

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 7 月 10 日(10.07.2014)

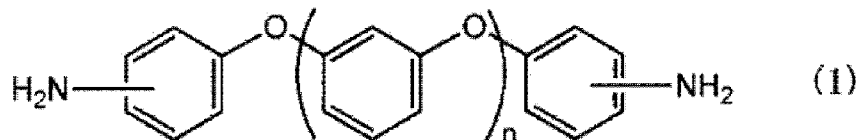


(10) 国際公開番号
WO 2014/106930 A1

- (51) 国際特許分類:
H05K 1/03 (2006.01) B32B 15/088 (2006.01)
B32B 15/08 (2006.01) C08G 73/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/084122
- (22) 国際出願日: 2013 年 12 月 19 日(19.12.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-000326 2013 年 1 月 7 日(07.01.2013) JP
特願 2013-127443 2013 年 6 月 18 日(18.06.2013) JP
- (71) 出願人: 日本化薬株式会社(NIPPON KAYAKU KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1028172 東京都千代田区富士見一丁目 1 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 赤塚 泰昌(AKATSUKA, Yasumasa); 〒1158588 東京都北区志茂 3-3-1-12 日本化薬株式会社 機能化学品研究所内 Tokyo (JP). 茂木 繁(MOTEKI, Shigeru); 〒1158588 東京都北区志茂 3-3-1-12 日本化薬株式会社 機能化学品研究所内 Tokyo (JP). 内田 誠(UCHIDA, Makoto); 〒1028172 東京都千代田区富士見一丁目 1 番 2 号 日本化薬株式会社内 Tokyo (JP). 高本 大平(KOUMOTO, Taihei); 〒1158588 東京都北区志茂 3-3-1-12 日本化薬株式会社 機能化学品研究所内 Tokyo (JP). 辻 誠(TSUJI Makoto); 〒1158588 東京都北区志茂 3-3-1-12 日本化薬株式会社 機能化学品研究所内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 正林 真之(SHOBAYASHI, Masayuki); 〒1000005 東京都千代田区丸の内 1-7-1 2 サピアタワー Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: HIGH-FREQUENCY CIRCUIT SUBSTRATE

(54) 発明の名称: 高周波回路用基板



(57) Abstract: Provided is a high-frequency circuit substrate with which electric signal transmission loss under high frequency is reduced, adhesiveness between a copper foil and a resin layer is increased, solder reflow resistance is excellent, and the dielectric constant and dielectric dissipation factor are low. This high-frequency circuit substrate of the present invention is obtained by laminating, in this order, (A) a copper foil, (B) a polyimide layer, (C) a fluorine resin layer, (D) a polyimide layer, and (E) a copper foil. The polyimide resin that forms the polyimide layer is obtained by imidation of polyamic acid obtained by reacting (a) a diamine represented by formula (1) (where n is 0 or 1), (b) an aromatic diamine such as 4,4'-diaminodiphenylpropane, and (c) an aromatic tetrabasic acid dianhydride.

(57) 要約: 高周波用途における電気信号の伝送損失を低減するとともに、銅箔と樹脂層との密着性が高く、耐半田リフロー性にも優れ、誘電率、誘電正接の低い高周波回路用基板を提供する。本発明の高周波回路用基板は、(A) 銅箔/(B) ポリイミド層/(C) フッ素樹脂層/(D) ポリイミド層/(E) 銅箔がこの順に積層されたものである。上記ポリイミド層を構成するポリイミド樹脂は、(a) 下記式(1)で表されるジアミン(式中、nは0又は1を表す。)、(b) 4,4'-ジアミノジフェニルプロパン等の芳香族ジアミン、及び(c) 芳香族四塩基酸二無水物を反応させて得られたポリアミック酸をイミド化して得られたものである。



WO 2014/106930 A1

明 細 書

発明の名称：高周波回路用基板

技術分野

[0001] 本発明は、高周波伝送特性に優れ、かつ樹脂層との密着性が十分で、耐半田リフロー性にも優れる高周波回路用基板に関する。

背景技術

[0002] 一般的にフレキシブル基板には、耐熱性及び機械強度の観点から、銅箔上にポリイミドの絶縁層を形成した積層体が広く用いられている。

また近年、高速伝送の普及に伴い、高速伝送時の伝送損失の小さい材料が求められている。一般にポリイミドは金属との接着力が高くないため、接着性を向上させるためには金属の表面を粗化させる必要がある。しかし、1 GHz以上の高周波になると信号は金属の表面を伝わりやすくなることが知られており（表皮効果）、伝送線路となる金属箔表面の凹凸が大きい場合、電気信号は導体の内部ではなく凹凸部の表面を迂回して伝わるため、伝送損失が大きくなるという問題が生じる。

