

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2006-270029

(P2006-270029A)

(43) 公開日 平成18年10月5日(2006.10.5)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
H05K 1/03 (2006.01)	H05K 1/03 610N	4F100
B32B 15/088 (2006.01)	B32B 15/08 R	
B32B 15/08 (2006.01)	B32B 15/08 J	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2005-260252 (P2005-260252)	(71) 出願人	000006644 新日鐵化学株式会社 東京都千代田区外神田四丁目14番1号
(22) 出願日	平成17年9月8日(2005.9.8)	(74) 代理人	100082739 弁理士 成瀬 勝夫
(31) 優先権主張番号	特願2005-46492 (P2005-46492)	(74) 代理人	100087343 弁理士 中村 智廣
(32) 優先日	平成17年2月23日(2005.2.23)	(74) 代理人	100088203 弁理士 佐野 英一
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	力石 典子 千葉県木更津市築地1番地 新日鐵化学 株式会社電子材料研究所内
		(72) 発明者	王 宏遠 千葉県木更津市築地1番地 新日鐵化学 株式会社電子材料研究所内

最終頁に続く

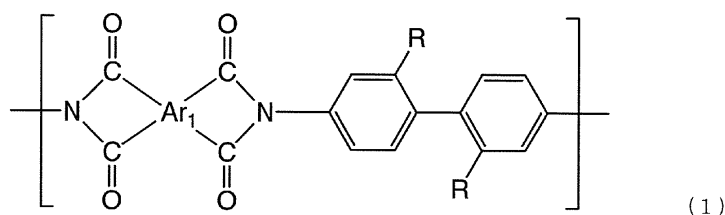
(54) 【発明の名称】 配線基板用積層体

(57) 【要約】

【課題】 優れた耐熱性、熱的寸法安定性、適当な弾性率を有し、接着層由来の諸問題を伴わずに湿度による反りを抑制し、かつ低吸湿性、低湿度膨張係数、低誘電性を実現した芳香族ポリイミド樹脂層を有する配線基板用積層体を提供する。

【解決手段】 ポリイミド樹脂層の片面又は両面に金属箔を有する積層体において、前記ポリイミド樹脂層の少なくとも一層が下記一般式(1)で表される構造単位を10モル%以上含有することを特徴とする配線基板用積層体。

【化1】



(式中Ar₁は芳香環を1個以上有する4価の有機基であり、Rは炭素数2~6の炭化水素基である。)

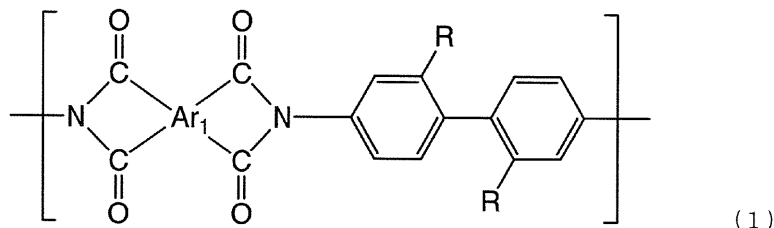
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリイミド樹脂層の片面又は両面に金属箔を有する積層体において、ポリイミド樹脂層の少なくとも一層が下記一般式(1)で表される構造単位を10モル%以上含有することを特徴とする配線基板用積層体。

【化 1】



10

(式中、Ar₁は芳香環を1個以上有する4価の有機基であり、Rは炭素数2～6の炭化水素基である。)

【請求項 2】

ポリイミド樹脂層が、線膨張係数が25ppm/℃以下、23℃における貯蔵弾性率が6GPa以下、かつ湿度膨張係数が5ppm/%RH以下である請求項1記載の配線基板用積層体。

【請求項 3】

ポリイミド樹脂層が、15GHzでの誘電率が3.2以下である請求項1記載の配線基板用積層体。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、フレキシブルプリント配線板やHDDサスペンション等に用いられる配線基板用積層体に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、電子機器の高性能化、高機能化及び小型化が急速に進んでおり、これに伴い電子機器に用いられる電子部品やそれらを実装する基板に対しても、より高密度で高性能なものへの要求が高まっている。フレキシブルプリント配線板(以下、FPCという)に関しては、細線加工、多層形成等が行われるようになり、FPCを構成する材料についても、薄型化及び寸法安定性が厳しく要求されるようになってきた。

