

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4237694号
(P4237694)

(45) 発行日 平成21年3月11日(2009.3.11)

(24) 登録日 平成20年12月26日(2008.12.26)

(51) Int.Cl.	F 1		
H05K 1/03	(2006.01)	H05K 1/03	610N
C08K 3/00	(2006.01)	H05K 1/03	610S
C08L 27/12	(2006.01)	C08K 3/00	
C08L 79/08	(2006.01)	C08L 27/12	
H01L 21/60	(2006.01)	C08L 79/08	A

請求項の数 10 (全 30 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2004-322683 (P2004-322683)	(73) 特許権者	390023674 イ・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・ アンド・カンパニー E. I. DU PONT DE NEMO URS AND COMPANY アメリカ合衆国、デラウエア州、ウイルミ ントン、マーケット・ストリート 100 7
(22) 出願日	平成16年11月5日(2004.11.5)		
(65) 公開番号	特開2005-142572 (P2005-142572A)		
(43) 公開日	平成17年6月2日(2005.6.2)		
審査請求日	平成19年10月16日(2007.10.16)		
(31) 優先権主張番号	10/702,754		
(32) 優先日	平成15年11月5日(2003.11.5)		
(33) 優先権主張国	米国(US)		

(74) 代理人 100077481
弁理士 谷 義一
(74) 代理人 100088915
弁理士 阿部 和夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 (微細粉末) フルオロポリマーから部分的に誘導され、電子基板として有用なポリイミドをベースとした組成物、およびそれに関連する方法と組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

単独でまたは多層構造の成分として電子用途または電気用途に有用である単一層基板であって、単一層基板は少なくともポリイミド成分およびフルオロポリマー成分のポリマーblendを含み、

a. フルオロポリマー成分は、

i. 0.02ミクロンと5ミクロンの間の範囲内(両端を含む)の平均粒径を有するフルオロポリマー微細粉末から誘導され、

ii. 375 以下の融解温度を有し、

iii. フルオロポリマー成分は、100重量部のポリイミド成分当たり、9および120重量部の間の範囲内(両端を含む)で存在し、

b. 単一層基板は外側表面と内部コアとを有し、外側表面は、内部コア中に存在するフルオロポリマー成分の量よりも多い量のフルオロポリマー成分を含み、内部コアは、外側表面中に存在するポリイミド成分の量よりも多い量のポリイミド成分を含み、

c. 10ミクロンと200ミクロンの間の範囲内(両端を含む)の総厚を有し、前記ポリマーblendは、前記フルオロポリマー微細粉末をポリアミック酸中に組み込み、ポリアミック酸をイミド化プロセスで処理することにより作製することを特徴とする単一層基板。

【請求項 2】

基板表面の50%超はフルオロポリマーであることを特徴とする請求項1に記載の单一

層基板。

【請求項 3】

表面の少なくとも 1 つの面に沿った大部分のフルオロポリマー成分が单一連続相であり、单一連続相は、少なくとも 0.05 ミクロンの厚さを規定することを特徴とする請求項 1 に記載の单一層基板。

【請求項 4】

0.1 および 1.75 % の間の範囲内（両端を含む）の吸水率値を有することを特徴とする請求項 3 に記載の单一層基板。

【請求項 5】

ポリイミド前駆体溶液およびフルオロポリマー微細粉末を混合し、かつ、その混合物を、フルオロポリマー微細粉末の凝集体を平均 5 ミクロン未満に小さくするのに十分なせん断力および温度にかけることによって、基板を部分的に作製することを特徴とする請求項 1 に記載の单一層基板。 10

【請求項 6】

フルオロポリマー相の少なくとも一部はまた、金属に積層されることを特徴とする請求項 1 に記載の单一層基板。

【請求項 7】

1 MHz において 0.0005 から 0.0020 の範囲内の散逸損失を有することを特徴とする請求項 1 に記載の单一層基板。 20

【請求項 8】

基板の誘電率は、2.0 および 3.5 の間（両端を含む）であることを特徴とする請求項 1 に記載の单一層基板。

【請求項 9】

ポリイミド成分は、1種または複数種の二無水物成分と1種または複数種のジアミン成分とを反応させることによって形成されるポリアミック酸前駆体から誘導され、

二無水物成分は、ピロメリット酸二無水物、4,4'-オキシジフタル酸無水物、ビス（3,4-ジカルボキシフェニル）スルホン二無水物、2,2-ビス（3,4-ジカルボキシフェニル）1,1,1,3,3,3, -ヘキサフルオロプロパン二無水物（6FDA）、2,2'-ビス[4-(3,4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン二無水物、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、およびこれらの組合せからなる群から選択され。 30

ジアミン成分は、1,4-ジアミノベンゼン、1,3-ジアミノベンゼン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル（4,4'-ODA）、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル（3,4'-ODA）、1,3-ビス-(4-アミノフェノキシ)ベンゼン（APB-134）、1,3-ビス-(3-アミノフェノキシ)ベンゼン（APB-133）、2,2-ビス-[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン（BAPP）、ビス-(4-(4-アミノフェノキシ)フェニルスルホン（BAPS）、4,4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ジフェニルスルホン（m-BAPS）、4,4'-ビス(アミノフェノキシ)ビフェニル（BAPB）、ビス(4-[4-アミノフェノキシ]フェニル)エーテル（BAPF）、2,2'-ビス-(4-アミノフェニル)-1,1,1,3,3-ヘキサフルオロプロパン（6Fジアミン）、およびこれらの組合せからなる群から選択され、および 40

フルオロポリマー成分は、テトラフルオロエチレンパーカルオロアルキルビニルエーテルコポリマー（PFA）、クロロトリフルオロエチレンポリマー（CTFE）、テトラフルオロエチレンクロロトリフルオロエチレンコポリマー（TFE/CTFE）、エチレンクロロトリフルオロエチレンコポリマー（ECTFE）、およびポリビニリデンフルオリド（PVDF）、ポリ（テトラフルオロエチレン-co-ヘキサフルオロプロピレン）（FEP）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、およびポリ（エチレン-co-テトラフルオロエチレン）（ETFE）を含む群から選択されるフルオロポリマー成分から 50

誘導される

ことを特徴とする請求項 1 に記載の单一層基板。

【請求項 10】

シリコンゲル、シリカ、炭素、ゼオライト、エアーゾル製品、金属酸化物、リン酸二カルシウム、アルミナ、およびチタニアからなる群から選択される充填材をさらに含むことを特徴とする請求項 1 に記載の单一層基板。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、一般に、少なくとも 1 つのポリイミドメインおよび少なくとも 1 つのフルオロポリマードメインを有するポリマーブレンド組成物に関する。より具体的には、本発明の組成物は、フルオロポリマー微細粉末(micro powder)を、ポリアミック酸(これはポリイミド前駆体材料である)に混ぜ込み、2 つの成分間の過度の分離を伴わずに、その混合物をポリイミド - フルオロポリマーブレンドに加工することによって作製される。

