

(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4-328891

(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
H 0 5 K 1/03	D	7011-4E		
C 0 8 G 73/10	N T F	9285-4 J		
C 0 8 L 79/08	L R E	9285-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数2(全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平3-125449	(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	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
		(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
		(74) 代理人	弁理士 志賀 正武

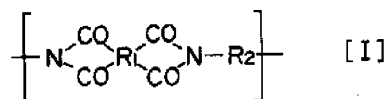
(54) 【発明の名称】 フレキシブルプリント基板およびその製造方法

(57) 【要約】

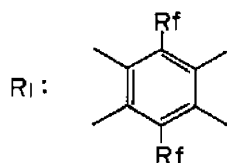
【目的】 フレキシブルプリント基板として十分な柔軟性、耐熱性、低誘電性及び低吸水性を合わせ持つプリント基板を提供することおよびその製法方法を提供することを目的とする。

【構成】 下記一般式 [I]

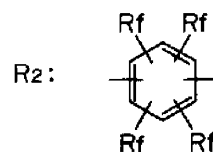
【化1】

(但し一般式 [I] 中、R₁ は

【化2】

など。R₂ は

【化3】



など。但し式中 R f はフッ素等を表し、R f ' はパーフルオロアルキレン基を表す。) で表される全フッ素化ポリイミドを含むことを特徴とするフレキシブルプリント基板。

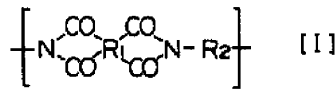
1

2

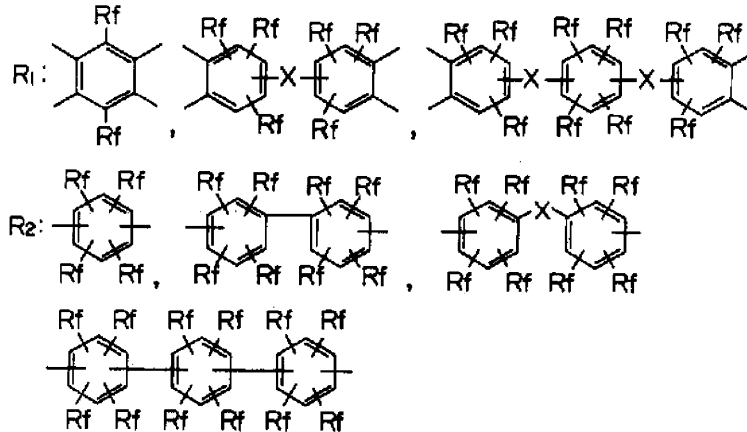
【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式〔I〕：

【化1】

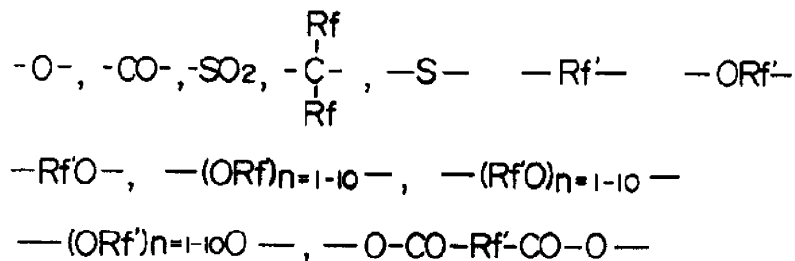


*



ここで式中R fはフッ素、又はパーフルオロアルキル基、Xは下記構造式で示される基である。： ※【化3】

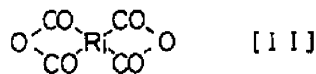
※20



ここで式中R fはフッ素、又はパーフルオロアルキル基、R f'はパーフルオロアルキレン基を示す。）で表わされる全フッ素化ポリイミドを含むことを特徴とするフレキシブルプリント基板。

