

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-328161

(43) 公開日 平成4年(1992)11月17日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 79/08	L R C	9285-4 J		
C 0 8 G 73/10	N T F	9285-4 J		
C 0 8 J 5/18	C F G	9267-4 F		
C 0 8 L 27/12	L G E	9166-4 J		
// C 0 8 L 79:08		9285-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数3(全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平3-122850	(71) 出願人	000004226 日本電信電話株式会社 東京都千代田区内幸町一丁目1番6号
(22) 出願日	平成3年(1991)4月26日	(72) 発明者	佐々木 重邦 東京都千代田区内幸町一丁目1番6号 日 本電信電話株式会社内
		(72) 発明者	松浦 徹 東京都千代田区内幸町一丁目1番6号 日 本電信電話株式会社内
		(72) 発明者	安藤 慎治 東京都千代田区内幸町一丁目1番6号 日 本電信電話株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 中本 宏 (外2名)

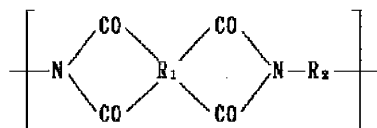
(54) 【発明の名称】 フッ素樹脂含有ポリアミド酸組成物、フッ素樹脂含有ポリイミド組成物及びそれから得られるフィルム

(57) 【要約】

【目的】 低誘電率なポリイミドフィルム、そのフィルムを製造するのに必要なポリアミド酸組成物又はポリイミド組成物を提供する。

【構成】 一般式(化5)：

【化5】



(式中R₁ 及びR₂ は、ベンゼン環の1～3個からなり、2以上の場合には、R₁ では間接に、R₂ では直接又は間接に結合しており、このポリイミド中の水素は、すべてフッ素又はパーフルオロアルキル基で置換されている)で表される全フッ素化ポリイミド、又はその中間体としてのポリアミド酸と、フッ素樹脂粉末とを含有する各組成物。それらを加熱キュアして得られるフィルム。

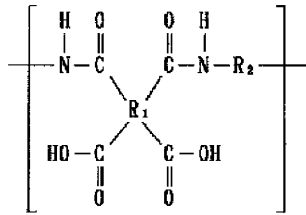
1

2

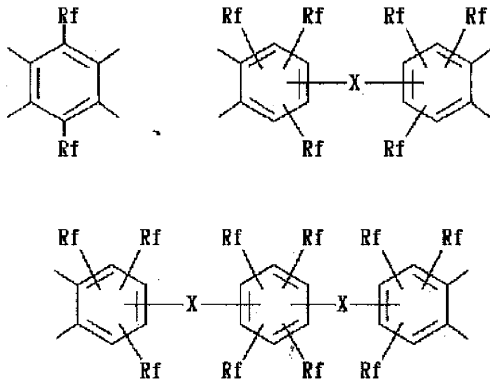
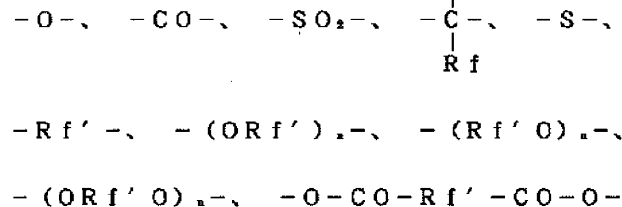
【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(化1)：

【化1】

〔式中R₁ は下記式(化2)：

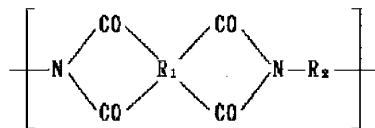
【化2】

で表される基のうちのいずれかの基、R₂ は下記式(化*

(ここで式中Rf' はパーフルオロアルキレン基、nは1～10の数を示す)で表される基のうちのいずれかの基である〕で表される繰返し単位を含有するポリアミド酸を主成分とするポリアミド酸成分と、フッ素樹脂粉末とを必須構成要素とすることを特徴とするフッ素樹脂含有ポリアミド酸組成物。

【請求項2】 下記一般式(化5)：

【化5】

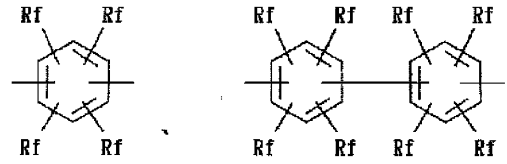


〔式中R₁ 及びR₂ は一般式(化1)中のR₁ 及びR₂ と同義である〕で表される繰返し単位を含有するポリイミドを主成分とするポリイミド成分と、フッ素樹脂粉末とを必須構成要素とすることを特徴とするフッ素樹脂含有ポリイミド組成物。