10

【背景技術】**【0002】**

広い意味で言えば、ポリマーアロイおよびポリマー複合体が知られている。しかしそうした組成物は、1 つまたは複数のポリマー成分の間の不相溶性のため、問題となり得る。こうした不相溶性は、不相溶性のポリマー成分間の分離によって、不都合な空隙を発生させる可能性があり、こうした分離は、製品の一貫性と機械的性能とを低下させ、同時に吸水特性を(不都合に)増大させる可能性がある。

20

【0003】

Yamaya らの特許文献 1 は、熱可塑性成形および同種の用途のためのフルオロポリマー / ポリイミド樹脂の作製方法を教示している。

【0004】

【特許文献 1】米国特許第 4,816,516 号明細書

【特許文献 2】米国特許第 2,833,686 号明細書

【特許文献 3】米国特許第 2,946,763 号明細書

【発明の開示】**【発明が解決しようとする課題】**

30

【0005】

しかし、高性能のエレクトロニクスタイルの用途に適したフルオロポリマー - ポリイミド組成物の必要性がある。

【課題を解決するための手段】**【0006】**

本発明の組成物は、一般に、集積回路等(例えば、フレキシブル回路基板)のための積層層または他の支持基板のようなエレクトロニクスタイルの用途のための基板として、あるいはワイヤ、ケーブルまたは他の同種の導電体材料用のワイヤラップとしての使用に十分に適合される。本発明のポリイミド - フルオロポリマーのポリマーブレンド組成物は、300、325、350、375 または 400 以上の加工温度を有している。

40

【0007】

微細なフルオロポリマー粉末を、ポリアミック酸(ポリアミック酸は、本発明のポリイミドの合成における前駆体材料である)中に混ぜ込み、(微細粉末を充填した)ポリアミック酸を高温転化法(すなわちイミド化プロセス)で処理することによって、ポリマーブレンドを作製することができる。

【0008】

得られたポリイミドをベースとした組成物は、ポリイミド中に組み込まれたフルオロポリマーの連続および / または不連続ドメインを含む。(ポリイミドベースのマトリックスを最終的に得るための)ポリアミック酸溶液の処理の際、不均衡な量のフルオロポリマー(微細粉末としてポリアミック酸溶液中にブレンドされている)が、ブレンドの表面へブ

50

ルーミングまたは移動する傾向がある。こうしたフルオロポリマーの移動は、小さいサイズのフルオロポリマー微細粉末によって促進され、また、

i. 熱的操業および/または機械的操業（例えば、組成物をフィルムにキャストすることおよび/または加工の際に組成物を延伸すること）による加工の際の、ポリアミック酸溶媒の組成物からの移動によって、および/または、

ii. フルオロポリマーの軟化点を越える温度で組成物を処理して、組成物をより流動性または半流動性のものにし、それによって、より低い表面エネルギーのフルオロポリマー成分（相対的により高い表面エネルギーのポリアミック酸またはポリイミド成分に比べて）が、そのブレンドの表面で熱力学的により好ましい状態に到達できる（一般的に言えば、2つの成分間での移動が可能な場合、より高い表面エネルギー成分と混合したときには、より低い表面エネルギー成分は表面へブルーミングする傾向がある）ことによっても促進されると考えられる。10

【0009】

本発明のフルオロポリマー微細粉末は、ここでさらに以下のように、すなわち、

i. 以下の平均粒径（ミクロン）、5、4、3、2、1、0.8、0.6、0.5、0.4、0.3、0.2、0.1、0.08、0.06、0.04または0.02ミクロン（すなわち20ナノメートル）のうちの任意の2つの値の間であり、かつその2つの値を含む範囲の平均粒径を有し、

ii. 375、370、365、350、325、300、280、275、265または250以下の融解温度を有し、かつ20

iii. 100重量部ポリイミド当たり、以下の、9、10、15、20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75、80、90、95、100、110および120重量部のうちの任意の2つの値の間であり、かつその2つの値を含む充填量を有する、

と規定される。

【0010】

好ましい実施形態では、フルオロポリマー微細粒子の充填レベルは、フィルム表面の少なくとも50、55、60、65、70、75、80、85、90、92、94、95、96、97、98、99または100%が連続的に連結されたフルオロポリマー相で画定される複合フィルムを提供するように選択され、ここで、該表面での平均的なフルオロポリマー相の厚さは、0.5、0.75、1.2、3.4または5ミクロンを超え、該表面でのフルオロポリマー相の少なくとも90、95、96、97、98、99または100重量%は、融合して伸ばされたフルオロポリマー微細粒子から誘導される。30

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

本発明の複合材料は、フルオロポリマーとポリイミドとの両方の多くの有用な特性を提供する。一般にフルオロポリマーに関連する有利な特性には、低い損失（デジタル信号損失および信号完全性）、低誘電率、低吸水率、耐薬品性および金属との接合能力が含まれる。ポリイミドタイプの有利な特性には、強靭な機械的強度、高いガラス転移温度、化学的分解および熱的分解に対する耐性、および高い絶縁耐力が含まれる。40

【0012】

本発明のフルオロポリマー成分の少なくとも一部は、微細粉末化したフルオロポリマーから誘導される。1つの実施形態では、フルオロポリマーは、微細粉末の形態でのみポリイミド中に混ぜ込まれ、そして該フルオロポリマーは20ナノメートルから5.0ミクロンの平均粒径を有する。

【0013】

本発明の有用なフルオロポリマー微細粉末はまた、250から375の範囲の融点を有する。1つの実施形態では、融点は280、285、290、295、300、305、310、315、320、325、330、340、345および350のうちの任意の2つの温度の間（かつ、これら2つを含む）にあることが好ましい。50

【0014】

本発明の微細粉末は、最終組成物の総重量に対して10から60重量%の範囲で、ポリイミド成分中に分散され得る。1つの実施形態では、フルオロポリマー成分の重量%（ポリイミド成分とフルオロポリマー成分との総重量に対して）は、選択されるフルオロポリマー微細粉末の分子量と表面形態にもよるが、30から50重量%である。

【0015】

薄いフィルムの形態の場合、本発明の組成物は一般に2つ以上の別個のポリマー相を有するだろう。1つの実施形態では、第1の相は、少なくとも1つのフィルム表面に沿って配置されるフルオロポリマーの連続（または実質的に連続）相であり、こうした実施形態では、不均衡な量のフルオロポリマー成分が表面に配置されるだろう。またこうした実施形態では、第2の相は、大部分が（少なくとも50、60、70、80、85、90、95、97、98、99または100%）ポリイミドの連続（または実質的に連続）層と規定されるコア層として記載され得る。こうした実施形態では、表面でのフルオロポリマー相（またはドメイン）は、基板の全厚みに対して、0.04、0.05、0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、1.2、3.4、5.6、7.8、9.10、1.1および1.2%のうちの任意の2つの値の間であり、かつその2つの値を含む範囲の割合であり、残りの部分の少なくとも50、60、70、80、90、95、96、97、98、99または100%が（大部分が）ポリイミドのコア層である。