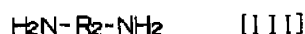
【請求項2】 下記構造式〔II〕：

【化4】



（式中R₁は請求項1の一般式〔I〕と同義である。）で表わされるテトラカルボン酸二無水物もしくはそのテトラカルボン酸、またはその誘導体と、下記一般式〔II〕：

【化5】



（式中R₂は請求項1の一般式〔I〕と同義である。）で表わされるジアミンとを反応させて得られる全フッ素化ポリイミドフィルムに金属箔を張り合わせることを特徴とするフレキシブルプリント基板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は耐熱性に優れ、かつ誘電

*（ここで式中R₁、R₂は各々下記の構造式で示される基である。：

【化2】

率の低いフレキシブル基板に回路パターンを形成した、フレキシブルプリント基板とその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、フレキシブルプリント基板はポリエステルやポリイミド等の絶縁フィルムに金属箔を張り合わせたものであった。特に基板の材料としてのポリイミドはハンダ付けに要する250℃以上の耐熱性を有することからその有用性が認められつつある。しかし今日では電子部品や電子機器の高速応答性も重要視されつつありこの要望に答えるために、その構成部品となるフレキシブルプリント基板は配線を走る信号の高速化に寄与できるものであることも求められている。ところがより多くの素子を搭載する大容量のプリント基板では、基板の面積化に伴い配線が長くなるために絶縁体の寄生容量に比例する配線遅延時間の増大はますます顕著なものとなる。

【0003】 また、従来プリント基板の材料として使用されていたポリイミドはその分子構造中に極性の高いイミド環を有するために吸水率が大きく基板中の金属配線が腐食し易いという欠点を有していた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 すなわちフレキシブル

プリント基板に用いる絶縁材料は、寄生容量を低減して信号の高速化を図るということ、ハンダ付に耐え得る耐熱性を有すること、および配線の信頼性を保障する低吸水性を有することという強い要望を同時に満足しなければならないという課題を有していた。

【0005】フレキシブルでハンダ耐熱性を有する絶縁材料としてはポリイミド樹脂が最も適当であるといえる。このポリイミドが信号の高速化に寄与するためには誘電率をできるだけ小さくして絶縁体としての寄生容量を低減することが必要である。また、ポリイミドの吸水率を低減するにはポリイミド分子に撥水性を発現させるフッ素基をできるだけ高濃度にそのポリイミド分子に導入することが効果的と考えられる。

【0006】本発明はこのような現状を鑑みてなされたものであり、その目的はフレキシブルプリント基板として十分な柔軟性、耐熱性、低誘電性および低吸水性を合*

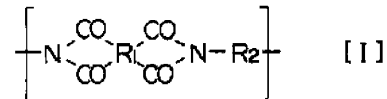
*わせ持つプリント基板を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】請求項1のフレキシブル基板は耐熱性、低誘電性、低吸水性に優れたフレキシブルプリント基板に関する発明であって、下記一般式【I】：