特許文献1の実施例には、銅箔の表面粗度が0.6～0.7 μm であるフレキシブル銅張積層板が例示されている。しかし、例えば15 GHzの高周波回路においては、電気信号は金属表面から0.5 μm の深さを伝わるといわれており、さらに周波数が高くなるにつれて、その深度は浅くなる。このため、特許文献1のような0.6～0.7 μm という表面粗度では、高周波信号の伝送損失を低減するには大きすぎる。

[0003] また、伝送損失は誘電体の誘電特性によっても影響される。ポリイミドは誘電正接が比較的低い樹脂であるが、誘電率は3～4とエポキシ樹脂と同レベルであり、決して低くはない。またポリイミドは吸湿性が高いが、樹脂が吸湿した場合、誘電正接は高くなる傾向があるため、伝送損失を改善するためには、誘電体の吸湿性も下げる必要がある。

特許文献2には、表面粗度の低い銅箔に特定の分子構造のポリアミク酸

を塗布し、該ポリアミック酸をイミド化することにより得られる銅張積層板が記載されているが、銅箔とポリイミド層とからなる単層基板に限られている。近年の電子回路の集積化に伴い、回路基板は裏表に回路を形成し、ビアホールにより両面を導通させる技術が一般化しており、単層基板では実用上不十分である。単層基板を両面化するためには、接着剤を用いて単層基板の樹脂面を張り合わせる必要があるが、半田リフローに耐えうるエポキシ樹脂系の接着剤層は一般的に誘電正接が高いため、高周波用途には適さない。

特許文献3、4には、電子回路用基板の誘電特性及び寸法安定性を向上させるための層構成として、フッ素樹脂層／ポリイミド樹脂層／フッ素樹脂層がこの順に積層されたもの、あるいはポリイミド樹脂層／フッ素樹脂層／無機基板がこの順に積層されたものが記載されているが、銅箔の粗度に関する記載はない。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2009-246201号公報

特許文献2：特許第4412708号公報

特許文献3：特開2011-11456号公報

特許文献4：特開2011-11457号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明は、上記の点に鑑みてなされたものであり、高周波回路における電気信号の伝送損失を低減することができると同時に、銅箔と樹脂層との密着性が高く、誘電率、誘電正接、及び吸湿性の低い高周波回路用基板を提供することを目的とするものである。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは、特定の分子構造のポリアミック酸を含有する溶液を表面粗度が低い銅箔上に塗布し、高温化にて溶剤を乾燥させイミド化反応を起こさ

せることにより単層基板を得た後、この単層基板の樹脂面同士をフッ素樹脂フィルムを介して熱圧着することにより、表面粗度が低い銅箔に対しても接着性が高く、誘電率、誘電正接、及び吸湿性の低い高周波回路用基板が得られることを見出し、本発明を完成させた。

[0007] すなわち、本発明は、以下の（１）～（３）に関する。

（１）

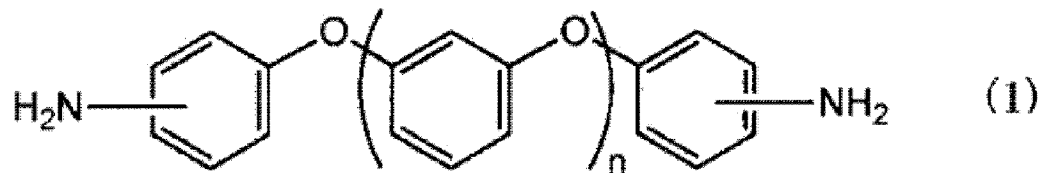
（Ａ）銅箔／（Ｂ）ポリイミド層／（Ｃ）フッ素樹脂層／（Ｄ）ポリイミド層／（Ｅ）銅箔がこの順に積層されている高周波回路用基板であって、

上記ポリイミド層を構成するポリイミド樹脂が、下記（ａ）～（ｃ）成分

：

（ａ）下記式（１）で表されるジアミン、

[化1]



（式中、nは0又は1を表す。）

（ｂ）４，４′－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′－〔１，３－フェニレンビス（１－メチリデン）〕ビスアニリン、４，４′－〔１，４－フェニレンビス（１－メチリデン）〕ビスアニリン、ｐ－フェニレンジアミン、ｍ－フェニレンジアミン、クロル－ｐ－フェニレンジアミン、４，４′－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、２，４′－ジアミノジフェニルメタン、４，４′－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、３，４′－ジアミノジフェニルスルホン、１，５－ジアミノナフタレン、３，３′－ジメチルベンジジン、３，３′，５，５′－テトラメチルベンジジン、３，３′－ジクロロベンジジン、２，２′－ジクロロベンジジン、３，３′，５，５′－

テトラクロロベンジジン、2, 4-ビス (β -アミノ-*t*-ブチル) トルエン、及びビス (*p*- β -アミノ-*t*-ブチルフェニル) エーテルからなる群より選ばれる1種以上の芳香族ジアミン、及び