30

【0003】

一般的にFPCの絶縁フィルムには、諸特性に優れるポリイミド樹脂からなるフィルムが広く用いられており、絶縁フィルムと金属間の絶縁接着層には、低温加工性に優れるエポキシ樹脂やアクリル樹脂が用いられている。しかし、これらの接着層は耐熱性や熱的寸法安定性の低下の原因となるという問題があった。

【0004】

このような問題を解決するため、最近では、接着層を形成しないで金属箔上に直接ポリイミド樹脂層を塗工形成する方法が採用されてきている。特許文献1には、ポリイミド樹脂層を熱膨張係数の異なる複数のポリイミドで多層化することにより、接着力及び熱的寸法安定性に優れたFPCを提供する方法が開示されている。しかしながら、それらのポリイミドは吸湿性が大きいため、半田浴に浸漬する際の膨れや、細線加工時の吸湿後の寸法変化による接続不良などの問題が誘起され、また一般に導体に用いられる金属は湿度膨張係数が0又は0に近いので、吸湿後の寸法変化は積層体の反り、カール、ねじれ等の不具合の原因ともなっていた。

40

【0005】

【特許文献 1】特開平 2 - 2 2 5 5 2 2 号公報

50

- 【特許文献2】特開2001-11177号公報
 【特許文献3】特開平08-217877号公報
 【特許文献4】特開平2000-63543号公報
 【特許文献5】特開平01-261421号公報
 【特許文献6】W001/28767公報
 【0006】

このような背景から近年、優れた低吸湿性・吸湿後寸法安定性を有するポリイミド樹脂への要求が高まっており、それに対する検討が種々行われている。例えば、特許文献1～2では、フッ素系樹脂を導入することにより、疎水性を向上し低吸湿性を発現するポリイミドが提案されているが、製造コストがかさんだり、金属材料との接着性が悪いという欠点がある。そのほかの低吸湿化の取り組みの場合についても、特許文献3～4などに示されるように、低吸湿性・低熱膨張係数などのポリイミドの持つ良好な特性を示したものの、高耐熱性を保持することはできなかった。

10

【0007】

なお、ポリイミドはテトラカルボン酸二無水物成分とジアミン成分とが交互に結合した構造を有するが、ジアミンとしてジアミノビフェニルやこれにメトキシが置換したジアミノビフェニル類を使用したポリイミドは特許文献2に例示されてはいるが、その具体例は示されておらず、これらがいかなる特性を有するか予測することはできない。

【0008】

また、特許文献5～6では高耐熱性・高弾性率・低吸湿性のポリイミド樹脂を与えるモノマーが提案されている。しかし、ここに記載されているポリイミド樹脂は剛直であるため、弾性率が高いものであった。近年、ポリイミドを絶縁層とするフレキシブルプリント配線板に使用される積層板は携帯電話などの折り曲げ用途へ多く使用されている。そして、そのような用途に適用する場合、剛直すぎない適当な弾性率が要求され、他の諸物性とのバランスをとることで、上記用途での積層板への信頼性が満足される。ポリイミド樹脂を配線板等の絶縁層として使用する場合、情報の高速転送化が要求される場合があり、その場合、ポリイミドの電気特性として低誘電率化、低誘電正接化が求められている。ポリイミドは極性の強いイミド基を含有するため、殆どは誘電率が3.5以上であり、より低い誘電率材料の開発が望まれていた。

20

【発明の開示】

30

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

そこで本発明は、上記従来の問題点を解決し、優れた耐熱性、熱的寸法安定性、適当な弾性率を有し、かつ低吸湿性、低湿度膨張係数、低誘電性を実現した芳香族ポリイミド層を有する配線基板用積層体を提供することを目的とする。

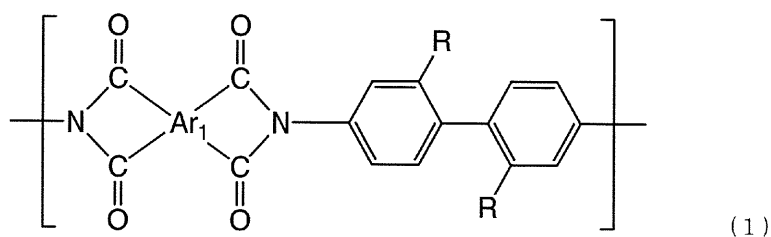
【課題を解決するための手段】

【0010】

すなわち、本発明は、ポリイミド樹脂層の片面又は両面に金属箔を有する積層体において、前記ポリイミド樹脂層の少なくとも一層が下記一般式(1)で表される構造単位を10モル%以上含有することを特徴とする配線基板用積層体である。