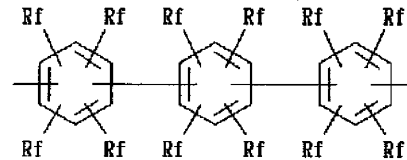
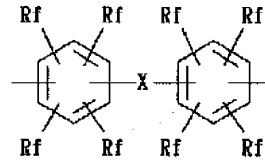
【請求項3】 ポリイミドフィルムにおいて、該フィルムが、請求項1に記載のフッ素樹脂含有ポリアミド酸組成物、又は請求項2に記載のフッ素樹脂含有ポリイミド

*3)：

【化3】



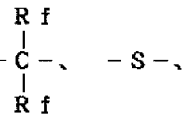
10



20

で表される基のうちのいずれかの基であり、ここで式中Rfはフッ素、又はパーフルオロアルキル基、Xは下記式(化4)：

【化4】



組成物を加熱キュアして得られるものであることを特徴とするフィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、フッ素樹脂粉末が特定のフッ素化ポリアミド酸又はフッ素化ポリイミドに分散している組成物及びその組成物から得られるフィルムに関するものであり、特に誘電率の低いポリイミドフィルムに関する。

40

【0002】

【従来技術】現在通信用部品に要求される性能として最も重要なものの一つに高速化がある。半導体素子の高速化の研究が盛んに行われ、多くの高速な素子が開発されている。半導体素子は配線板上に搭載されてはじめて実用になるものであり、素子自体の高速化が達成されても配線側の信号伝播遅延時間が大きいと全体として高速化が達成できない。一般に配線板材料の誘電率と信号伝播遅延時間との間には、下記の式(数1)に示す関係がある。

50

【数1】 $T = \varepsilon^{1/2} / C$

3

ここで、Tは信号伝播遅延時間、 ϵ は誘電率、Cは光速。したがって配線板材料や配線の被覆材料の誘電率を低くすることにより、信号伝播遅延時間を大幅に短縮でき高速化を達成することができる。例えばこれまで用いられていたセラミック配線板の替りにポリイミド配線板を用いることにより、配線遅延時間を大幅に短縮している。またポリテトラフルオロエチレンは誘電率が2.0と小さく、これを種々の材料と複合化することにより低誘電率の材料が得られている。例えばガラステフロン基板は、誘電率が低く、耐熱性も比較的高いのでプリント配線基板として使用される材料であるとされているが、機械加工性、寸法安定性、接着性に問題がある。また特開平2-286743号公報では、芳香族ポリイミド自体が有機極性溶媒中に溶解しているポリイミド溶液に、フッ素樹脂粉末が均一に分散している芳香族ポリイミド溶液組成物を明らかにしている。この溶液組成物を使用することにより、プリント配線板上に低誘電率の耐熱性のポリイミド層又はポリイミドフィルムを形成することができるとしている。

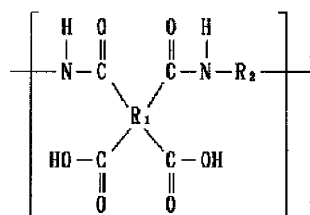
【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、このものの誘電率の値は2.6とまだ大きかった。更なる低誘電率化が必要である。本発明はこのような現状にかんがみてなされたものであり、その目的はプリント配線板に適用できる低誘電率なポリイミドフィルム、またそのフィルムを製造するのに必要なポリアミド酸組成物又はポリイミド組成物を提供することにある。

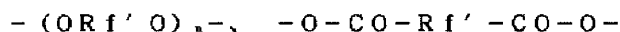
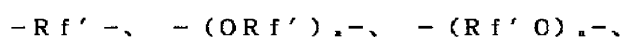
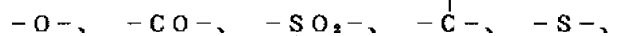
【0004】

【課題を解決するための手段】本発明を概説すれば、本発明の第1の発明は、特定のポリアミド酸とフッ素樹脂粉末を必須構成要素とするフッ素樹脂含有ポリアミド酸組成物に関する発明であって、下記一般式(化1)：

【化1】



*

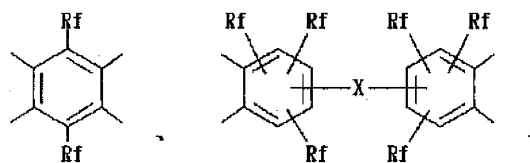


(ここで式中Rf'はパーフルオロアルキレン基、nは1~10の数を示す)で表される基のうちのいずれかの基である)で表される繰返し単位を含有するポリアミド酸を主成分とするポリアミド酸成分と、フッ素樹脂粉末