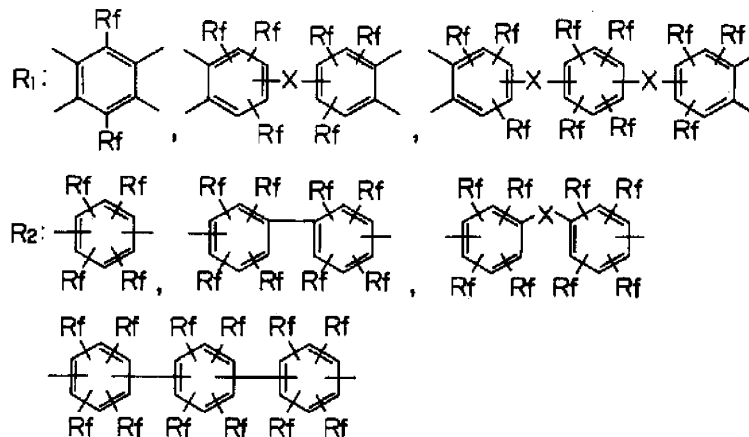
【0008】

【化6】

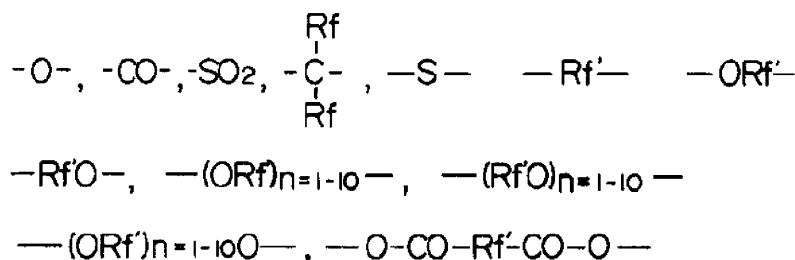


【0009】（ここで式中R₁、R₂は各々下記の構造式で示される基である。：

【化16】



ここで式中Rfはフッ素、又はパーフルオロアルキル基、Xは下記構造式で示される基である。：

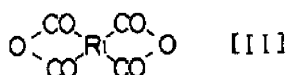


ここで式中Rfはフッ素、又はパーフルオロアルキル基、Rf'はパーフルオロアルキレン基を示す。）で表される繰り返し単位を有する全フッ素化ポリイミドを含むことを特徴とする。

【0010】また、請求項2のフレキシブルプリント基板の製造方法に関する発明は、下記一般式【II】：

【0011】

【化7】



【0012】（式中R₁は請求項1の一般式【I】と同義である。）で表されるテトラカルボン酸二無水物もしくはそのテトラカルボン酸、またはその誘導体と下記一般式【III】：

【0013】

【化8】



【0014】（式中R₂は請求項1の一般式【I】と同義である。）で表されるジアミンとを反応させ得られた全フッ素化ポリアミド酸を素材としてフィルムを作製し（キャスト法によって作製する）、これを絶縁体として

5

金属箔を張り合わせて電気回路を形成することを特徴とする。

【0015】本発明者らは、種々の既存のポリイミドについて、耐熱性、誘電率および吸水率等について鋭意検討した。その結果、耐熱性に優れたポリイミドの分子構造中の水素原子をフッ素原子で置き換えると耐熱性を大幅に損なうことなく樹脂の誘電率を低減できることが明らかになった。更にフッ素原子で置き換えるとフッ素原子の持つのは水性がポリイミドに付与されて、その結果ポリイミドフィルムの吸水率が著しく低減できることも

【0016】本発明に用いる全フッ素化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1価元素をフッ素原子、またはパーフルオロアルキル基とすることによって、フッ素含有率を高め、更にイミド結合を主鎖構造に導入してポリイミドとすることによって、保護膜の信頼性を保障する上での十分な耐熱性を持たせることができる。

【0017】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また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1価元素をフッ素、また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。まずテトラカルボン酸としては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', 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号に記載されている。

【0018】また本発明に用いることのできるジアミンの例としては、分子内のアミン基を除くアルキル基、フェニル環等の炭素に結合する1価元素をフッ素、また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

6

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。

【0019】なお、ポリイミドが可溶性である場合にはこれらのジアミンの代りに対応するジイソシアネートを用いることも可能である。

【0020】本発明に使用する全フッ素化ポリイミド前駆体である全フッ素化ポリイミド酸の製造方法は、通常のポリイミド酸の製造条件と同じであり、全フッ素化ポリイミド酸は一般的には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の反応で得られる。本発明においてはジアミンまたテトラカルボン酸二無水物ともに単一化合物として用いるばかりではなく、複数のジアミン、テトラカルボン酸二無水物を混合して用いる場合がある。その場合は、複数または単一のジアミンのモル数の合計と複数または単一のテトラカルボン酸二無水物のモル数の合計とが等しいかほぼ等しくするようにする。前述のポリイミド酸などの重合溶液において、その溶液の濃度は5~40重量%より好ましくは10~25重量%である。また前記ポリマー溶液の25℃における回転粘度は、25~500ポアズであることが好ましい。