40

【化1】



(式中Ar₁は芳香環を1個以上有する4価の有機基であり、Rは炭素数2～6の炭化水素基であ

50

る。)

【0011】

以下に、本発明の配線基板用積層体について説明する。

【0012】

本発明の配線基板用積層体は、一層又は多層のポリイミド樹脂層の片面又は両面に、金属箔が積層されている構造を有する。金属箔としては、フレキシブルプリント配線板用途に使用するものには、厚みが10～50 μ mの銅箔が適しており、また、HDDサスペンション用基板として使用する場合には、厚みが10～70 μ mのステンレス箔が適している。上記ポリイミド樹脂層の少なくとも一層は、上記一般式(1)で表される構造単位を10モル%以上含有するものである。本明細書において、かかるポリイミド樹脂又はその前駆体のポリアミド酸を本ポリイミド樹脂又は本ポリアミド酸ともいい、これから形成される層を本ポリイミド樹脂層又は本ポリアミド酸層ともいう。

10

【0013】

一般式(1)で表される構造単位において、 Ar_1 は芳香環を1個以上有する4価の有機基であり、芳香族テトラカルボン酸又はその酸二無水物等から生じる芳香族テトラカルボン酸残基とすることができる。したがって、使用する芳香族テトラカルボン酸を説明することにより Ar_1 が理解される。通常、上記構造単位を有するポリイミド又はポリアミド酸を合成する場合、芳香族テトラカルボン酸二無水物が使用されることが多いので、好ましい Ar_1 を、芳香族テトラカルボン酸二無水物を用いて以下に説明する。

【0014】

上記芳香族テトラカルボン酸二無水物としては、特に限定されるものではなく公知のものを使用することができる。具体例を挙げると、ピロメリット酸二無水物、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2,2',3,3'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2,3,3',4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、ナフタレン-2,3,6,7-テトラカルボン酸二無水物、ナフタレン-1,2,5,6-テトラカルボン酸二無水物、ナフタレン-1,2,4,5-テトラカルボン酸二無水物、ナフタレン-1,4,5,8-テトラカルボン酸二無水物、ナフタレン-1,2,6,7-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、4,8-ジメチル-1,2,3,5,6,7-ヘキサヒドロナフタレン-2,3,6,7-テトラカルボン酸二無水物、2,6-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、2,7-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-テトラクロロナフタレン-1,4,5,8-テトラカルボン酸二無水物、1,4,5,8-テトラクロロナフタレン-2,3,6,7-テトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,2',3,3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,3,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3,3'',4,4''-p-テルフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,2'',3,3''-p-テルフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,3,3'',4''-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-ジカルボキシフェニル)-プロパン二無水物、2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)-プロパン二無水物、ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、ビス(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-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、1,1-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、ペリレン-2,3,8,9-テトラカルボン酸二無水物、ペリレン-3,4,9,10-テトラカルボン酸二無水物、ペリレン-4,5,10,11-テトラカルボン酸二無水物、ペリレン-5,6,11,12-テトラカルボン酸二無水物、フェナンスレン-1,2,7,8-テトラカルボン酸二無水物、フェナンスレン-1,2,6,7-テトラカルボン酸二無水物、フェナンスレン-1,2,9,10-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'-オキシジフタル酸二無水物などが挙げられる。また、これらは単独で又は2種以上混合して用いることができる。

20

30

40

【0015】

50

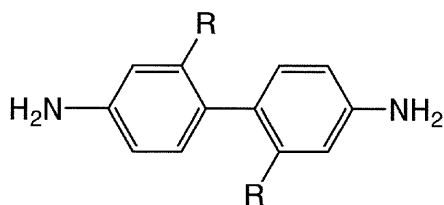
これらの中でも、ピロメリット酸二無水物(PMDA)、ナフタレン-2,3,6,7-テトラカルボン酸二無水物(NTCDA)及び3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(BPDA)から選ばれるものが好ましい。特に、低熱膨張係数を実現するためには、PMDA又はNTCDAを用いることが好ましい。これに適当な量のBPDAを混合して用いることにより、金属箔と同程度の熱膨張係数に調整することができ、実用的に要求される20ppm/以下に調整することが可能である。それにより積層体の反り、カールなどの発生を抑制することが可能である。これらの芳香族テトラカルボン酸二無水物は、他の芳香族テトラカルボン酸二無水物と併用することも可能であるが、全体の50モル%以上、好ましくは70モル%以上使用することが良い。すなわち、テトラカルボン酸二無水物の選定にあたっては、具体的には重合加熱して得られるポリイミドの熱膨張係数と熱分解温度、ガラス転移温度など使用目的で必要とされる特性を発現するように好適なものを選択することが好ましい。