(c) 芳香族四塩基酸二無水物

を反応させて得られたポリアミック酸をイミド化して得られたものである高周波回路用基板。

(2)

上記銅箔の表面粗度 S_a が $0.5 \mu m$ 以下である上記 (1) 記載の高周波回路用基板。

(3)

上記フッ素樹脂層を構成するフッ素樹脂がテトラフルオロエチレン・パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体 (PFA) である上記 (1) 又は (2) 記載の高周波回路用基板。

発明の効果

[0008] 本発明の高周波回路用基板は、高周波帯においても伝送損失が極めて少なく、さらに銅箔と樹脂層との接着性が高く、誘電特性及び耐吸湿性にも優れる。

発明を実施するための形態

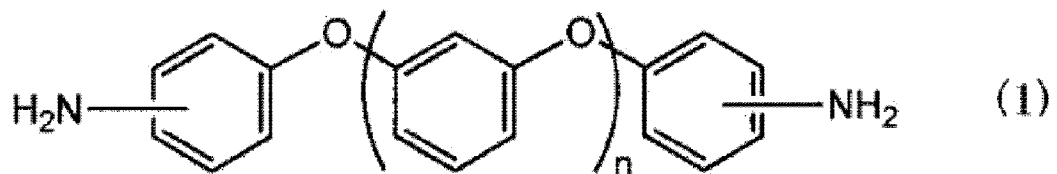
[0009] 本発明において用いられる銅箔としては、表面粗度 S_a が $0.5 \mu m$ 以下の範囲内にあることが好ましく、 $0.2 \mu m$ 以下の範囲内にあることがより好ましい。表面粗度 S_a が $0.5 \mu m$ を超えると伝送損失が大きくなり、実用性能を満足しないことがある。銅箔の種類には電解箔と圧延箔とがあるが、どちらでも構わない。銅箔の厚さとしては、通常 $5 \sim 50 \mu m$ であり、好ましくは $8 \sim 40 \mu m$ である。表面粗度は、従来、線状二次元における凹凸の算術平均である R_a が一般的に用いられてきたが、現実の表面が三次元的広がりを持っているため正確な値とは言い難い。これに対し、 S_a は三次元空間における凹凸の算術平均であり精度が高い。

[0010] 銅箔表面は、無処理の銅箔表面であってもよく、また、該表面が金属メッ

キ処理、例えばニッケル、鉄、亜鉛、金、銀、アルミニウム、クロム、チタン、パラジウム、及び錫からなる群より選ばれる１種以上の金属でメッキ処理されていてもよい。また、無処理の銅箔表面又は金属メッキ処理された銅箔表面がシランカップリング剤等の薬剤で表面処理されたものであってもよい。好ましい金属メッキ処理としては、ニッケル、鉄、亜鉛、金、及びアルミニウムより選ばれる１種以上の金属による金属メッキ処理であり、より好ましくはニッケル又はアルミニウムによる金属メッキ処理である。また、場合により、ニッケル、鉄、亜鉛、金、及び錫からなる群より選ばれる１種以上の金属による金属メッキ処理が好ましい。

[0011] 本発明において用いられるポリアミック酸は、下記式（１）で表されるジアミンと、特定の芳香族ジアミンと、芳香族四塩基酸二無水物とを反応させて得られる。

[0012] [化2]



（式中、 n は0又は1を表す。）

[0013] 上記式（１）で表されるジアミンとしては、４，４′－ジアミノジフェニルエーテル、２，４′－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等のジアミノジフェニルエーテル類；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）ベンゼン等のビスアミノフェノキシベンゼン類；等が挙げられる。

[0014] 上記式（１）で表されるジアミン以外の上記特定の芳香族ジアミンとしては、４，４′－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等のジアミノジフェニルプロパン類；４，４′－[１，３－フェ

ニレンビス（１－メチリデン）]ビスアニリン、４，４′－[１，４－フェニレンビス（１－メチリデン）]ビスアニリン等のビスアニリン類；*p*－フェニレンジアミン、*m*－フェニレンジアミン、クロル－*p*－フェニレンジアミン等のフェニレンジアミン類；４，４′－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、２，４′－ジアミノジフェニルメタン等のジアミノジフェニルメタン類；４，４′－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等のジアミノジフェニルスルフィド類；４，４′－ジアミノジフェニルスルフォン、３，４′－ジアミノジフェニルスルフォン等のジアミノジフェニルスルフォン類；１，５－ジアミノナフタレン等のジアミノナフタレン類；３，３′－ジメチルベンジジン、３，３′，５，５′－テトラメチルベンジジン、３，３′－ジクロロベンジジン、２，２′－ジクロロベンジジン、３，３′，５，５′－テトラクロロベンジジン等のベンジジン類；２，４－ビス（ β －アミノ－*t*－ブチル）トルエン、ビス（*p*－ β －アミノ－*t*－ブチルフェニル）エーテル；等を挙げることができる。これらの特定の芳香族ジアミンは単独で使用してもよく、２種以上を併用してもよい。