【0021】本発明においては上述ポリイミド酸溶液を2種類以上の混合物として用いてもよい。さらには吸水率、耐熱性について許容される範囲で上記ポリイミド酸溶液をこれ以外のポリイミド酸溶液、ポリイミド溶液、その他ポリイミド以外の樹脂溶液と混合して用いることも可能である。

【0022】本発明の構成要素であるポリイミド絶縁フィルムの製造方法としては、通常のポリイミドフィルムの製造方法が使用できる。例えばポリイミド酸溶液を、アルミニウム基板上でスピコートし、窒素雰囲気下で70℃から200℃まで段階的(70℃で2時間、160℃で1時間、250℃で30分、350℃で1時間)に加熱しイミド化する。その後、このアルミニウム基板を10%塩酸に浸し、アルミニウムを溶解してポリイミドフィルムを得ることができる。またこのポリイミドフィルムはキャスト法によっても得ることができる。

【0023】次にこのポリイミドフィルムの片面あるいは両面に市販のポリイミド用接着改良剤やエポキシ系接着剤を塗布した後、配線の金属箔を圧着により張り合わせることでフレキシブルプリント基板を作製する。また、エポキシ樹脂等の使用によりフレキシブルプリント基板全体の耐熱性が問題となる場合にはポリイミドフィ

ルム作製時の熱処理を200℃以下の低温で止め、この状態で接着剤を使用することなく金属箔を直接圧着して張り合わせた後、350℃迄熱処理を行うことも可能である。

【0024】

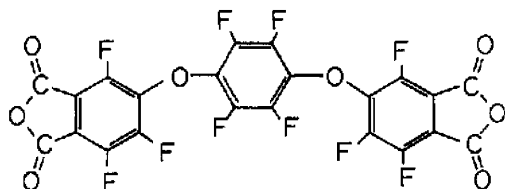
【実施例】以下、実施例により本発明について詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0025】下記各例中、イミド化の確認は赤外吸収スペクトルにおけるカルボニル基の対称および非対称伸縮振動による特性吸収から行った。ポリイミドフィルムの熱分解温度は窒素気流下10℃/分の速度で昇温したときの10wt%重量減少時の温度を示した。誘電率は厚さ20~30μmのポリイミドフィルムから直径10mmの資料片を切り出し、この資料の上下にアルミニウム電極を付けて、周波数1kHzの交流電流を流したときの抵抗値より算出した。また、吸水率は厚さ20~30μmのポリイミドフィルムを作製し、これを23℃の水に浸して飽和したときの増加重量より求めた。

【0026】(実施例1)三角フラスコに以下の構造式を持つ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

【0027】

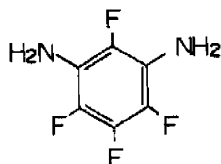
【化9】



【0028】11.644g(20.0mmol)と以下の構造式で示される2,4,5,6-テトラフルオロ-1,3-フェニレンジアミン

【0029】

【化10】



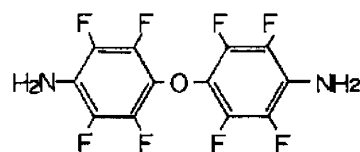
【0030】3.602g(20.0mmol)とN,N-ジメチルアセトアミド(以下、DMAcと略称する。)86gとを加えた。この溶液を窒素雰囲気中、室温で3日間攪拌し、ポリアミド酸のDMAc溶液を得た。このものをアルミ板上にスピンコーティングし、窒素雰囲気下で70℃で2時間、160℃で1時間、250℃で30分、350℃で1時間加熱し、イミド化を行った。この試料を10%塩酸水溶液に浸し、アルミ板を溶解してポリイミドフィルムを得た。このポリイミドフ

ィルムの赤外吸収スペクトルを測定したところイミド基に特有の吸収が、1790cm⁻¹に現れ、この吸収帯からイミド化が完全に進行したことが確認できた。このポリイミドフィルムの熱分解温度、誘電率、及び飽和吸水率を表1に示した。