【0016】

1つの実施形態では、本発明の基板は、以下の、10、20、30、40、50、60、70、80、90、100、110、120、130、140、150、160、170、180、190および200ミクロンのうちの任意の2つの値の間であり、かつその2つの値を含む範囲の総厚を有する。他の実施形態では、基板の少なくとも20、30、40、50または60重量%は、フルオロポリマー成分またはポリイミド成分の単一連続相である。さらに他の実施形態では、基板の少なくとも40、50、60、70または80重量%は、これらの2つの成分の2つの別個の連続相によって規定される。

【0017】

多くの公知のフィルムとは対照的に、本発明のフィルムは、フィルムの表面で連続な（または実質的に連続な）フルオロポリマー成分の比較的薄い層を有し、この層は、一般に分離していないが、（実質的にポリイミドの）コア層と比較的一体化されている。本発明のフィルムは、（1）単一のステップで製造でき、（2）慣用的にコーティングされたまたは積層されたフルオロポリマー／ポリイミドフィルムよりもずっと薄いフルオロポリマー成分の層をフィルムの表面で有することができ、（3）フィルム表面でフルオロポリマー成分層を有することができる（該層は少なくとも1分子レベルで、コア層とより物理的に一体化される）。

【0018】

1つの実施形態では、（本発明の）複合フィルムの表面での高濃度のフルオロポリマー成分を、「バリアー」層として用いることができる。こうしたバリアーは、多くの純粋なポリイミド、特に慣用の熱硬化性ポリイミドに比べて、吸水率（すなわち水の吸上げ）に対する耐性を改善することができる。実際、本発明のフィルムは、充填材としてポリイミド中で使用されるフルオロポリマー微細粉末の大きさと量に応じて、0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9、1.0、1.1、1.2、1.3、1.4、1.5、1.6、1.7、および1.75%のうちの任意の2つの値の間であり、かつその2つの値を含む範囲の吸水率の値を有することができる。

【0019】

1つの実施形態では、本発明によって使用されるフルオロポリマー成分の量は、（フルオロポリマーとポリイミドの総重量に基づいて）10から60重量%の範囲内であり、所望の最終使用特性に応じて、30から50重量%の範囲内で使用され得る。フルオロポリマー成分が10重量%未満である場合、複合フィルムの表面は、改善された耐水性または金属との十分な接合強度を示さないことがある。フルオロポリマー成分の量が60重量%

10

20

30

40

50

(またはポリイミド100部当たりフルオロポリマー120部)を超える場合、フィルムは低い機械的強度を有するであろう。

【0020】

1つの実施形態では、フルオロポリマー微細粉末成分とポリイミド前駆体(すなわちポリアミック酸溶液)とをまず混合し、十分なせん断力および温度にかけて、不要なフルオロポリマー微細粉末の凝集(分離)を排除、あるいはこれを最小限にし、それによって、フルオロポリマー成分をポリアミック酸成分に分散させる。ここでは、5ミクロン未満のフルオロポリマードメイン、そして選択される個々の実施形態に応じて、以下の任意のドメインサイズ(ミクロン)、すなわち、5、4、3、2.5、2、1、0.5、0.2、0.1、0.05、0.02ミクロン以下のフルオロポリマードメインを有する。そうしたレベルまで散在させた後、次いで、ポリアミック酸を慣用の(ポリアミック酸溶液を、ポリイミド、特にポリイミドフィルムに加工するための)方法によって加工することができる。この最終のポリイミド製品は一般に、より大きいフルオロポリマーの粒子をポリイミド中に分散させた場合よりも、ポリイミドとフルオロポリマーとの間に優れた相の相互浸透(interpenetration)を有することが発見されている。10

【0021】

フルオロポリマー成分の融点が250未満である場合、ポリイミドフィルムの製造の際に(特にキャスティングおよび硬化の際に)、フルオロポリマーが軟化し過ぎる(または劣化する)傾向があり、フィルムの扱い(すなわち、キャスティング表面からの剥離)を困難にする。融点が375を超える場合、フルオロポリマー成分は十分な程度に溶融もしくは軟化できない。このことは、フィルム製造の際に、ブレンドフィルムの表面でのフルオロポリマー成分の連続(大部分がフルオロポリマー)相の形成を遅延させる可能性がある。20

【0022】

1つの実施形態では、フルオロポリマー相は、金属箔および銅線のような導電体などの他の材料とのフィルムの改善された(積層)接合強度をもたらし、また同時に、フルオロポリマー相とコア層相との間の優れた結合力ももたらす。これはしばしば複合体全体の機械的強度を増大させることができる。

【0023】

本発明を、2つのポリマー系だけに限定しようとするものではない。任意選択的に、本発明に従って追加のポリマーを使用することができる。そうした任意選択の追加のポリマーは「フルオロ」部分、「イミド」部分を有することができる。あるいは、追加のポリマーが本発明の所要のポリマー成分のどちらか1つと相溶性である限り、そうした部分がなくてもよい。30

【0024】

フルオロポリマー微細粉末成分とポリイミド成分との重量比は、AとBとの比(A:B)で表すことができる。ここでAはフルオロポリマー成分であり、Bはポリイミド成分である。本発明によれば、Aは、以下の、10、15、20、25、30、35、40、45、50、55および60のうちの任意の2つの値の間であり、かつその2つの値を含む範囲にあり、Bは、以下の、90、85、80、75、70、65、60、55、50、45または40のうちの任意の2つの値の間であり、かつその2つの値を含む範囲にある。40 1つの実施形態では、最終組成物中のフルオロポリマー微細粉末成分の量は、全最終組成物の少なくとも30、32、34、36、38、40、42、44、46、48または50重量%である。

【0025】

1つの実施形態では、ポリイミド成分(ポリアミック酸)とフルオロポリマー成分(相溶性の溶媒中に分散されたフルオロポリマー微細粉末)との最初の混合は、典型的な高せん断混合技術を用いて実施される。これによって、空隙のない、またはほとんど空隙をもたないブレンド構造を有する内部分散した組成物が提供される。次いで、ブレンドされた組成物を加熱して(および任意選択的に硬化剤を加える)、ポリアミック酸の化学反応を50

促進させる。加熱によって、材料の全体的な粘度が増大し、それによって相分離が抑制される。せん断力を除いた後、ブレンドをシートまたはフィルムにキャストする。この実施形態では、ブレンドの粘度を、一般に組成物のキャスティングが困難もしくは不可能になるほどの高いレベルにするべきでない。本発明の組成物をブレンドしキャストするのに、本発明の任意の個々の実施形態に従って選択された個々のポリアミック酸に応じて、通常の技術と実験が必要であろう。

【0026】

フルオロポリマー成分は、5ミクロン未満のドメインでポリアミック酸溶液中に分散されるが、最終製品は必ずしも、こうした小さいフルオロポリマードメインを有する必要はなく、実際、いくつかの実施形態では、小さいフルオロポリマードメインが組成物の表面へ移動し、互いに融合して、より大きいドメイン（基板の表面上に実質的に連続的なコーティングを含む）を形成することが好まれる。