なお、上記特定の芳香族ジアミンは、ジアミン成分中で５０モル％以上を占めることが好ましい。

[0015] 芳香族四塩基酸二無水物としては、芳香族環に４つのカルボキシ基が結合した構造の化合物の二無水物であれば特に制限はないが、例えば、ピロメリット酸二無水化物；２，３，６，７－ナフタレンテトラカルボン酸二無水化物、１，２，５，６－ナフタレンテトラカルボン酸二無水化物等のナフタレンテトラカルボン酸二無水化物；３，３′，４，４′－ビフェニルテトラカルボン酸二無水化物、２，２′，３，３′－ビフェニルテトラカルボン酸二無水化物等のビフェニルテトラカルボン酸二無水化物；２，３，４，５－チオフェンテトラカルボン酸二無水化物、２，２′－ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）プロパン酸二無水化物、ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）スルフォン酸二無水化物、３，４，９，１０－ペリレンテトラカルボン酸

二無水化物；等を挙げることができ、ビフェニルテトラカルボン酸二無水化物が好ましい。これらの芳香族四塩基酸二無水物は単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0016] ポリアミック酸の固形分濃度を下げずにワニス粘度を下げるために、芳香族四塩基酸二無水物の一部を、同一又は異なる母核を有するジ(C₁～C₁₀)アルキルエステルとして用いてもよい。同一母核を有する芳香族四塩基酸のジ(C₁～C₁₀)アルキルエステルを得るには、ジメチルアミノエタノール等を触媒とし、芳香族四塩基酸二無水物とメタノール、エタノール、1-プロパノール等の所望するアルキル基に対応したアルコール類とを反応させればよい。また、芳香族四塩基酸を得るには、同様の触媒を用いて、芳香族四塩基酸二無水物と水とを反応させればよい。この際の触媒の使用量は、アルコール類又は水に対して1～10モル%程度であり、アルコール類又は水の使用量は、通常、芳香族四塩基酸二無水物の2.4～4.0倍モルである。反応温度は通常70～100℃であり、反応時間は通常2～5時間である。また、所定量の同一又は異なる母核を別途混合することもできる。芳香族四塩基酸二無水物と芳香族四塩基酸ジ(C₁～C₁₀)アルキルエステルとの使用割合は、モル比で前者が0.6～0.90に対して後者が通常0.10～0.4であることが好ましい。

[0017] 本発明において、ジアミン成分の使用割合は、芳香族四塩基酸二無水物1モルに対して、あるいは芳香族四塩基酸二無水物と芳香族四塩基酸ジ(C₁～C₁₀)アルキルエステルとの合計モル数1モルに対して、アミン成分が通常0.95～1.05モル、好ましくは0.98～1.03モルである。この範囲を外れると、モル比のバランスがくずれたことに起因する特性の低下を招くことがある一方、粘度にも影響し、ハンドリングを困難にする場合がある。

[0018] 本発明において用いられるポリアミック酸は、例えば以下のようにして調製することができる。

まず、芳香族四塩基酸二無水物とアルコール類とから上記のようにして溶

剤中で芳香族四塩基酸ジアルキルエステルを調製する。次いで、この反応混合物を室温まで冷却後、窒素気流下、上記ジアミン成分を加え、70～80℃まで加熱して完全に溶解させる。次いで、55℃以下まで冷却し、そこに所定量の芳香族四塩基酸二無水物及び溶剤を加え、70～80℃まで加熱し、この温度で2～5時間反応させる。得られたポリアミック酸を含む溶液から溶媒を除去すれば、目的のポリアミック酸を得ることができる。なお、ポリアミック酸の濃度を下げて低粘度化する必要がない場合は、芳香族四塩基酸ジアルキルエステルの調製工程は必要なく、溶剤中で芳香族四塩基酸二無水物とジアミン成分とを上記に準じて反応させればよい。

[0019] ポリアミック酸を調製する際の溶剤としては、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、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホン、スルホラン、テトラメチレンスルホキシド、ジメチルイミダゾリジノン、ヘキサメチルホスホルアミド等の非プロトン性極性溶媒が適している。これらの溶剤は単独で使用してもよく、二種以上混合して使用してもよい。溶剤の使用量は、反応が進行する程度であれば特に制限はないが、ワニスとしての用途を考慮に入れると、下記のポリアミック酸組成物中の固形分濃度が通常2～50質量%程度となるように用いるのがよい。