【0031】(実施例2)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

【0032】

【化11】

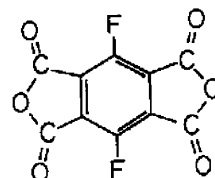


【0033】6.883g(20.0mmol)とDMAc105gとを加え、以下実施例1と同様の方法でポリイミドフィルムを得た。このポリイミドフィルムの熱分解温度、誘電率、及び飽和吸水率を表1に示した。

【0034】(実施例3)三角フラスコに以下の構造式を持つ1,4-ジフルオロピロメリット酸二無水物

【0035】

【化12】



【0036】5.082g(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)とDMAc49gとを加え、以下実施例1と同様の方法でポリイミドフィルムを得た。このポリイミドフィルムの熱分解温度、誘電率、及び飽和吸水率を表1に示した。

【0037】(実施例4)三角フラスコに1,4-ジフルオロピロメリット酸二無水物5.082g(20.0mmol)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6.883g(20.0mmol)とDMAc68gとを加え、以下実施例1と同様の方法でポリイミドフィルムを得た。このポリイミドフィルムの熱分解温度、誘電率、及び飽和吸水率を表1に示した。

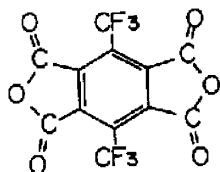
【0038】(実施例5)三角フラスコに1,4-ジフルオロピロメリット酸二無水物5.082g(20.0mmol)とビス(2,3,5,6-テトラフルオロ-4-アミノフェニル)スルフィド7.205g(20.0

mmol)とDMAc 70gとを加え、以下実施例1と同様の方法でポリイミドフィルムを得た。このポリイミドフィルムの熱分解温度、誘電率、及び飽和吸水率を表1に示した。

【0039】(実施例6) 三角フラスコに以下の構造式で示される1, 4-ジ(トリフルオロメチル)ピロメリット酸二無水物

【0040】

【化13】



【0041】7.082g (20.0mmol)とビス(2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-アミノフェニル)スルフィド7.205g (20.0mmol)とDMAc 57gとを加え、以下実施例1と同様の方法でポリイミドフィルムを得た。このポリイミドフィルムの熱分解温度、誘電率、及び飽和吸水率を表1に示した。

【0042】(実施例7) 実施例1で作製したポリイミドフィルムの片面にエポキシ系接着剤を塗布し、アルミニウムの金属箔を圧着した後、エポキシ系接着剤を硬化することで基板が全フッ素化ポリイミドからなり、配線がアルミニウムからなるフレキシブルプリント基板を作製した。このアルミニウム配線をテスターで試験した結果*

第1表

	熱分解温度(°C)	誘電率	飽和吸水率(%)
実施例 1	501	<3	<0.2
実施例 2	485	<3	<0.2
実施例 3	528	<3	<0.2
実施例 4	562	<3	<0.2
実施例 5	560	<3	<0.2
実施例 6	496	<3	<0.2
比較例 1	600	3.5	2.0

【0049】

【発明の効果】これらの結果から、本発明のフレキシブルプリント基板は従来のポリイミドを用いたフレキシブルプリント基板と比較して吸水率が小さく、柔軟性も充

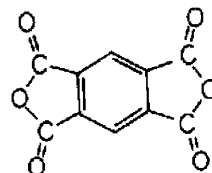
*果、十分な導通が得られた。

【0043】比較例1

三角フラスコに、以下の構造式を持つピロメリット酸二無水物

【0044】

【化14】

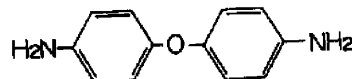


10

【0045】4.362g (20.0mmol)と以下の構造式で示される4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル

【0046】

【化15】



【0047】4.005g (20.0mmol)とDMAc 75gとを加え、以下実施例1と同様の方法でポリイミドフィルムを得た。このポリイミドフィルムの熱分解温度、誘電率、及び飽和吸水率を表1に示した。

【0048】

【表1】

分であり、耐熱製も兼ね備え、かつ絶縁体の誘電率が小さいために配線を走る信号の高速化に寄与できることが明かとなった。