10

【0016】

本発明で用いられるポリイミド樹脂の合成で必須の成分として使用されるジアミンは、下記一般式(2)で表される芳香族ジアミンである。

【化2】



(2)

20

【0017】

ここで、Rは一般式(1)のRと同様な意味を有し、炭素数2~6の炭化水素基であるが、好ましくは、エチル基、プロピル基又はフェニル基である。

【0018】

本発明で使用されるポリイミド樹脂は、有利には芳香族テトラカルボン酸二無水物と上記一般式(2)で表される芳香族ジアミンを10モル%以上含むジアミンとを反応させて得ることができる。

【0019】

本発明においては、上記一般式(2)で表される芳香族ジアミンと共に、それ以外の他のジアミンを90モル%以下の割合で使用することができ、そのことによって、共重合型のポリイミドとすることができる。

30

【0020】

一般式(1)で表される構造単位は、ポリイミド樹脂層の少なくとも一層に10~100モル%、好ましくは50~100モル%、より好ましくは70~100モル%、更に好ましくは90~100モル%含むことがよい。

【0021】

一般式(2)で表される芳香族ジアミン以外に、共重合に使われているジアミンとしては、特に限定されるものではないが、例を挙げると、4,6-ジメチル-m-フェニレンジアミン、2,5-ジメチル-p-フェニレンジアミン、2,4-ジアミノメシチレン、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'-メチレンジ-2,6-ジエチルアニリン、2,4-トルエンジアミン、*m*-フェニレンジアミン、*p*-フェニレンジアミン、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、4,4'-ジアミノジフェニルエタン、3,3'-ジアミノジフェニルエタン、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、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)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、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'-ジアミノジフェニルエーテル、3,3'-ジアミノジフェニルエーテル、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、ベンジジン

40

50

、3,3'-ジアミノピフェニル、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノピフェニル、3,3'-ジメトキシベンジジン、4,4'-ジアミノ-p-テルフェニル、3,3'-ジアミノ-p-テルフェニル、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-p-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(p-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、2,2'-ジメチル-4,4'-ジアミノピフェニルなどが挙げられる。

10

【0022】

これらの中でも、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル(DAPE)、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン(TPE-R)、p-フェニルジアミン(p-PDA)、2,2'-ジメチル-4,4'-ジアミノピフェニル(m-TB)などが好ましく用いられる。また、これらのジアミンを用いる場合、その使用割合は、好ましくは全ジアミンの0~50モル%、より好ましくは0~30モル%の範囲である。

【0023】

ポリイミド樹脂の前駆体となるポリアミド酸は、上記に示した芳香族ジアミン成分と芳香族テトラカルボン酸二無水物成分とを0.9~1.1モル比で使用し、有機溶媒中で重合する公知の方法によって製造することができる。すなわち、窒素気流下N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドンなどの有機溶媒に芳香族ジアミンを溶解させた後、芳香族テトラカルボン酸二無水物を加えて、室温で3~4時間程度反応させることにより得られる。この際、分子末端は芳香族モノアミン又はジカルボン酸無水物で封止しても良い。

20

【0024】

ナフタレン骨格を含有する芳香族テトラカルボン酸二無水物成分を用いる場合は、例えば、窒素気流下、m-クレゾールに芳香族ジアミン成分を溶解させた後、触媒と芳香族テトラカルボン酸二無水物成分を加えて、190℃で10時間加熱し、その後、室温に戻してから更に8時間反応させることにより得られる。

【0025】

上記反応により得られたポリアミド酸溶液を、支持体となる金属箔上あるいは金属箔上に形成された接着層上に、アプリケーションを用いて塗布し、熱イミド化法又は化学イミド化法によりイミド化を行い、本発明の配線基板用積層体が得られる。熱イミド化は、150℃以下の温度で2~60分予備乾燥した後、通常130~360℃程度の温度で2~30分程度熱処理することにより行われる。化学イミド化は、本ポリアミド酸に脱水剤と触媒を加えることにより行われる。このとき、用いられる金属箔としては銅箔又はSUS箔が好ましく、その好ましい厚み範囲も50μm以下、有利には5~40μmである。銅箔厚みは、薄い方がファインパターンの形成に適し、そのような観点からは8~15μmの範囲が好ましい。