[0020] 本発明で用いられるポリアミック酸組成物は、ポリアミック酸と溶剤とを含有する。溶剤としては、上記溶剤を使用することができる。ポリアミック酸組成物は、種々の添加剤を加えることができる。添加剤としては、例えば、有機又は無機顔料；染料；レベリング剤；カブリ防止剤；退色防止剤；ハレーション防止剤；蛍光増白剤；界面活性剤；可塑剤；難燃剤；酸化防止剤；充填剤；静電防止剤；消泡剤；流動調整剤； γ -ブチロラクトンとピリジンとの組み合わせ、 γ -バレロラクトンとピリジンとの組み合わせ等のイミド化触媒；安息香酸、*m*-ヒドロキシ安息香酸、*p*-ヒドロキシフェニル酢酸、*p*-ヒドロキシベンゼンスルホン酸、イソキノリン等のイミド化促進剤；トルエン、オルトジクロロベンゼン、ニトロベンゼン、無水酢酸／ピリジ

ン等の（共沸）脱水剤；遅延剤；光安定剤；光触媒；防かび剤；抗菌剤；低誘電体；導電体；磁性体；層状鉱物；熱分解性化合物；等が挙げられる。特に、触媒（及びイミド化促進剤）や脱水剤を添加すれば、後のイミド化が促進され、比較的温和な条件でポリイミド層を得ることができる。

[0021] 上記のポリアミック酸をイミド化して得られるポリイミド樹脂は、一般的なポリイミド樹脂と比較して誘電正接が低いため、誘電正接の低いフッ素樹脂と複合化することにより、回路基板を作成した場合に、10GHz以上の高周波数帯でも伝送損失を低く抑えることができる。ただし、フッ素樹脂は線膨張率が高いため、樹脂層全体の厚さに占めるフッ素樹脂層の厚さの割合は、10～90%が好ましい。なお、吸湿性や寸法安定性に着目すると、樹脂層全体の厚さに占めるフッ素樹脂層の厚さの割合は、55～90%が好ましく、60～85%がより好ましい。フッ素樹脂層の割合が低い場合、吸湿性や誘電特性が悪化する場合があり、また高すぎる場合は線膨張係数が高くなって寸法安定性が悪化する場合がある。

[0022] 高周波回路用基板を製造するには、まず、2枚の単層銅張積層板を製造する。単層銅張積層板は、所望の膜厚、通常10～100 μ mになるように銅箔上に上記のポリアミック酸組成物を塗布し、50～150℃で5～180分間加熱して溶剤を乾燥させた後、窒素気流下、200～500℃で0.5～5時間熱処理してポリイミド層を形成することにより得ることができる。

[0023] 上記により得られた2枚の単層銅張積層板のポリイミド層側にフッ素樹脂フィルムを挟んで熱圧着することにより、本発明の高周波回路用基板を得ることができる。フッ素樹脂フィルムの種類としては、本発明で用いられるポリイミド樹脂に対して高い接着性を有するものが好ましく、テトラフルオロエチレン・パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（PFA）が特に好ましい。フッ素樹脂フィルムの表面は、接着性を高めるためにコロナ処理、プラズマ処理等が施されていてもよい。熱圧着は通常250～400℃の範囲内で、1～20分間、0.1～10MPaの圧力で行うことができる。熱圧着に際しては、フィルム間の空気の挟み込み等を防ぐために、真空プレ

ス機を使用することが好ましい。

[0024] 本発明の高周波回路用基板にスルーホールを形成する方法としては、ドリルによる加工法や、炭酸ガスレーザー、ＹＡＧレーザー、エキシマレーザー等のレーザーによる加工法を採用することができる。

[0025] また、本発明の高周波回路用基板のスルーホールにめっきを施す方法としては、従来周知の方法を採用することができる。例えば、無電解銅めっき及び電解銅めっきによるパターンめっき及び／又はパネルめっきを順次施せばよい。

[0026] 本発明において高周波回路とは、単に高周波信号のみを伝送する回路からなるものだけでなく、高周波信号を低周波信号に変換して、生成された低周波信号を外部へ出力する伝送路や、高周波対応部品の駆動のために供給される電源を供給するための伝送路等、高周波信号ではない信号を伝送する伝送路も同一平面上に併設された回路も含まれる。

実施例

[0027] 以下、実施例及び比較例に基づいて本発明をより具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0028] (銅箔の表面粗度及び凹凸間隔の測定方法)

レーザー顕微鏡（オリンパス株式会社製）を用い、銅箔の表面粗度（Ｓａ）を測定した。

[0029] (銅箔・ポリイミド層間の接着強度の測定方法)

ＪＩＳ Ｃ５０１６－１９９４に準拠して、毎分５０ｍｍの速度で銅箔を銅箔除去面に対して９０°の方向に引きはがしながら、引っ張り試験機により、銅箔の引きはがし強さを測定し、得られた値を接着強度とした。

[0030] (ポリイミド層間の接着強度の測定方法)

ＪＩＳ Ｃ５０１６－１９９４に準拠して、毎分５０ｍｍの速度で銅箔を銅箔除去面に対して９０°の方向に引きはがしながら、引っ張り試験機により、ポリイミド層間の引きはがし強さを測定し、得られた値を接着強度とした。