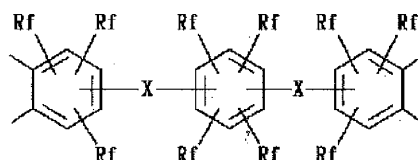
4

* [式中R₁は下記式(化2)：

【化2】

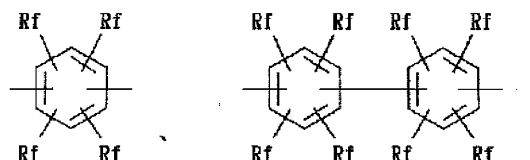


10

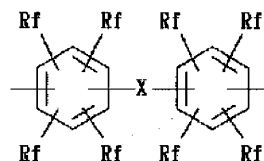


で表される基のうちのいずれかの基、R₂は下記式(化3)：

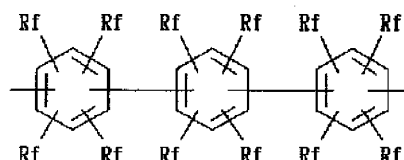
【化3】



20

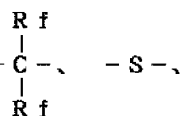


30



で表される基のうちのいずれかの基であり、ここで式中Rfはフッ素、又はパーフルオロアルキル基、Xは下記式(化4)：

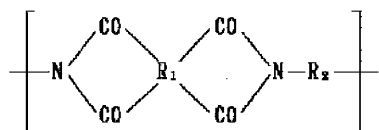
【化4】



とを必須構成要素とすることを特徴とする。本発明の第2の発明は、特定のポリイミドとフッ素樹脂粉末を必須構成要素とするフッ素樹脂含有ポリイミド組成物に関する発明であって、下記一般式(化5)：

5

【化5】



〔式中R₁ 及びR₂ は一般式(化1)中のR₁ 及びR₂ と同義である〕で表される繰返し単位を含有するポリイミドを主成分とするポリイミド成分と、フッ素樹脂粉末とを必須構成要素とすることを特徴とする。本発明の第3の発明は、ポリイミドフィルムに関する発明であつて、該フィルムが、上記第1の発明のフッ素樹脂含有ポリアミド酸組成物、又は第2の発明のフッ素樹脂含有ポリイミド組成物を加熱キュアして得られるものであることを特徴とする。

【0005】本発明者らは、誘電率の低いポリイミドに関する検討を進めた結果、これまでに知られていない特定のポリイミドを開発した。このポリイミドはアルキル基、フェニル環等の炭素に結合するすべての1価元素をフッ素、又はパーフルオロアルキル基に置き換えた全く新しいポリイミドであり、すべて炭素-フッ素結合となっているため低誘電率化が達成できたと共にフッ素樹脂との相溶性も向上することができた。

【0006】本発明の全フッ素化ポリイミドを製造する時に使用するテトラカルボン酸又はその誘導体としては、分子内のアルキル基、フェニル環等の炭素に結合するすべての1価元素をフッ素、又はパーフルオロアルキル基としたものであればどのようなものでもよい。テトラカルボン酸並びにその誘導体としての酸無水物、酸塩化物、エステル化物等としては次のようなものが挙げられる。ここではテトラカルボン酸としての例を挙げると1, 4-ジフルオロピロメリット酸、1-トリフルオロメチル-4-フルオロピロメリット酸、1, 4-ジ(トリフルオロメチル)ピロメリット酸、1, 4-ジ(ペンタフルオロエチル)ピロメリット酸、ヘキサフルオロ-3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、ヘキサフルオロ-3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシトリフルオロフェニル)ヘキサフルオロプロパン、1, 3-ビス(3, 4-ジカルボキシトリフルオロフェニル)ヘキサフルオロプロパン、1, 4-ビス(3, 4-ジカルボキシトリフルオロフェノキシ)テトラフルオロベンゼン、ヘキサフルオロ-3, 3' (又は4, 4')-オキシビスフタル酸等が挙げられる。この中でピロメリット酸二無水物のベンゼン環にフルオロアルキル基を導入した含フッ素酸二無水物である1, 4-ジ(トリフルオロメチル)ピロメリット酸二無水物、1, 4-ジ(ペンタフルオロエチル)ピロメリット酸二無水物等の製造方法は特願昭63-165056号明細書に記載されている。