30

【0026】

ポリイミド樹脂層は単層であっても多層であってもよい。多層のポリイミド樹脂層の場合は、ポリアミド酸溶液を塗布して乾燥する操作を繰り返した後、熱処理して溶剤除去し、これを更に高温で熱処理してイミド化することにより、多層構造のポリイミド系樹脂層を形成できる。この時、形成されるポリイミド樹脂層の総厚みは、3~75μmの範囲が好ましい。多層である場合は、その少なくとも1層が一般式(1)で表される構造単位を10モル%以上含有する本ポリイミド樹脂の層である必要があり、その厚みはポリイミド樹脂層全体の30%以上、好ましくは50%以上、より好ましくは70%以上とすることがよい。他のポリイミド樹脂層を有する場合、そのポリイミド樹脂層は金属箔と接する層(接着層)であることがよい。

40

【0027】

また、両面に金属箔を有する配線基板用積層体を製造する場合は、上記方法により得られた片面配線基板用積層体のポリイミド樹脂層上に、直接あるいは接着層を形成した後、

50

金属箔を加熱圧着することにより得られる。この加熱圧着時の熱プレス温度については、特に限定されるものではないが、使用されるポリイミド樹脂のガラス転移温度以上であることが望ましい。また、熱プレス圧力については、使用するプレス機器の種類にもよるが、 $1\sim 500\text{kg}/\text{cm}^2$ の範囲であることが望ましい。更に、このとき用いられる好ましい金属箔は、上記した金属箔と同様のものを用いることができ、その好ましい厚みも $50\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $5\sim 40\mu\text{m}$ の範囲である。

【0028】

本発明の配線基板用積層体を構成するポリイミド樹脂層は、一般式(2)で表される芳香族ジアミンと、これと併せて使用される他の芳香族ジアミンと芳香族テトラカルボン酸又はその酸二無水物との種々の組み合わせにより特性を制御することができる。その中でも好ましいポリイミド樹脂層は、線膨張係数が $25\text{ppm}/$ 以下、23における貯蔵弾性率が 6GPa 以下、かつ湿度膨張係数が $5\text{ppm}/\%RH$ 以下のものであり、耐熱性の観点からは、ガラス転移温度では 350 以上、また、熱重量分析における 5% 重量減少温度である熱分解温度($Td5\%$)が 450 以上にあるものである。また、本発明の配線基板用積層体を構成する好ましいポリイミド樹脂層は、 15GHz での誘電率が 3.2 以下、より好ましくは 3.1 以下のものである。なお、ポリイミド樹脂層が複数層からなる場合は、上記数値は全体としての数値である。

10

【発明の効果】

【0029】

本発明の配線基板用積層体は、本ポリイミド樹脂層を有することからその絶縁層となるポリイミド樹脂層が耐熱性に優れ、低吸湿、低誘電、かつ寸法安定性にも優れており、接着層由来の諸問題を伴わずに湿度による反りを抑制する効果をも有する。また、絶縁層のポリイミド樹脂層が、TD方向とMD方向での湿度膨張係数の差が小さいことから、面内に異方性がないという特徴を有し、電子材料分野の部品に広く適用することができる。特にFP CやHDDサスペンション用基板等の用途に有用である。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0030】

以下、実施例に基づいて本発明の内容を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例の範囲に限定されるものではない。

【0031】

実施例等に用いた略号を下記に示す。

- ・PMDA：ピロメリット酸二無水物
- ・BPDA：3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物
- ・m-EB：2,2'-ジエチル-4,4'-ジアミノビフェニル
- ・m-TB：2,2'-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニル
- ・m-NPB：2,2'-ジ-n-プロピル-4,4'-ジアミノビフェニル
- ・m-PHB：2,2'-ジフェニル-4,4'-ジアミノビフェニル
- ・DAPE：4,4'-ジアミノジフェニルエーテル
- ・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-アミノフェノキシフェニル)プロパン
- ・DMF：N,N-ジメチルホルムアミド
- ・DMAc：N,N-ジメチルアセトアミド

30

40

【0032】

また、実施例中の各種物性の測定方法と条件を以下に示す。

[ガラス転移温度(T_g)、貯蔵弾性率(E')]

