性の観点から、金属層の厚みの下限値は5 μ mとすることが好ましい。

10

【0067】

本実施の形態の金属張積層体は、ポリイミドフィルムと金属層の接着性を高めるために、ポリイミドフィルムの表面を例えばプラズマ処理などの改質処理を施しても良い。また、ポリイミドフィルムにおける金属層に接する層が、例えば熱可塑性ポリイミド層を積層してもよい。本実施の形態の金属張積層体は、片面金属張積層体でもよいし、両面金属張積層体でもよい。

【0068】

本実施の形態の金属張積層体は、例えば本実施の形態のポリイミドフィルムを含んで構成される樹脂フィルムを用意し、これに金属をスパッタリングしてシード層を形成した後、例えば銅メッキによって銅層を形成してもよい。

20

【0069】

また、金属張積層体は、本実施の形態のポリイミドフィルムを含んで構成される樹脂フィルムを用意し、これに金属箔を熱圧着などの方法でラミネートすることによって調製してもよい。

【実施例】

【0070】

以下に実施例を示し、本発明の特徴をより具体的に説明する。ただし、本発明の範囲は、実施例に限定されない。なお、以下の実施例において、特にことわりのない限り各種測定、評価は下記によるものである。

30

【0071】

[粘度の測定]

粘度の測定は、E型粘度計（ブルックフィールド社製、商品名；DV-II+Pro）を用いて、25における粘度を測定した。トルクが10%~90%になるよう回転数を設定し、測定を開始してから2分経過後、粘度が安定した時の値を読み取った。

【0072】

[反りの測定]

50mm \times 50mmのサイズのポリイミドフィルムを、23、50%RH下で24時間調湿後、カールしている方向を上面とし、平滑な台上に設置した。その際のカール量についてノギスを用いて測定を行った。この際、フィルムが基材エッチング面側にカールした場合をプラス表記、反対面にカールした場合をマイナス表記とし、フィルムの4角の測定値の平均をカール量とした。

40

【0073】

[面内リタレーション (RO) 及び面内複屈折率 (n) の測定]

複屈折率計（フォトリテラティス社製、商品名；ワイドレンジ複屈折評価システムWPA-100、測定エリア；MD：200mm \times TD：150mm）を用いて、所定のサンプルの面内方向のリタレーションを求めた。なお、入射角は0 $^{\circ}$ 、測定波長は543nmである。

また、面内リタレーション (RO) の測定値を評価用サンプルの厚さで除した値を「面内複屈折率 (n)」とした。

50

【0074】

[厚さ方向のリタレーション及び複屈折率の測定]

ポリイミド層について、ウルトラマイクロームによる厚さ0.5 μmの薄膜切片作製を実施し、厚さ方向のリタレーション測定を実施した。この際、複屈折率計（フォトリソグラフィ社製、商品名；顕微鏡取付用複屈折分布観察カメラPI-micro）を用いた。なお、測定波長は520 nm、入射角は0°である。

ReAとは、ポリイミド層（フィルム）の一方の面を基点とする中央部方向に1.0 ± 0.2 μmの点におけるリタレーションの値である。

ReBとは、ポリイミド層（フィルム）の他方の面を基点とする中央部方向に1.0 ± 0.2 μmの点におけるリタレーションの値である。

Revとは、ReA、ReB、及び、ポリイミド層（フィルム）の厚さ方向の中央部を基点とする±0.2 μmの点におけるリタレーションの値（ReC）の合計（ReA + ReB + ReC）の平均値である。

また、ReAを薄膜切片の厚さ（0.5 μm）で除した値を「複屈折率（na）」とし、ReBを薄膜切片の厚さ（0.5 μm）で除した値を「複屈折率（nb）」とし、ReCを薄膜切片の厚さ（0.5 μm）で除した値を「複屈折率（nc）」とした。

nvは、na、nb及びncの合計（na + nb + nc）の平均値である。

【0075】

[熱膨張係数（CTE）の測定]