【0027】

本発明によるフィルムは一般に、高い機械的韌性、ならびに高い絶縁耐力を有する。フィルムの表面が高濃度のフルオロポリマーを有する実施形態では、本発明の複合フィルムを、しばしば金属箔、金属ワイヤ、他のフィルムまたは材料のような他の材料と容易に接合することができる。

【0028】

フルオロポリマーの分子量は、特に、（好ましくは高い）金属接着、（好ましくは低い）吸水率および（好ましくは低い）散逸損失(dissipation loss)の程度に関して重要であり得る。本発明の組成物を、電子回路を支持するための基板として使用する場合、フルオロポリマーの分子量は特に重要である。一般的には、より低分子量のフルオロポリマー（例えば、DuPont（登録商標）MP-1000および1100）は、ポリイミドとより容易にブレンドされ、より低い吸水率とより低い散逸損失（典型的に1MHzで0.0005から0.0020の範囲の散逸損失を有する）を有するフィルムをもたらすであろう。しかし、同一充填量（重量%）のフルオロポリマーでは、より高分子量のフルオロポリマー（例えば、DuPont（登録商標）MP-1500および1600）は、フィルムを後で金属層に接合した場合、より高い機械的な剥離強さを有するブレンドフィルムをもたらす傾向がある。任意の個別フィルムを、本発明による任意の個別用途に最適化させるのに、所要の（低い）吸水率および（低い）散逸損失対所望の金属接着に応じて、通常の技術と実験が必要であり得る。

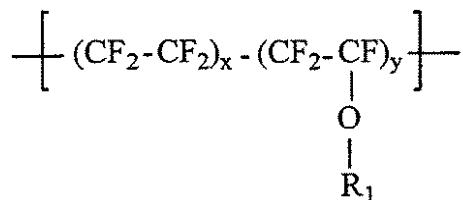
【0029】

本発明の目的のために、フルオロポリマーという用語は、ポリマー構造の反復単位中に含まれる、少なくとも1個かそれ以上のフッ素原子を有する任意のポリマーを意味するものとする。フルオロポリマー、またはフルオロポリマー成分という用語はまた、フルオロポリマー樹脂（例えばフルオロ樹脂）を意味するものとする。一般に、フルオロポリマーは、ポリマーの反復分子に共有結合される、または反復分子と共有結合されるフッ素原子を含有するポリマー材料である。本発明の通常のフルオロポリマー成分は以下の：

1. 「PFA」は、ポリマー全体の少なくとも50、60、70、80、85、90、95、96、97、98、99または約100重量%を示す以下の部分

【0030】

【化1】



【0031】

を有する、ポリ(テトラフルオロエチレン-co-パーフルオロ[アルキルビニルエーテ

10

20

30

40

50

ル】) (それらの変形形態もしくは誘導体を含む) であり、

2 . 上記式中、 R_1 は $C_n F_{2n+1}$ (n は 20 までまたはそれ以上を含む 1 以上の任意の自然数であってよく、 典型的には n は 1 から 3 である) であり、

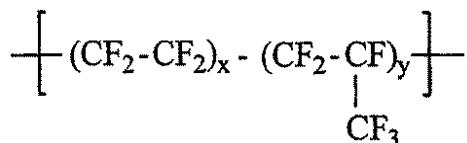
x および y はモル分率であって、 x は 0 . 95 から 0 . 99 の範囲内、 典型的には 0 . 97 であり、 y は 0 . 01 から 0 . 05 の範囲内、 典型的には 0 . 03 であり、

A S T M D 1 2 3 8 に記載のメルトフローレイトは、 1 から 100 (g / 10 分) 、 好ましくは 1 から 50 (g / 10 分) 、 より好ましくは 2 から 30 (g / 10 分) 、 最も好ましくは 5 から 25 (g / 10 分) の範囲内である。

3 . 「 F E P 」 は、 ポリマー全体の少なくとも 50 、 60 、 70 、 80 、 85 、 90 、 95 、 96 、 97 、 98 、 99 または約 100 重量 % を示す以下の部分

【 0032 】

【 化 2 】



【 0033 】

を有する、 全体または一部において、 テトラフルオロエチレンおよびヘキサフルオロプロピレンから誘導される、 ポリ (テトラフルオロエチレン - c o - ヘキサフルオロプロピレン) [別名ポリ (テトラフルオロエチレン - c o - ヘキサフルオロプロピレン) コポリマー] (それらの変形形態もしくは誘導体を含む) であり、

上記式中、 x および y はモル分率であり、 x は 0 . 85 から 0 . 95 の範囲内、 典型的には 0 . 92 であり、 y は 0 . 05 から 0 . 15 の範囲内、 典型的には 0 . 08 であり、

A S T M D 1 2 3 8 に記載のメルトフローレイトは、 1 から 100 (g / 10 分) 、 好ましくは 1 から 50 (g / 10 分) 、 より好ましくは 2 から 30 (g / 10 分) 、 最も好ましくは 5 から 25 (g / 10 分) の範囲内である。

【 0034 】

本発明で使用する F E P コポリマーを、 (i .) 50 、 55 、 60 、 65 、 70 もしくは 75 % から、 約 75 、 80 、 85 、 90 もしくは 95 % のテトラフルオロエチレンと、 (i i .) 5 、 10 、 15 、 20 もしくは 25 % から、 約 25 、 30 、 35 、 40 、 45 もしくは 50 % (一般に 7 から 27 %) のヘキサフルオロプロピレンとから、 直接的または間接的に誘導することができる。 そうした F E P コポリマーはよく知られており、 特許文献 2 および特許文献 3 に記載されている。

4 . 「 P T F E 」 は、 全体または一部において、 テトラフルオロエチレンから誘導され、 ポリマー全体の少なくとも 50 、 60 、 70 、 80 、 85 、 90 、 95 、 96 、 97 、 98 、 99 または約 100 重量 % を示す以下の部分

【 0035 】

【 化 3 】



【 0036 】

(式中、 x は 50 から 500 , 000 の任意の自然数に等しい)

を有する、 ポリテトラフルオロエチレン (その変形形態もしくは誘導体を含む) である。

5 . 「 E T F E 」 は、 全体または一部において、 エチレンとテトラフルオロエチレンとから誘導され、 ポリマー全体の少なくとも 50 、 60 、 70 、 80 、 85 、 90 、 95 、 96 、 97 、 98 、 99 、 または約 100 重量 % を示す以下の部分

【 0037 】

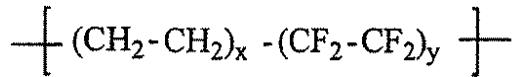
10

20

30

40

【化4】



【0038】

を有する、ポリ(エチレン-co-テトラフルオロエチレン)(その変形形態もしくは誘導体を含む)であり、

上記式中、 x および y はモル分率であり、 x は0.40から0.60の範囲内、典型的には0.50であり、 y は0.40から0.60の範囲内、典型的には0.50であり、