[0031] (誘電率、誘電正接の測定方法)

製造した高周波回路用基板の銅箔をエッチングした後、空洞共振器（関東電子応用開発株式会社製）により 1 GHz にて測定し、ネットワークアナライザー（アジレントテクノロジー株式会社製、型式 8719ET）にて解析した。

[0032] (伝送損失の測定方法)

エッチングにより、長さ 10 cm のマイクロストリップラインを作成し、ネットワークアナライザーを用いて 20 GHz における伝送損失を測定した。

[0033] (粘度の測定方法)

東機産業社製回転粘度計（TV-20 形粘度計）により、25℃で測定した。

[0034] [合成例 1]

乾燥窒素ガス導入管、冷却器、温度計、及び攪拌機を備えた三口フラスコにジメチルアセトアミド 1326 g を量りとり、30℃で、p-フェニレンジアミン 81 g と 1, 3-ビス（4-アミノフェノキシ）ベンゼン 73 g とを加え、いったん 75℃まで加熱して溶解させた。その後 55℃まで放冷し、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 288 g を加えて再び 75℃まで加熱した。この温度で 2 時間加熱攪拌したのち、室温まで放冷した。窒素加圧下、ポリ（テトラフルオロエチレン）メンブラン（3 μm）で濾過し、固形分濃度 25 質量%の赤褐色透明なワニス（ポリアミックス酸組成物）1681 g（収率 95.1%）を得た。このワニスの 25℃での粘度は、15300 mPa・s であった。

[0035] [合成例 2]

乾燥窒素ガス導入管、冷却器、温度計、及び攪拌機を備えた三口フラスコにジメチルアセトアミド 1257 g を量りとり、30℃で、p-フェニレンジアミン 81 g と 3, 4-ジアミノジフェニルエーテル 50 g とを加え、いったん 75℃まで加熱して溶解させた。その後 55℃まで放冷し、3, 3'

, 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 288 g を加えて再び 75℃まで加熱した。この温度で 2 時間加熱撹拌したのち、室温まで放冷した。窒素加圧下、ポリ（テトラフルオロエチレン）メンブラン（3 μm）で濾過し、固形分濃度 25.0 質量%の赤褐色透明なワニス（ポリアミック酸組成物）1609 g（収率 96.0%）を得た。このワニスの 25℃での粘度は、17600 mPa・s であった。

[0036] [合成例 3（比較例）]

乾燥窒素ガス導入管、冷却器、温度計、及び撹拌機を備えた三口フラスコにジメチルアセトアミド 1188 g を量りとり、30℃で、p-フェニレンジアミン 108 g を加え、いったん 75℃まで加熱して溶解させた。その後 55℃まで放冷し、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 288 g を加えて再び 75℃まで加熱した。この温度で 2 時間加熱撹拌したのち、室温まで放冷した。窒素加圧下、ポリ（テトラフルオロエチレン）メンブラン（3 μm）で濾過し、固形分濃度 25 質量%の赤褐色透明なワニス（ポリアミック酸組成物）1511 g（収率 95.4%）を得た。このワニスの 25℃での粘度は、15200 mPa・s であった。

[0037] [製造例 1～2、製造比較例 1]

合成例 1～3 で得られたポリアミック酸組成物を、乾燥後の膜厚が 25 μm になるように、厚さが 12 μm、表面粗度 Sa が 0.11 μm である電解銅箔の片面に塗布し、乾燥させた。その後、窒素気流下 200～350℃で加熱処理し、ポリアミック酸のイミド化反応を行い、単層銅張積層板を製造した。銅箔とポリイミド層との間の引きはがし強さを測定したところ、表 1 のような結果となった。

[0038] [表 1]

	単位	製造例 1	製造例 2	製造比較例 1
原料ワニスの種類		合成例 1	合成例 2	合成例 3
銅箔引きはがし強さ	N/mm	1.3	1.1	0.3

[0039] [実施例 1～2]

製造例 1 で得られた単層銅張積層板 2 枚のポリイミド層間に厚さ $25\ \mu\text{m}$ のテトラフルオロエチレン・パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体 (PFA) フィルム (ダイキン株式会社製、製品名 AF-0025) を挟み、真空プレス機を用いて 320°C で 10 分間熱プレスすることにより、本発明の高周波回路用基板 (基板 1) を製造した。また、製造例 2 で得られた単層銅張積層板 2 枚を用いるほかは上記と同様にして、本発明の高周波回路用基板 (基板 2) を製造した。

[0040] [比較例 1 ~ 2]