各実施例で得たポリイミドフィルム($10\text{mm}\times 22.6\text{mm}$)を動的熱機械分析装置(DMA)にて 20 から 500 まで 5 /分で昇温させたときの動的粘弾性を測定し、ガラス転移温度(\tan 極大値)及び 23 での貯蔵弾性率(E')を求めた。

【0033】

[線膨張係数(CTE)の測定]

50

3mm × 15mmのサイズのポリイミドフィルムを、熱機械分析 (TMA) 装置にて5.0gの荷重を加えながら一定の昇温速度で30 から260 の温度範囲で引張り試験を行った。温度に対するポリイミドフィルムの伸び量から線膨張係数を測定した。

【0034】

[熱分解温度 (Td5%) の測定]

窒素雰囲気下で10~20mgの重さのポリイミドフィルムを、熱重量分析 (TG) 装置にて一定の速度で30 から550 まで昇温させたときの重量変化を測定し、5%重量減少温度 (Td5%) を求めた。

【0035】

[吸湿率の測定]

4cm × 20cmのポリイミドフィルム (各3枚) を、120 で2時間乾燥した後、23 /50%RHの恒温恒湿機に24時間以上静置し、その前後の重量変化から次式により求めた。

$$\text{吸湿率 (\%)} = [(\text{吸湿後重量} - \text{乾燥後重量}) / \text{乾燥後重量}] \times 100$$

【0036】

[吸湿膨張係数 (CHE) の測定]

35cm × 35cmのポリイミド / 銅箔積層体の銅箔上にエッチングレジスト層を設け、これを一辺が30cmの正方形の四辺に10cm間隔で直径1mmの点が12箇所配置するパターンに形成した。エッチングレジスト開孔部の銅箔露出部分をエッチングし、12箇所の銅箔残存点を有するCHE測定用ポリイミドフィルムを得た。このフィルムを120 で2時間乾燥した後、23 /50%RHの恒温恒湿機で24時間以上静置し、二次元測長機により湿度による銅箔点間の寸法変化を測定して、湿度膨張係数を求めた。

【0037】

[誘電率の測定]

5cm × 5cmのフィルムサンプルを用意して、23 、50%RHの恒温恒湿室中、マイクロ波方式分子配向計MOA-6015を用い、周波数15GHzで誘電率を測定した。

【0038】

[接着強度の測定]

接着力は、テンションテスターを用い、幅10mmの銅張品の樹脂側を両面テープによりアルミ板に固定し、銅を180°方向に50mm/minの速度で剥離して求めた。

【実施例】

【0039】

合成例1~18

実施例及び比較例で使用するポリアミド酸A~Rを合成した。

窒素気流下で、表1、2に示したジアミンの溶液にテトラカルボン酸二無水物を加えた。必要により粘度調整のため、DMAcを追加した。その後、溶液を室温で4時間攪拌を続けて重合反応を行い、ポリイミド前駆体となる18種類のポリアミド酸A~Rの黄~茶褐色の粘稠な溶液を得た。それぞれのポリアミド酸溶液の重量平均分子量 (Mw) は50,000以上であり、高重合度のポリアミド酸が生成されていることが確認された。ポリアミド酸の固形分と溶液粘度を表1、2に示した。ここで、固形分はポリアミド酸と溶剤の合計量に対するポリアミド酸の重量比率である。溶液粘度はE型粘度計を用い測定した。

【0040】

10

20

30

40

【表 1】

合成例	配合量 (g)								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
m-EB	9.25	7.93	9.01	8.17	4.61	8.01	7.51	—	—
m-TB	—	—	—	—	3.26	—	—	—	—
m-NPB	—	—	—	—	—	—	—	9.75	8.40
TPE-R	—	—	—	1.10	1.12	1.08	—	—	—
m-PHB	—	—	—	—	—	—	—	—	—
BAPP	—	—	—	—	—	—	—	—	—
DAPE	—	—	—	—	—	—	1.56	—	—
PMDA	8.40	—	6.54	7.42	7.53	6.46	8.52	7.88	—
BPDA	—	9.71	2.21	1.11	1.13	2.18	—	—	9.15
ポリアリジン酸	A	B	C	D	E	F	G	H	I
固形分(wt%)	6.8	7.9	8.8	8.0	12.6	6.5	7.8	7.4	10.0
溶液粘度(cP)	31740	31230	25090	32260	9830	40190	10590	17100	15460
分子量(Mw)	4.03E+05	4.87E+05	2.78E+05	3.65E+05	1.38E+05	7.19E+05	2.13E+05	1.65E+05	2.01E+05