ASTMD1238に記載のメルトフローレイトは、1から100(g/10分)、好みしくは1から50(g/10分)、より好みしくは2から30(g/10分)、最も好みしくは5から25(g/10分)の範囲内である。

を含む。

【0039】

フルオロ樹脂は一般に、その高温安定性、化学的攻撃に対する耐性、有利な電気的特性(特に高周波特性)、低い摩擦特性および低い粘着性で知られている。潜在的に有用な他のフルオロポリマー樹脂には以下のものが含まれる(微細粉末に変えた後)。すなわち、

1. クロロトリフルオロエチレンポリマー(CTFE)
2. テトラフルオロエチレンクロロトリフルオロエチレンコポリマー(TFE/CTFE)
3. エチレンクロロトリフルオロエチレンコポリマー(ECTFE)、および
4. ポリビニリデンフルオリド(PVDF)

である。

【0040】

1つの実施形態では、フルオロポリマーは、E.I.デュポン社(Wilmington、Delaware、米国)からTEFLON(登録商標)の商品名で入手できるようなポリテトラフルオロエチレン(PTFE)である。PTFEフルオロポリマー樹脂は、ZONYL MP(登録商標)の商品名でデュポン社から販売されており、約20ナノメートルから500ミクロンの粒度と5から20ミクロンの平均粒径を有している。さらなる粒径の低減または篩分けによって、こうした樹脂を微細粉末に変えることができる。

【0041】

ハンマーミルで樹脂を粉碎すること、または粒径を低減させるための他の機械的手段を用いることによって、しばしばフルオロポリマー樹脂を微細粉末に変えることができる。1つの実施形態では、粉碎または粒径を小さくするための他の機械的操作にかける前に、固体化した二酸化炭素または液体窒素などで樹脂を冷却する。325メッシュのスクリーン(および任意選択的に400メッシュのスクリーンフィルター)を通して、粉碎されたフルオロポリマー樹脂を篩いにかけるような何らかの篩分けを必要としてもよい。これによって、20ナノメートルから5.0ミクロンの粒径を有する最終的なフルオロポリマー微細粉末樹脂が確保される。本発明の微細粉末を作製するための有用な出発材料には、ZONYL「微細化」粉末(登録商標)MP-1000、MP-1100、MP-1200、MP-1300、MP-1400、MP-1500、およびMP-1600の商品名でデュポン社から販売されている低分子量のPTFEフルオロポリマーが含まれる。以下の表は、各「微細化」粉末の様々な特性の内のいくつかを示す。

【0042】

【表1】

表A : ZONYL MP (登録商標) 「微細化」粉末 [すなわち、微細粉末ではない] の典型的な物理的特性

	Mp1000	Mp1100	Mp1200	Mp1300	Mp1400	Mp1500	Mp1600
平均粒径 (ミクロン)	12	4	3	12	10	20	7
粒径範囲 (ミクロン)	3~30	0.3~8	1~9	3~25	3~20	10~35	---
表面積 (m ² /g)	7~10	7~10	1.5~3.0	1.5~3.0	1.5~3.0	8~12	8~12
融点 (°C)	325	320	320	330	330	335	320

10

【0043】

【表2】

表B : 本明細書で規定されるような微細粉末の典型的な物理的特性

	Mp1000	Mp1100	Mp1200	Mp1300	Mp1400	Mp1500	Mp1600
平均粒径 (ミクロン)	0.41	0.67	0.49	0.62	0.81	0.89	0.77
粒径範囲 (ミクロン)	0.1~ 0.7	0.3~ 1.2	0.2~ 0.9	0.1~ 1.0	0.3~ 2.5	0.3~ 5.0	0.3~ 4.6
融点 (°C)	325	320	320	330	330	335	320

20

【0044】

本発明の1つの実施形態では、微細粉末樹脂を、ポリイミド前駆体(ポリアミック酸)と相溶性である溶媒またはこれと同様の溶媒中に分散させる。必要であれば、フルオロポリマー成分を、動的な分散用機械または任意の他の一般的な方法を用いてさらに分散または粉碎して、粒子を5.0ミクロン未満に保持する。これは、連続媒体粉碎(continuous media milling)、超音波処理、分散用界面活性剤の使用、動的分散などのような、任意の粒子分散技術によって達成され、溶媒中微細粉末型のフルオロポリマー分散液を形成することができる。

30

【0045】

フルオロポリマー微細粉末の安定した分散液が作製された後、該分散液をろ過して、溶媒中で容易に分散していないより大きな粒子、または5.0ミクロンを越えて凝集している粒子を除去することができる。

【0046】

1つの実施形態では、バッチ式または連続処理式のどちらかで、フルオロポリマー分散液をポリアミック酸に注入し、次いでブレンドする。次いで2つのブレンドされたポリマーをさらにろ過し、あるいは直接キャストして、充填されたポリアミック酸のシート(キャスティングおよび乾燥の熱でわずかに部分的にイミド化される)を形成することができる。

40

【0047】

本発明のフルオロポリマー微細粉末は、高分子量種か、および/または低分子量種を有することができる。意図される最終用途によっては、より低い分子量のフルオロポリマーがしばしば好まれることがある。一般的には、低分子量のフルオロポリマーは、ポリアミック酸の処理の際に、より容易に溶融し、より容易に相溶性の硬化シートを形成し、そして乾燥および硬化の際に、より容易にフィルム表面へ移動するであろう。しかし、高度のz-方向の濃度均一性を(フルオロポリマーとポリイミド成分との間に)所望する場合、より高い分子量のフルオロポリマーが要求され得る。

50

【0048】

本発明の1つの実施形態では、フルオロポリマー成分をジメチルアセトアミドのような極性有機溶媒中に分散させる。スラリーを安定化させるために、任意選択的に少量のポリアミック酸をフルオロポリマー分散液に加える。こうした実施形態では、ポリアミック酸を、実質的に等モル比でピロメリット酸二無水物(PMDA)と4,4'-オキシジアニリン(4,4'-ODA)とから誘導することができる。

【0049】

フルオロポリマー成分、極性溶媒、および任意選択的に少量のポリアミック酸を用いて、フルオロポリマー微細粉末のスラリーを形成させることができる。得られるフルオロポリマーの微細粉末スラリーは一般に、以下の、0.5、1.0、2.0、5.0、10.0、15.0、20.0、25.0、30.0、35.0、40.0、45.0および50.0重量%のうちの任意の2つの値の間であり、かつ、その2つの値を含む範囲の重量%でフルオロポリマー成分を含む。スラリー中のポリアミック酸の固形分%は、以下の、1、2、5、7、10、15および20%のうちの任意の2つの値の間であり、かつ、その2つの値を含む範囲であってよい。スラリーをまた、粉碎し、ろ過して均一で安定した分散液を形成することができる。続いて、ポリアミック酸を、以下の、10、12、14、16、18、20、22、24、26、28、30、32、34、36、38および40重量%のうちの任意の2つの値の間であり、かつその2つの値を含む範囲の固形分濃度で調製することができる。