3 mm × 15 mmのサイズのポリイミド層を、熱機械分析（TMA：装置名TMA/SS6100）装置にて5.0 gの荷重を加えながら一定の昇温速度（10 /min）で30 から280 の温度範囲で昇温・降温させて引張り試験を行い、100 から300 への温度変化に対するポリイミド層の伸び量の変化から熱膨張係数（ppm/K）を測定した。

【0076】

[イミド基濃度の計算]

ポリアミド酸を加熱処理しイミド化することにより得られたポリイミド中のイミド基部（-(CO)₂-N-）の分子量を、ポリイミドの構造全体の分子量で除した値を意味する。

【0077】

[ピール強度の測定]

テンシロンテスター（東洋精機製作所製、商品名；ストログラフVE-1D）を用いて、測定サンプルの樹脂面を両面テープによりアルミ板に固定し、金属箔を90°方向に50 mm/分の速度で剥離していき、金属箔が樹脂層から10 mm剥離したときの中央値強度を求めた。

【0078】

実施例及び比較例に用いた略号は、以下の化合物を示す。

PMDA：ピロメリット酸二無水物

s-BPDA：3,3',4,4' ビフェニルテトラカルボン酸二無水物

m-TB：2,2' ジメチル 4,4' ジアミノビフェニル

TPE-R：1,3-ビス（4-アミノフェノキシ）ベンゼン

BAPP：2,2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン

DMAc：N,N ジメチルアセトアミド

【0079】

(合成例1)

窒素気流下で、反応槽に、30.390 gのm-TB（0.1432モル）及び5.978 gのTPE-R（0.0205モル）並びに重合後の固形分濃度が15重量%となる量のDMAcを投入し、室温で攪拌して溶解させた。次に、24.480 gのPMDA（0.1122モル）及び14.152 gのs-BPDA（0.0481モル）を添加した

10

20

30

40

50

後、室温で3時間攪拌を続けて重合反応を行い、ポリアミド酸溶液1（イミド基濃度32.8重量%）を調製した。ポリアミド酸溶液1の溶液粘度は18,400 cpsであった。

【0080】

（合成例2）

窒素気流下で、反応槽に、38.979gのBAPP（0.0950モル）並びに重合後の固形分濃度が12重量%となる量のDMAcを投入し、室温で攪拌して溶解させた。次に、21.022gのPMDA（0.0964モル）を添加した後、室温で3時間攪拌を続けて重合反応を行い、ポリアミド酸溶液2（イミド基濃度23.6重量%）を調製した。ポリアミド酸溶液2の溶液粘度は28,500 cpsであった。

【0081】

[実施例1]

厚さ100 μ mのインバー箔の片面に、ポリアミド酸溶液1を硬化後の厚みが約6 μ mとなるように均一に塗布した後、120 $^{\circ}$ で加熱乾燥し溶媒を除去した。更に、120 $^{\circ}$ から160 $^{\circ}$ までの間の熱処理を60分間行い、更に160 $^{\circ}$ から360 $^{\circ}$ までの段階的な熱処理を60分以内で行うことでイミド化を完結し、金属張積層体1を調製した。

【0082】

調製した金属張積層体1について、塩化第二鉄水溶液を用いてインバー箔をエッチング除去して、ポリイミドフィルム1（厚さ；6.3 μ m）を調製した。ポリイミドフィルム1の物性は、以下のとおりであった。

CTE；-1.1ppm/K、カール量；発生なし（0mm）、ピール強度；>1.0kN/m、|ReA-ReB|；0.6nm、|Rev-ReA|；0.3nm、|Rev-ReB|；0.1nm、面内リタレーション；6nm、| $n_a - n_b$ |； 1.2×10^{-3} 、| $n_v - n_a$ |； 0.6×10^{-3} 、| $n_v - n_b$ |； 0.2×10^{-3} 、面内複屈折率； 0.95×10^{-3} 。

【0083】

[実施例2]