10

20

30

40

【表 2】

合成例	1 0	1 1	1 2	1 3	1 4	1 5	1 6	1 7	1 8
m-EB	—	—	—	—	—	—	—	—	—
m-TB	—	—	—	8.60	8.31	—	—	1.25	1.00
m-NPB	9.48	8.77	—	—	—	—	—	—	—
TPE-R	—	2.38	—	—	—	—	0.96	1.15	2.07
m-PHB	—	—	—	—	—	10.00	10.00	10.00	12.00
BAPP	—	—	10.00	—	—	—	—	—	—
DAPE	—	—	—	—	—	—	—	—	—
PMDA	6.13	8.90	5.00	8.83	6.83	6.36	5.65	8.48	10.18
BPDA	2.07	—	0.36	—	2.30	—	1.91	—	—
ポリアミド酸	J	K	L	M	N	O	P	Q	R
固形分(wt%)	10.0	7.7	12.0	11.0	15.1	15.0	15.0	15.0	15.0
溶液粘度(cP)	31030	8580	3500	22370	32770	16384	5878	9728	7537
分子量(Mw)	1.80E+05	3.25E+05	3.25E+05	—	—	7.64E+04	7.73E+04	8.39E+04	8.91E+04

10

20

30

40

【 0 0 4 2 】

実施例 1 ~ 1 1 及び 1 5 ~ 1 8

合成例 1 ~ 1 1、1 5 ~ 1 8 で得たポリアミド酸 A ~ K、O ~ R の溶液を、それぞれ 18 μ m の厚さの銅箔上にアプリケータを用いて乾燥後の膜厚が約 20 μ m となるように塗布し、50

50

~ 130 で2~60分間乾燥した後、更に130、160、200、230、280、320、360で各2~30分段階的な熱処理を行い、銅箔上にポリイミド層を形成して、15種の積層体を得た。合成例1で得たポリアミド酸Aから得た積層体を実施例1の積層体Aとし、以下同様とする。

【0043】

比較例1~2

合成例13で得たポリアミド酸Mの溶液を使用した他は、上記と同様にして積層体を得た。この積層体を比較例1の積層体Mとする。合成例14で得たポリアミド酸Nの溶液を使用した他は、上記と同様にして積層体を得た。この積層体を比較例2の積層体Nとする。

【0044】

実施例1~11、15~18及び比較例1~2の積層体について、塩化第二鉄水溶液を用いて銅箔をエッチング除去して17種類のポリイミドフィルムA~K、O~R及びM~Nを作成し、ガラス転移温度(Tg)、貯蔵弾性率(E')、熱膨張係数(CTE)、5%重量減少温度(Td5%)、吸湿率及び湿度膨張係数(CHE)、誘電率を測定した。積層体Aから得られたポリイミドフィルムをポリイミドフィルムAとし、以下同様とする。

測定結果を、表3、4に示す。

【0045】

【表 3】

評価項目	実施例								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
ポリイミドフィルム	A	B	C	D	E	F	G	H	I
Tg (°C)	369	327	358	357	369	342	376	356	359
E' (GPa)	7.7	3.4	7.6	6.3	7.4	7.6	7.0	5.2	4.0
CTE (ppm/°C)	-10	52.3	-0.4	2.5	4.9	2.3	2.9	11.3	56.1
Td5% (°C)	471	481	473	466	465	469	470	466	465
吸湿率 (wt%)	0.98	0.95	0.96	0.94	1.0	0.67	1.2	1.2	1.2
CHE(ppm/%RH)	5.4	2.4	4.4	3.7	5.1	5.0	5.0	5.0	3.1
誘電率	3.013	3.134	3.089	3.193	3.058	3.189	3.278	3.027	3.328

10

20

30

40

【表 4】

評価項目	実施例								比較例	
	10	11	15	16	17	18	1	2		
ポリイミドフィルム	J	K	O	P	Q	R	M	N		
Tg (°C)	369	353	393	379	377	385	411	381		
E' (GPa)	5.7	3.5	8.4	4.6	6.1	7.2	9.4	9.1		
CTE (ppm/°C)	17.6	26.6	24.7	25.7	11.2	15.7	-6.3	-4.7		
Td5% (°C)	463	469	>530	>530	>530	>530	520	515		
吸湿率 (wt%)	1.2	0.73	1.1	0.9	1.0	0.9	1.5	1.2		
CHE(ppm/%RH)	1.6	-1.4	1.1	1.4	3.1	2.7	7.8	5.5		
誘電率	3.242	2.789	2.934	2.820	2.954	2.975	3.212	3.595		