【0007】また本発明に用いることのできるジアミン

6

の例としては、アルキル基、フェニル環等の炭素に結合するすべての1価元素をフッ素、又はパーフルオロアルキル基としたものであればどのようなものでもよく、3, 4, 5, 6-テトラフルオロ-1, 2-フェニレンジアミン、2, 4, 5, 6-テトラフルオロ-1, 3-フェニレンジアミン、2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-1, 4-フェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノオクタフルオロビフェニル、ビス(2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-アミノフェニル)エーテル、ビス(2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-アミノフェニル)スルホン、ヘキサフルオロ-2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノビフェニル等が挙げられる。

【0008】全フッ素化ポリアミド酸の製造方法であるが、これは通常のポリアミド酸の製造条件と同じでよく、一般的にはN-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミドなどの極性有機溶媒中で反応させる。本発明においてはジアミンまたテトラカルボン酸成分とも単一化合物で用いるばかりではなく、複数のジアミン、テトラカルボン酸成分を混合して用いる場合がある。その場合は、複数又は単一のジアミンのモル数の合計と複数又は単一のテトラカルボン酸成分のモル数の合計が等しいかほぼ等しくなるようにする。また全フッ素化ポリアミド酸を製造するときに、全フッ素化ではない酸成分、ジアミン成分を用いることにより、一部フッ素化されていないポリアミド酸が製造されるが、その比率が大きくなれば特に問題はない。このようにして全フッ素化ポリアミド酸溶液を得る。また溶剤を変更する場合は、製造したポリアミド酸溶液を貧溶媒に滴下し、析出したポリアミド酸固形物を好ましい溶媒に溶解して得る。また通常のポリイミドは、溶媒に対して不溶であるが全フッ素化ポリイミドは、溶媒に可溶なものが多く、ポリアミド酸から化学的又は熱によりポリイミドにした後溶媒に溶かしてポリイミド溶液を得ることができる。ポリアミド酸溶液又はポリイミド溶液の濃度は、加熱キュアして得られるフィルムの厚さ等によって規定されるが、好ましくは5~40wt%程度である。

【0009】本発明で使用するフッ素樹脂としては、例えば、四フッ化エチレン樹脂、四フッ化エチレン-エチレン共重合体樹脂、四フッ化エチレン-六フッ化プロピレン共重合体樹脂、パーフルオロアルコキシ樹脂、フッ化ビニリデン樹脂などを挙げることができる。本発明の組成物において上記のフッ素樹脂は、ポリアミド酸又はポリイミド100重量部に対して1~100重量部、特に2~50重量部の割合で配合されることが好ましい。

【0010】また溶剤であるが、アミド系溶媒、シクロヘキサノン、ラクトン、フェノール系化合物など、あるいはそれらの混合溶媒を挙げることができる。

【0011】本発明の組成物を製造する時には、界面活

性剤を使用することができる。例えばN-エチル-N-2-アセトキシエチルパーフルオロオクタンスルホンアミド、N-エチル-N-2-ヒドロキシエチルパーフルオロオクタンスルホンアミドなどのパーフルオロオクタンスルホンアミド類、トリフルオロメタンスルホン酸エチルエステル、N-フェニルトリフルオロメタンスルホンアミドなどのトリフルオロメタン誘導体などを挙げることができる。その配合量は、ポリアミド酸又はポリイミド100重量部に対して0.1~10重量部の配合割合とすることが好ましい。

【0012】この発明の組成物には必要であれば種々の添加剤を配合することができる。例えば接着性を向上させるためには、 γ -メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシランなどのシラン系化合物からなる接着助剤を配合することができる。

【0013】本発明の組成物の調製法は、ポリアミド酸溶液又はポリイミド溶液にフッ素樹脂粉末と、必要であれば界面活性剤を添加し、均一に分散させることにより得られる。均一に分散させるためには三本ロール、ボールミル、シェイカを使用する機械的分散と超音波を使用する分散などが挙げられる。

【0014】得られた組成物からフィルムを製造するには、通常のポリアミド酸溶液又はポリイミド溶液からポリイミドフィルムを製造する方法が使用できる。すなわち、パーコーターやスピンコータを用いて薄膜を作製し、これを加熱キュアすることにより得ることができる。

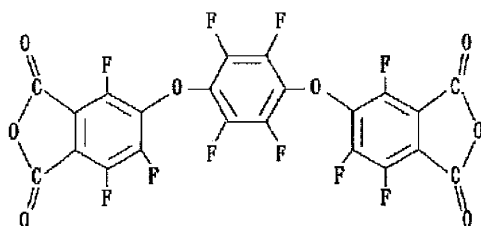
【0015】

【実施例】以下、実施例により本発明のフッ素樹脂含有ポリアミド酸組成物、フッ素樹脂含有ポリイミド組成物及びこれらから得られるフィルムについて詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0016】実施例1