120 $^{\circ}$ から160 $^{\circ}$ までの間の熱処理を10分間行った以外は、実施例1と同様に、金属張積層体2を調製した。

【0084】

調製した金属張積層体2について、実施例1と同様に、塩化第二鉄水溶液を用いてインバー箔をエッチング除去して、ポリイミドフィルム2（厚さ；6.1 μ m）を調製した。ポリイミドフィルム2の物性は、以下のとおりであった。

CTE；2.0ppm/K、カール量；0.9mm、ピール強度；>1.0kN/m、|ReA-ReB|；3.6nm、|Rev-ReA|；3.4nm、|Rev-ReB|；0.2nm、面内リタレーション；8nm、| $n_a - n_b$ |； 7.2×10^{-3} 、| $n_v - n_a$ |； 6.8×10^{-3} 、| $n_v - n_b$ |； 0.4×10^{-3} 、面内複屈折率； 1.31×10^{-3} 。

【0085】

<回路基板の調製>

金属張積層体2のインバー箔表面にドライフィルムをラミネートし、ドライフィルムレジストをパターンニングし、そのパターンに沿ってインバー箔をエッチングしてインバー回路を形成し、回路基板2'を調製した。

【0086】

回路基板2'の回路形成側とは反対側の面に、スパッタリング装置を用いて、Ni-Cr合金（Cr；20重量%）を厚み20nmで形成し、更にその表面に厚み200nmの銅薄膜層を形成した。その後、銅薄膜層にフォトレジスト層を形成し、フォトレジスト層を選択露光及び現像処理することで20 μ mピッチの配線状パターンを得た。これをめっきマスクとしてシード層上に電解めっきにて12 μ m厚みの銅配線を形成、フォトレジスト層を除去した後、フラッシュエッチング液にて銅薄膜層及びNi-Cr合金層を除去することで、回路基板2を調製した。

10

20

30

40

50

【 0 0 8 7 】

< I C チップ実装 >

回路基板 2 の銅配線側に 4 0 0 、 0 . 5 秒間のボンディング処理にて I C チップを実装したが、銅配線と I C チップとの位置ずれはなく、不具合は発生しなかった。

【 0 0 8 8 】

[実施例 3]

1 2 0 から 1 6 0 までの間の熱処理を 1 分 3 0 秒間行った以外は、実施例 1 と同様に、金属張積層体 3 を調製した。

【 0 0 8 9 】

調製した金属張積層体 3 について、実施例 1 と同様に、塩化第二鉄水溶液を用いてインバー箔をエッチング除去して、ポリイミドフィルム 3 (厚さ ; 6 . 4 μm) を調製した。ポリイミドフィルム 3 の物性は、以下のとおりであった。

CTE ; 2 . 3 ppm / K、カール量 ; 2 . 3 mm、ピール強度 ; > 1 . 0 kN / m、 | ReA - ReB | ; 4 . 5 nm、 | Rev - ReA | ; 0 . 6 nm、 | Rev - ReB | ; 3 . 9 nm、面内リタレーション ; 9 nm、 | na - nb | ; 9×10^{-3} 、 | nv - na | ; 1.2×10^{-3} 、 | nv - nb | ; 7.8×10^{-3} 、面内複屈折率 ; 1.41×10^{-3} 。

【 0 0 9 0 】

[実施例 4]

厚さ 10 0 μm のインバー箔の片面に、ポリアミド酸溶液 2 を硬化後の厚みが約 0 . 5 μm となるように均一に塗布した後、 1 2 0 で加熱乾燥し溶媒を除去した。次にその上にポリアミド酸溶液 1 を硬化後の厚みが、約 5 . 5 μm となるように均一に塗布し、 1 2 0 で加熱乾燥し溶媒を除去した。更に、 1 2 0 から 1 6 0 までの間の熱処理を 6 0 分間行い、更に 1 6 0 から 3 6 0 までの段階的な熱処理を 6 0 分以内で行うことでイミド化を完結し、金属張積層体 4 を調製した。