【0050】

次いで、スラリーをポリアミック酸溶液と混合して、混合したポリマーブレンドを形成することができる。混合したポリマーブレンドをさらにせん断力にかけて均一な混合物を形成し、そして、混合したポリマーをろ過して大きな粒子成分を除去することができる。混合したポリマーを、平らな表面上にキャストし乾燥してシートを形成させることができる。シートを、高温オーブンを通して処理して、ポリアミック酸のポリイミドへのイミド化を生じさせることができる。

【0051】

最終複合フィルムでの低い散逸損失と低い吸水率とを達成するためには、ポリイミド成分中のフルオロポリマー成分の充填量(重量%)は、一般に約10、15、20、25または30重量%より大きくなければならない。しかし、フルオロポリマー成分の充填量(重量%)が増大するにしたがって、複合フィルムの機械的特性が低下する傾向がある。

【0052】

本発明のポリアミック酸は、好ましくは、実質的に等モル量の芳香族テトラカルボン酸二無水物(または二無水物の酸エステルもしくは酸ハライドエステル誘導体)と芳香族ジアミン成分とを共重合させて調製した芳香族ポリアミック酸である。1つの例では、二無水物成分は、任意選択的にピロメリット酸二無水物(PMDA)とブレンドされた、3,3',4,4'ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(すなわち3,3',4,4'-BPDA)である。この同じ実施形態では、ジアミン成分は、任意選択的に3,4'-オキシジアニリン(3,4'-ODA)または4,4'オキシジアニリン(4,4'-ODA)のようなジアミノジフェニルエーテルとブレンドされた、p-フェニレンジアミン(PPD)である。二無水物をまず互いにブレンドする、または二無水物を個別にどちらか一方に加える、あるいは二無水物をすべてのジアミンとブレンドして、ブロック(セグメント化された)コポリマーまたはランダムコポリマーのどちらかであるポリアミック酸ポリマーを形成してもよい。

【0053】

本発明のフィルムでは、BPDA、PMDA、4,4'-ODAおよびPPDモノマーから誘導されるポリイミドを選択することが望ましいだろう。これらのモノマーを、ある比率で調節し、ポリイミド、およびフルオロポリマー/ポリイミドブレンドフィルムを作製することができる。該フィルムは、金属、特に銅に近似した熱膨張係数を有する。これは、低い散逸損失が達成するのに重要な特性であるフレキシブル回路用途にとって理想的

10

20

30

40

50

である。

【 0 0 5 4 】

本発明の本実施形態で有用である適切なテトラカルボン酸二無水物（およびその官能性誘導体）の例には以下のもの：

- 1 . ピロメリット酸二無水物（PMDA）；
- 2 . 3 , 3 ' , 4 , 4 ' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物（BPDA）；
- 3 . 3 , 3 ' , 4 , 4 ' - ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物（BTDA）；
- 4 . 4 , 4 ' - オキシジフタル酸無水物（ODPA）；
- 5 . ビス（3 , 4 - ジカルボキシフェニル）スルホン二無水物（DSDA）；
- 6 . 2 , 2 - ビス（3 , 4 - ジカルボキシフェニル）1 , 1 , 1 , 3 , 3 , 3 , - ヘ 10
キサフルオロプロパン二無水物（6FDA）；
- 7 . 2 , 2 ' - ビス〔4 - (3 , 4 - ジカルボキシフェノキシ)フェニル〕プロパン二無水物（BPADA）；
- 8 . 2 , 3 , 6 , 7 - ナフタレンテトラカルボン酸二無水物；
- 9 . 1 , 2 , 5 , 6 - ナフタレンテトラカルボン酸二無水物；
- 10 . 1 , 4 , 5 , 8 - ナフタレンテトラカルボン酸二無水物；
- 11 . 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；
- 12 . 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；
- 13 . 2 , 3 , 3 ' , 4 ' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物；
- 14 . 2 , 2 ' , 3 , 3 ' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物； 20
- 15 . 2 , 3 , 3 ' , 4 ' - ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物；
- 16 . 2 , 2 ' , 3 , 3 ' - ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物；
- 17 . 2 , 2 - ビス（3 , 4 - ジカルボキシフェニル）プロパン二無水物；
- 18 . 1 , 1 - ビス（2 , 3 - ジカルボキシフェニル）エタン二無水物；
- 19 . 1 , 1 - ビス（3 , 4 - ジカルボキシフェニル）エタン二無水物；
- 20 . ビス（2 , 3 - ジカルボキシフェニル）メタン二無水物；
- 21 . ビス（3 , 4 - ジカルボキシフェニル）メタン二無水物；
- 22 . 4 , 4 ' - (ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸無水物；
- 23 . ビス（3 , 4 - ジカルボキシフェニル）スルホキシド二無水物；
- 24 . テトラヒドロフラン - 2 , 3 , 4 , 5 - テトラカルボン酸二無水物； 30
- 25 . ピラジン - 2 , 3 , 5 , 6 - テトラカルボン酸二無水物；
- 26 . チオフェン - 2 , 3 , 4 , 5 - テトラカルボン酸二無水物；
- 27 . フェナントレン - 1 , 8 , 9 , 10 - テトラカルボン酸二無水物；
- 28 . ペリレン - 3 , 4 , 9 , 10 - テトラカルボン酸二無水物；
- 29 . ビス - 1 , 3 - イソベンゾフランジオン；
- 30 . ビス（3 , 4 - ジカルボキシフェニル）チオエーテル二無水物；
- 31 . ビシクロ - [2 , 2 , 2] - オクテン - (7) - 2 , 3 , 5 , 6 - テトラカルボン酸 - 2 , 3 , 5 , 6 - 二無水物；
- 32 . 2 - (3 ' , 4 ' - ジカルボキシフェニル)5 , 6 - ジカルボキシベンゾイミダゾール二無水物； 40
- 33 . 2 - (3 ' , 4 ' - ジカルボキシフェニル)5 , 6 - ジカルボキシベンゾオキサゾール二無水物；
- 34 . 2 - (3 ' , 4 ' - ジカルボキシフェニル)5 , 6 - ジカルボキシベンゾチアゾール二無水物；
- 35 . ビス（3 , 4 - ジカルボキシフェニル）2 , 5 - オキサジアゾール 1 , 3 , 4 - 二無水物；
- 36 . ビス 2 , 5 - (3 ' , 4 ' - ジカルボキシジフェニルエーテル) 1 , 3 , 4 - オキサジアゾール二無水物；
- 37 . その他同種のもの；
- 38 . それらの酸、酸エステルおよび酸ハロゲン化物エステル誘導体、 50

が含まれる。

【0055】

本発明で特に好まれる代表的な二無水物には、ピロメリット酸二無水物 (PMDA)、4,4'-オキシジフタル酸無水物 (ODPA)、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)1,1,1,3,3,3,-ヘキサフルオロプロパン二無水物 (6FDA)、2,2'-ビス[4-(3,4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン二無水物、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物 (BTDA) および3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 (BPD) が含まれる。