製造例 1 で得られた単層銅張積層板を 2 枚用意し、一方のポリイミド面にエポキシ樹脂系接着ワニス PHY-3E (日本化薬株式会社製) を乾燥後の膜厚が $25\ \mu\text{m}$ になるように塗布・乾燥し、他方の単層銅張積層板のポリイミド面をあてがって 170°C 、 $3\ \text{MPa}$ で 1 時間熱プレスすることにより、比較用基板 (基板 3) を製造した。また、製造例 2 で得られた単層銅張積層板 2 枚を用いるほかは上記と同様にして、比較用基板 (基板 4) を製造した。

[0041] 上記基板 1 ~ 4 を用い、 $20\ \text{GHz}$ での伝送損失を測定した。また、ポリイミド層間の引きはがし強さを測定した。また、 260°C の半田浴に 1 分間浮かべ、基板表面の外観異状の有無を観察した。さらに、銅箔をエッチングし、 $1\ \text{GHz}$ における樹脂層の誘電率、誘電正接を測定した。結果を表 2 に示す。

[0042] [表 2]

	単位	基板 1	基板 2	基板 3	基板 4
伝送損失	dB/10cm	1.50	1.85	5.12	6.30
引きはがし 強さ (ポリイミド 層間)	N/mm	1.8	1.5	1.6	1.2
耐半田 リフロー	外観	異常無し	異常無し	異常無し	異常無し
誘電率		3.08	3.31	3.26	3.41
誘電正接		0.0019	0.0028	0.0215	0.0231

[0043] [合成例 4]

乾燥窒素ガス導入管、冷却器、温度計、及び攪拌機を備えた三口フラスコ

に3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物23.52g、メタノール6.14g、ジメチルアミノエタノール1.2g、及びジメチルアセトアミド1266gを量りとり、70~75℃で2時間加熱撹拌した。反応後、放冷し、30℃になったらp-フェニレンジアミン86.4gと1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン58.4gとを加え、いったん75℃まで加熱して溶解させた。その後55℃まで放冷し、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物270.48gを加えて再び75℃まで加熱した。この温度で2時間加熱撹拌したのち、室温まで放冷した。窒素加圧下、ポリ(テトラフルオロエチレン)メンブラン(3μm)で濾過し、固形分濃度26.0質量%の赤褐色透明なワニス(ポリアミック酸組成物)1625.45g(収率95.0%)を得た。このワニスの25℃での粘度は、11200mPa・sであった。

[0044] [実施例3]

合成例4で得られたポリアミック酸組成物を、乾燥後の膜厚が25μmになるように、厚さ18μmの表面粗化処理の全くなされていない圧延銅箔(Sa=0.143μm)の片面に塗布して乾燥させた。その後、窒素気流下200~350℃で加熱処理し、ポリアミック酸のイミド化反応を行い、単層銅張積層板を製造した。

得られた単層銅張積層板2枚のポリイミド層間に厚さ25μmのテトラフルオロエチレン・パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体(PFA)フィルム(ダイキン株式会社製、製品名AF-0025)を挟み、真空プレス機を用いて320℃で10分間熱プレスすることにより、本発明の高周波回路用基板(基板5)を製造した。

[0045] [比較例3]

実施例3で得られた単層銅張積層板を2枚用意し、一方のポリイミド面にエポキシ樹脂系接着ワニスPHY-3E(日本化薬株式会社製)を乾燥後の膜厚が25μmになるように塗布・乾燥し、他方の単層銅張積層板のポリイミド面をあてがって170℃、3MPaで1時間熱プレスすることにより、

比較用基板（基板 6）を製造した。

[0046] 上記基板 5、6 を用い、20GHz での伝送損失を測定した。また、銅箔とポリイミド層との間の引きはがし強さ、及びポリイミド層間の引きはがし強さを測定した。また、260℃の半田浴に1分間浮かべ、基板表面の外観異状の有無を観察した。さらに、銅箔をエッチングし、1GHzにおける樹脂層の誘電率、誘電正接を測定した。結果を表3に示す。

[0047] [表3]

	単位	基板 5	基板 6
伝送損失	dB/10cm	2.19	5.32
引きはがし 強さ (銅箔／ポリイミド)	N/mm	1.4	1.4
引きはがし 強さ (ポリイミド 層間)	N/mm	1.4	1.3
耐半田 リフロー	外観	異常無 し	異常無 し
誘電率		3.08	3.35
誘電正接		0.0021	0.0221

[0048] [実施例 4、5]

合成例 1、2 で得られたポリアミック酸組成物を、乾燥後の膜厚が12.5μmになるように、厚さが12μm、表面粗度Saが0.11μmである電解銅箔の片面に塗布し、乾燥させた。その後、窒素気流下200～350℃で加熱処理し、ポリアミック酸のイミド化反応を行い、単層銅張積層板を製造した。

得られた単層銅張積層板2枚のポリイミド層間に厚さ50μmのテトラフルオロエチレン・パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（PFA）フィルム（ダイキン株式会社製、製品名AF-0050）を挟み、真空プレス機を用いて320℃で10分間熱プレスすることにより、本発明の高周波回路用基板（基板 7、8）を製造した。