【 0 0 9 1 】

調製した金属張積層体 4 について、塩化第二鉄水溶液を用いてインバー箔をエッチング除去して、ポリイミドフィルム 4 (厚さ ; 6 . 2 μm) を調製した。ポリイミドフィルム 4 の物性は、以下のとおりであった。

CTE ; 3 . 6 ppm / K、カール量 ; 4 . 9 mm、ピール強度 ; > 1 . 0 kN / m、 | ReA - ReB | ; 0 . 8 nm、 | Rev - ReA | ; 0 . 2 nm、 | Rev - ReB | ; 0 . 2 nm、面内リタレーション ; 8 nm、 | na - nb | ; 1.6×10^{-3} 、 | nv - na | ; 0.4×10^{-3} 、 | nv - nb | ; 0.4×10^{-3} 、面内複屈折率 ; 1.29×10^{-3} 。

【 0 0 9 2 】

(比較例 1)

1 2 0 から 1 6 0 までの間の熱処理を 3 0 秒間行った以外は、実施例 1 と同様に、金属張積層体 5 を調製した。

【 0 0 9 3 】

調製した金属張積層体 5 について、実施例 1 と同様に、塩化第二鉄水溶液を用いてインバー箔をエッチング除去して、ポリイミドフィルム 5 (厚み ; 6 . 1 μm) を調製した。ポリイミドフィルム 5 の物性は、以下のとおりであった。

CTE ; 3 . 1 ppm / K、カール量 ; 4 . 6 mm、 | ReA - ReB | ; 8 . 4 nm、 | Rev - ReA | ; 2 . 4 nm、 | Rev - ReB | ; 6 . 0 nm、面内リタレーション ; 7 nm、 | na - nb | ; 16.8×10^{-3} 、 | nv - na | ; 4.8×10^{-3} 、 | nv - nb | ; 12×10^{-3} 、面内複屈折率 ; 1.15×10^{-3} 。

【 0 0 9 4 】

(比較例 2)

金属張積層体 5 について、実施例 2 における「回路基板の調製」と同様にして回路基板を調製し、調製した回路基板の銅配線側に 4 0 0 、 0 . 5 秒間のボンディング処理にて I

10

20

30

40

50

Cチップを実装したところ、銅配線とICチップとの間にズレが生じた。

【0095】

実施例1～4及び比較例1におけるポリイミド層の厚さ方向のリタレーション測定について、測定箇所を表1示す。

【0096】

【表1】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1
ReBの測定箇所	ポリイミド層の表面側からの距離 [μm]	1.0	1.0	1.1	1.1	1.0
ReCの測定箇所	ポリイミド層の中心から表面方向への距離 [μm]	0.1	0	0	0.1	0.1
ReAの測定箇所	金属層側からの距離 [μm]	1.0	1.0	1.1	1.1	1.1

10

【0097】

以上、本発明の実施の形態を例示の目的で詳細に説明したが、本発明は上記実施の形態に制約されることはない。

20

30

40

50

フロントページの続き

- 東京都千代田区外神田四丁目14番1号 新日鉄住金化学株式会社内
(72)発明者 安藤 敏男
東京都千代田区外神田四丁目14番1号 新日鉄住金化学株式会社内
(72)発明者 櫻井 慎一郎
東京都千代田区外神田四丁目14番1号 新日鉄住金化学株式会社内
審査官 横山 敏志
(56)参考文献 特開平11-049855(JP,A)
特開2016-186936(JP,A)
国際公開第2006/030700(WO,A1)
国際公開第2010/027070(WO,A1)
国際公開第2013/191180(WO,A1)
国際公開第2010/071145(WO,A1)
国際公開第2016/047181(WO,A1)
特開2011-222787(JP,A)
米国特許第5310863(US,A)
特開2021-142682(JP,A)
(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
B32B1/00-43/00
C08G73/00-73/26
H05K1/03