【0056】

本発明の本実施形態で有用である適切な芳香族ジアミン (およびその官能性誘導体) の例には以下のもの:

1. 2,2ビス-(4-アミノフェニル)プロパン;
2. 4,4'-ジアミノジフェニルメタン;
3. 4,4'-ジアミノジフェニルスルフィド;
4. 3,3'-ジアミノジフェニルスルホン;
5. 4,4'-ジアミノジフェニルスルホン;
6. 4,4'-ジアミノジフェニルエーテル (4,4'-ODA);
7. 3,4'-ジアミノジフェニルエーテル (3,4'-ODA);
8. 1,3-ビス-(4-アミノフェノキシ)ベンゼン (APB-134);
9. 1,3-ビス-(3-アミノフェノキシ)ベンゼン (APB-133);
10. 1,2-ビス-(4-アミノフェノキシ)ベンゼン;
11. 1,2-ビス-(3-アミノフェノキシ)ベンゼン;
12. 1,4-ビス-(4-アミノフェノキシ)ベンゼン;
13. 1,4-ビス-(3-アミノフェノキシ)ベンゼン;
14. 1,5-ジアミノナフタレン;
15. 2,2'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジン;
16. 4,4'-ジアミノジフェニルジエチルシラン;
17. 4,4'-ジアミノジフェニルシラン;
18. 4,4'-ジアミノジフェニルエチルホスフィンオキシド;
19. 4,4'-ジアミノジフェニル-N-メチルアミン;
20. 4,4'-ジアミノジフェニル-N-フェニルアミン;
21. 1,2-ジアミノベンゼン (OPD);
22. 1,3-ジアミノベンゼン (MPD);
23. 1,4-ジアミノベンゼン (PPD);
24. 2,5-ジメチル-1,4-ジアミノベンゼン;
25. 2,5-ジメチル-1,4-フェニレンジアミン (DPX);
26. トリフルオロメチル-2,4-ジアミノベンゼン;
27. トリフルオロメチル-3,5-ジアミノベンゼン;
28. 2,2-ビス(4-アミノフェニル)1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン (6Fジアミン);
29. 2,2-ビス(3-アミノフェニル)1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン;
30. ベンジジン;
31. 4,4'-ジアミノベンゾフェノン;
32. 3,4'-ジアミノベンゾフェノン;
33. 3,3'-ジアミノベンゾフェノン;
34. m-キシリレンジアミン;
35. p-キシリレンジアミン;
36. ビスアミノフェノキシフェニルスルホン;

10

20

30

40

50

37. 4, 4' - イソプロピリデンジアニリン ;
 38. N, N - ビス - (4 - アミノフェニル) メチルアミン ;
 39. N, N - ビス - (4 - アミノフェニル) アニリン
 40. 3, 3' - ジメチル - 4, 4' - ジアミノビフェニル ;
 41. 4 - アミノフェニル - 3 - アミノベンゾエート ;
 42. 2, 4 - ジアミノトルエン ;
 43. 2, 5 - ジアミノトルエン ;
 44. 2, 6 - ジアミノトルエン ;
 45. 2, 4 - ジアミン - 5 - クロロトルエン ;
 46. 2, 4 - ジアミン - 6 - クロロトルエン ;
 47. 2, 4 - ビス - (- アミノ - t - ブチル) トルエン ;
 48. ビス - (p - - アミノ - t - ブチルフェニル) エーテル ;
 49. p - ビス - 2 - (2 - メチル - 4 - アミノペンチル) ベンゼン ;
 50. 1 - (4 - アミノフェノキシ) - 3 - (3 - アミノフェノキシ) ベンゼン ;
 51. 1 - (4 - アミノフェノキシ) - 4 - (3 - アミノフェノキシ) ベンゼン ;
 52. 2, 2 - ビス - [4 - (4 - アミノフェノキシ) フェニル] プロパン (BAP)
 P) ;
 53. ビス - (4 - (4 - アミノフェノキシ) フェニルスルホン (BAPS) ;
 54. 4, 4' - ビス (3 - アミノフェノキシ) ジフェニルスルホン (m - BAPS)
) ;
 55. 4, 4' - ビス - (アミノフェノキシ) ビフェニル (BAPB) ;
 56. ビス (4 - [4 - アミノフェノキシ] フェニル) エーテル (BAPE) ;
 57. 2, 2' - ビス - (4 - フェノキシアニリン) イソプロピリデン ;
 58. 2, 4, 6 - トリメチル - 1, 3 - ジアミノベンゼン ;
 59. 4, 4' - ジアミノ - 2, 2' - トリフルオロメチルジフェニルオキシド ;
 60. 3, 3' - ジアミノ - 5, 5' - トリフルオロメチルジフェニルオキシド ;
 61. 4, 4' - トリフルオロメチル - 2, 2' - ジアミノビフェニル ;
 62. 4, 4' - オキシ - ビス - [(2 - トリフルオロメチル) ベンゼンアミン] ;
 63. 4, 4' - オキシ - ビス - [(3 - トリフルオロメチル) ベンゼンアミン] ;
 64. 4, 4' - チオ - ビス - [(2 - トリフルオロメチル) ベンゼン - アミン] ;
 65. 4, 4' - チオビス - [(3 - トリフルオロメチル) ベンゼンアミン] ;
 66. 4, 4' - スルホキシル - ビス - [(2 - トリフルオロメチル) ベンゼンアミン] ;
 67. 4, 4' - スルホキシル - ビス - [(3 - トリフルオロメチル) ベンゼンアミン] ;
 68. 4, 4' - ケト - ビス - [(2 - トリフルオロメチル) ベンゼンアミン] ;
 69. その他同種のもの、
 が含まれる。
 【0057】
 好ましい芳香族ジアミンには、1, 4 - ジアミノベンゼン (PPD)、1, 3 - ジアミノベンゼン (MPD)、4, 4' - ジアミノジフェニルエーテル (4, 4' - ODA)、3, 4' - ジアミノジフェニルエーテル (3, 4' - ODA)、1, 3 - ビス - (4 - アミノフェノキシ) ベンゼン (APB - 134)、1, 3 - ビス - (3 - アミノフェノキシ) ベンゼン (APB - 133)、2, 2 - ビス - [4 - (4 - アミノフェノキシ) フェニル] プロパン (BAPP)、ビス - (4 - (4 - アミノフェノキシ) フェニルスルホン (BAPS)、4, 4' - ビス (3 - アミノフェノキシ) ジフェニルスルホン (m - BAPS)、4, 4' - ビス (アミノフェノキシ) ビフェニル (BAPB)、ビス (4 - [4 - アミノフェノキシ] フェニル) エーテル (BAPE)、2, 2' - ビス (トリフルオロメチル) ベンジジンおよび2, 2 - ビス - (4 - アミノフェニル) - 1, 1, 1, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパン (6Fジアミン) が含まれる。
 40
 50