[0049] 上記基板 7、8 を用い、20GHz での伝送損失を測定した。また、ポリイミド層間の引きはがし強さを測定した。また、片面の銅箔をエッチングにより全て除去し、沸騰水中に2時間放置した後、260℃の半田浴に1分間浮かべ、基板表面の外観異常の有無を観察した（吸湿耐半田リフロー）。さ

らに、銅箔を全面エッチングし、1 GHzにおける樹脂層の誘電率、誘電正接を測定した。結果を表4に示す。

[0050] [表4]

	単位	基板 7	基板 8
伝送損失	dB/10cm	1.45	1.73
引きはがし 強さ (ポリイミド 層間)	N/mm	1.7	1.3
吸湿 耐半田 リフロー	外観	異常無 し	異常無 し
誘電率		2.57	2.81
誘電正接		0.0013	0.0018

[0051] 本発明によれば、伝送損失が少なく、接着性、耐半田リフロー性に優れた高周波回路用基板が得られる。この高周波回路基板は、高速伝送用の各種高周波回路用基板として有用である。

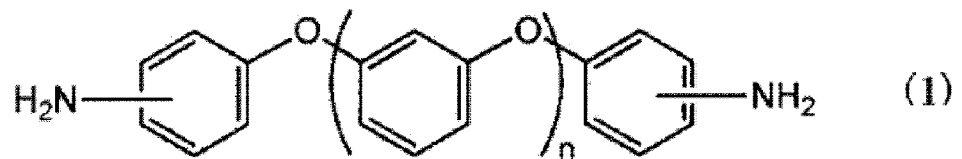
請求の範囲

[請求項1] (A) 銅箔／(B) ポリイミド層／(C) フッ素樹脂層／(D) ポリイミド層／(E) 銅箔がこの順に積層されている高周波回路用基板であって、

前記ポリイミド層を構成するポリイミド樹脂が、下記(a)～(c)成分：

(a) 下記式(1)で表されるジアミン、

[化1]



(式中、nは0又は1を表す。)

(b) 4, 4' -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' - [1, 3-フェニレンビス(1-メチリデン)] ビスアニリン、4, 4' - [1, 4-フェニレンビス(1-メチリデン)] ビスアニリン、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、クロル-p-フェニレンジアミン、4, 4' -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、2, 4' -ジアミノジフェニルメタン、4, 4' -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, 4' -ジアミノジフェニルスルホン、1, 5-ジアミノナフタレン、3, 3' -ジメチルベンジジン、3, 3' , 5, 5' -テトラメチルベンジジン、3, 3' -ジクロロベンジジン、2, 2' -ジクロロベンジジン、3, 3' , 5, 5' -テトラクロロベンジジン、2, 4-ビス(β-アミノ-t-ブチル)トルエン、及びビス(p-β-アミノ-t-ブチルフェニル)エ

ーテルからなる群より選ばれる 1 種以上の芳香族ジアミン、及び
(c) 芳香族四塩基酸二無水物

を反応させて得られたポリアミック酸をイミド化して得られたものである高周波回路用基板。

[請求項2] 前記銅箔の表面粗度 S_a が $0.5 \mu m$ 以下である請求項 1 記載の高周波回路用基板。

[請求項3] 前記フッ素樹脂層を構成するフッ素樹脂がテトラフルオロエチレン・パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体 (PFA) である請求項 1 又は 2 記載の高周波回路用基板。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/084122

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H05K1/03(2006.01)i, B32B15/08(2006.01)i, B32B15/088(2006.01)i, C08G73/10(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H05K1/03, B32B15/08, B32B15/088, C08G73/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2011-51203 A (Toyobo Co., Ltd.), 17 March 2011 (17.03.2011), claims 1, 6; paragraphs [0002], [0015] to [0039] (Family: none)	1-3
Y	JP 2005-146074 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 09 June 2005 (09.06.2005), claims 1, 3; paragraphs [0010], [0013] (Family: none)	1-3

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
13 March, 2014 (13.03.14)

Date of mailing of the international search report
25 March, 2014 (25.03.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H05K1/03(2006.01)i, B32B15/08(2006.01)i, B32B15/088(2006.01)i, C08G73/10(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H05K1/03, B32B15/08, B32B15/088, C08G73/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2011 - 51203 A（東洋紡績株式会社），2011.03.17，請求項 1, 6, 【0002】，【0015】－【0039】（ファミリーなし）	1－3
Y	JP 2005 - 146074 A（日本化薬株式会社），2005.06.09，請求項 1, 3, 【0010】，【0013】（ファミリーなし）	1－3

☐ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 3 . 0 3 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

2 5 . 0 3 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官（権限のある職員）

井上 信

3 S

3 3 0 9

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 3 9 1