10

20

30

40

50

18 μm 厚み銅箔を使用し、この銅箔上に合成例12で調製したポリアミド酸Lの溶液を25 μm の厚みで均一に塗布したのち、130 $^{\circ}\text{C}$ で加熱乾燥し溶剤を除去した。次に、その上に積層するように合成例6で調製したポリアミド酸Fの溶液を195 μm の厚みで均一に塗布し、70 $^{\circ}\text{C}$ ～130 $^{\circ}\text{C}$ で加熱乾燥し溶剤を除去した。更に、ポリアミド酸F層上に合成例12で調製したポリアミド酸Lの溶液を37 μm の厚みで均一に塗布し、140 $^{\circ}\text{C}$ で加熱乾燥し溶剤を除去した。この後、室温から360 $^{\circ}\text{C}$ まで約5hrかけて熱処理しイミド化させ、3層のポリイミド系樹脂層からなる合計厚み約25 μm の絶縁樹脂層が銅箔上に形成された積層体M1を得た。銅箔上に塗布したポリアミド酸の乾燥後厚みは、L/F/Lの順に、約2.5 μm /約19 μm /約3.5 μm である。

【0048】

実施例13～14及び19～20

実施例12と同様にして、3層のポリイミド系樹脂層からなる層合計厚み約25 μm の絶縁樹脂層が銅箔上に形成された積層体M2～M5を得た。銅箔上に塗布したポリアミド酸種類と乾燥後厚みは、順に、積層体M2はL約2.5 μm /C約19 μm /L約3.5 μm であり、積層体M3はL約2.5 μm /H約19 μm /L約3.5 μm であり、積層体M4はL約2.5 μm /Q約21 μm /L約1.5 μm であり、積層体M5はL約2.5 μm /C約21 μm /L約1.5 μm である。

【0049】

実施例12～14、19～20の積層体について、23 $^{\circ}\text{C}$ 、50%rhの恒温恒湿室に24hr以上静置後、目視により反りを判断したが、いずれも反りは見られなかった。また、接着性強度を測定した。更に、塩化第二鉄水溶液を用いて銅箔をエッチング除去してポリイミドフィルムを作成し、3層のポリイミド層での熱膨張係数(CTE)を測定した。

測定結果を、表5に示す。

【0050】

【表5】

		ポリイミド 積層数	構成	接着性 (kN/m)	CTE (ppm/ $^{\circ}\text{C}$)	反り
実施例12	M1	3層	L/F/L	1.4	21	○
実施例13	M2	3層	L/C/L	1.5	20	○
実施例14	M3	3層	L/H/L	1.4	22	○
実施例19	M4	3層	L/Q/L	1.5	19	○
実施例20	M5	3層	L/R/L	1.5	22	○

【0051】

合成例1～11、15～18のポリイミド前駆体溶液から生じる実施例1～11、15～18のポリイミドフィルムは、フレキシブルプリント積層板などの絶縁樹脂用途で必要とされる耐熱性、すなわち、5%重量減少温度(Td5%)で450 $^{\circ}\text{C}$ 以上を保持しながら、本発明の目的とする弾性率を下げ、また誘電率をも低くすることができた。また、合成例13、14のポリアミド酸から生じる比較例1～2のポリイミドフィルムは、吸湿率や湿度膨張係数が低いものであるが、これらとそれぞれ対比される実施例1、3、8、10、15では、その特性を維持あるいは更に低くすることが確認できた。また、実施例12～14、19～20の積層体は耐熱性、接着性、熱膨張係数、反りなどの物性が優れていることが確認できた。

10

20

30

40

フロントページの続き

(72)発明者 大澤 直子

千葉県木更津市築地1番地 新日鐵化学株式会社電子材料研究所内

(72)発明者 川里 浩信

千葉県木更津市築地1番地 新日鐵化学株式会社電子材料研究所内

Fターム(参考) 4F100 AB01B AB01C AB17 AB33B AB33C AK49A BA02 BA03 BA06 BA10B
BA10C EJ15 GB43 JA02 JA02A JA05 JB10 JB10A JD15 JG05
JG05A JK07 JK07A YY00A