三角フラスコに以下の構造式(化6)を持つ1,4-ビス(3,4-ジカルボキシトリフルオロフェノキシ)テトラフルオロベンゼン二無水物:

【化6】



11.64g (20.0mmol)と2,4,5,6-テトラフルオロ-1,3-フェニレンジアミン3.602g (20.0mmol)、及びN,N-ジメチルアセトアミド

(DMAc)8.6gを加えた。この溶液を窒素雰囲気中、室温で3日間、かくはんし、ポリアミド酸のDMAc溶液を得た。この溶液を純水の中に滴下し、析出した全フッ素化ポリアミド酸を分離し、乾燥した。この固形全フッ素化ポリアミド酸4gをシクロヘキサノン12gに溶解してポリアミド酸溶液を調製した。この溶液に四フッ化エチレン樹脂(ダイキン株式会社製、ルブロン)0.4gと界面活性剤(住友スリーエム社製、フロラード431)0.1gを添加した後、超音波処理をしてフッ素樹脂が均一に分散したフッ素樹脂含有ポリアミド酸溶液を得た。この組成物をアルミ板上にスピンコーティングし、窒素雰囲気下で70℃で2時間、160℃で1時間、250℃で1時間加熱イミド化を行い、ポリイミド被覆アルミ板を作製した。このうちポリイミド被覆アルミ板を10%塩酸水溶液に浸し、アルミ板を溶解してフッ素樹脂含有ポリイミドフィルムを得た。このポリイミドフィルムを10枚作製して誘電率を測定したところ、1kHzですべて2.5以下であった。

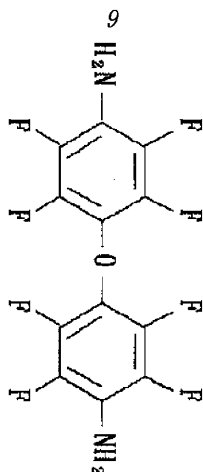
【0017】実施例2

実施例1で調製した全フッ素化ポリアミド酸をアルミ板上にキャストし、実施例1と同様の条件で加熱キュア後アルミ板を溶解し、全フッ素化ポリイミドフィルムを得た。このフィルム2.0gをシクロヘキサノン6gに溶解して全フッ素化ポリイミド溶液を得た。この溶液に四フッ化エチレン樹脂(ダイキン社製、ルブロン)0.2gと界面活性剤(住友スリーエム社製、フロラード431)0.05gを添加し、その添加溶液を超音波処理してフッ素樹脂が均一に分散したフッ素樹脂含有ポリイミド溶液を得た。この溶液から実施例1と同様にしてフッ素樹脂含有ポリイミドフィルムを得た。このポリイミドフィルムを10枚作製して誘電率を測定したところ、1kHzですべて2.5以下であった。

【0018】実施例3

三角フラスコに1,4-ビス(3,4-ジカルボキシトリフルオロフェノキシ)テトラフルオロベンゼン二無水物11.644g(20.0mmol)と以下の構造式(化7)で示されるビス(2,3,5,6-テトラフルオロ-4-アミノフェニル)エーテル:

【化7】



6.883 g (20.0 mmol)、及びDMAc 105 gを加え、以下実施例1と同様の方法でフッ素樹脂含有ポリアミド酸組成物とフッ素樹脂含有ポリイミドフィルムを得た。このポリイミドフィルムを10枚作製して誘電率を測定したところ、1 kHz ですべて2.5以下であった。

【0019】実施例4

三角フラスコに1,4-ビス(3,4-ジカルボキシト

(6)

特開平4-328161

10

リフルオロフェノキシ)テトラフルオロベンゼン二無水物 11.644 g (20.0 mmol) とビス(2,3,5,6-テトラフルオロ-4-アミノフェニル)エーテル 6.883 g (20.0 mmol)、及びDMAc 105 gを加え、以下実施例2と同様の方法でフッ素樹脂含有ポリイミド組成物とフッ素樹脂含有ポリイミドフィルムを得た。このポリイミドフィルムを10枚作製して誘電率を測定したところ、1 kHz ですべて2.5以下であった。

10 【0020】比較例1

特開平2-286743号公報に開示されているポリイミドフィルムの1 kHzの誘電率は、2.6と記載されている。ここで用いられているポリイミドにはフッ素原子は含まれていない。

【0021】

【発明の効果】以上説明したように、本発明のフッ素樹脂含有ポリアミド酸又はフッ素樹脂含有ポリイミドから得られた本発明のポリイミドフィルムは誘電率が従来のものに比較して小さく、プリント配線板などに使用すれば信号配線遅延時間の短縮化が図られ、電子部品的高速化に寄与できる。

20