【0058】

脂肪族ジアミンおよび脂環式ジアミンはまた、本発明のポリアミック酸前駆体（および続くポリイミド）を作製するのに好都合である、有用なジアミンモノマー（一般に共ジアミン（co-diamines））である。有用な脂肪族ジアミンは、1,4-テトラメチレンジアミン、1,5-ペンタメチレンジアミン（PMD）、1,6-ヘキサメチレンジアミン（HMD）、1,7-ヘプタメチレンジアミン、1,8-オクタメチレンジアミン、1,9-ノナメチレンジアミン、1,10-デカメチレンジアミン（DMD）、1,11-ウンデカメチレンジアミン、1,12-ドデカメチレンジアミン（DDD）、1,16-ヘキサデカメチレンジアミンである。有用な脂環式ジアミンは、パラアミノシクロヘキシルメタン（PACM）、イソホロンジアミン（IPD）およびジアミノシクロヘキサン（特に1,4-ジアミノシクロヘキサン）である。10

【0059】

本発明のジアミンを、単独で使用してもよく、あるいはまた、2種以上のジアミンの混合物で使用してもよい。ジアミンおよびテトラカルボン酸二無水物を、慣用な方法、または慣用でない方法によって反応させてポリアミック酸を得ることができる。ポリアミック酸を生成させるのに用いられる方法は当技術分野でよく知られているが、本明細書では論じられていない。

【0060】

芳香族ポリアミック酸は、実質的に等モル量の前記芳香族テトラカルボン酸と芳香族ジアミン成分とを、適当な重合温度、例えば175以下、より好ましくは約90以下、最も好ましくは50以下で重合させることによって調製され得る。この反応は、不活性有機溶媒中で、温度に応じて約1分から数日間で起こる。芳香族テトラカルボン酸および芳香族ジアミン成分を、有機溶媒に、混合物として、または溶液としてそのまま加えることができ、あるいは有機溶媒を該成分に加えることができる。20

【0061】

有機溶媒は、重合成分の1つまたはすべてを溶解することができる。さもなければ、溶媒は、すべての重合成分およびポリアミック酸と実質的に反応性がなく、かつ重合反応に悪影響を及ぼす可能性のある不純物が本質的でないものでなければならない。

【0062】

好ましい溶媒には、一般に、通常液体であるN,N-ジアルキルカルボキシルアミドが含まれる。他の好ましい溶媒には、カルボキシルアミド、特にN,N-ジメチルホルムアミドおよびN,N-ジメチルアセトアミドのようなより低分子量のメンバーが含まれる。この部類の溶媒のさらに他の有用な化合物は、N,N-ジエチルホルムアミドおよびN,N-ジエチルアセトアミドである。有用である他の溶媒には、ジメチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロリドン、N-シクロヘキシル-2-ピロリドン、テトラメチルウレア、ジメチルスルホン、ヘキサメチルホスホルアミド、テトラメチレンスルホン、ジグリム、ピリジン等が含まれる。該溶媒を、単独で使用することができ、または互いに組み合わせて使用することができ、あるいはトルエン、キシレン、ベンゾニトリルおよびジオキサンのような他の余り好ましくない、すなわちより貧な溶媒と組み合わせて使用することができる。3040

【0063】

使用する溶媒の量は、ポリアミック酸溶液の75から90重量%の範囲であることが好ましい。その理由は、この濃度によって最適の分子量/粘度がもたらされることが分かっているからである。

【0064】

芳香族テトラカルボン酸および芳香族ジアミン成分を絶対等モル量で使用する必要はない。分子量を調節するために、ジアミン成分に対するテトラカルボン酸成分のモル比は、0.90から1.10、典型的には0.98から1.02の範囲にすることができる。

【0065】

1つの実施形態では、ポリアミック酸溶液は、5から40重量%、好ましくは10から50

25重量%のポリアミック酸ポリマーを含む。

【0066】

ポリアミック酸とフルオロポリマーとを適切に相互分散させた後、ポリアミック酸の結合を、脱水環化反応(cyclo-dehydration)、閉環反応にかけてポリイミドを得ることができる。これは典型的に、化学的転化プロセスまたは熱的転化プロセスを用いて実施される。

【0067】

化学的転化プロセスでは、ポリアミック酸溶液を、転化用化学薬品中に浸漬するか、また転化用化学薬品と混合する。この実施形態では、転化用化学薬品は、第三級アミン触媒および無水の脱水材料である。好ましい無水の脱水材料は無水酢酸であり、これは、ポリアミック酸中のアミック酸(アミド酸)基のモル過剰量、典型的にはポリアミック酸の当量当たり約2.0から2.4モルでしばしば使用される。匹敵する量の第三級アミン触媒がしばしば用いられる。

【0068】

無水酢酸に加えて、本発明で有用である他の使用できるより低級の脂肪酸無水物には、プロピオン酸、酪酸および吉草酸の無水物、ならびにこれらを相互に混合した無水物が含まれる。また、芳香族モノカルボン酸が有用で、例えば安息香酸、ナフト工酸等であり、これらの酸は、無水物、または炭酸およびギ酸、ならびに脂肪族ケテンを伴ってもよい。ケテンは酸の強力脱水によって得られるカルボン酸の無水物とみなされ得る。

【0069】

好ましい第三級アミン触媒は、ピリジンおよび-ピコリンであり、これらは典型的に無水の脱水材料のモル当たり0から数モルの範囲の種々の量で用いられる。好ましいピリジンおよび-ピコリンとほぼ同じ活性を有する第三級アミンを使用することもできる。それらには、-ピコリン、3,4-ルチジン、3,5-ルチジン、4-メチルピリジン、4-イソプロピルピリジン、N,N-ジメチルベンジルアミン、イソキノリン、4-ベンジルピリジン、N,N-ジメチルドデシルアミン、トリエチルアミン等が含まれる。

【0070】

転化用化学薬品はおおよそ室温またはそれ以上で反応して、ポリアミック酸をポリイミドに転化する。化学的転化反応は、好ましくは15から120の温度で行い、該反応はより高い温度では非常に早く、より低い温度では遅い。

【0071】

化学的に処理したポリアミック酸溶液を、加熱した転化用表面にキャストまたは押出すことができる。溶媒を溶液から蒸発させ、ポリアミック酸を一部化学的にポリイミドに転化させる。溶液はポリアミック酸-ポリイミドゲルの形態をとる。あるいはまた、ポリアミック酸溶液を、希釈溶媒を有しているかまたは有していない無水物成分および第三級アミン成分からなる転化用化学薬品浴中に押出すことができる。アミック酸基のイミド基への転化率は、接触時間および温度にもよるが、通常は約25から75%で完了する。

【0072】

ゲルは高い溶媒含有量にもかかわらず自己支持性である。該ゲルを、抽出、コーティングまたは何らかの他の手段で処理してもしなくてもよい。1つの実施形態では、続けて乾燥させて、水、残留溶媒および残留する転化用化学薬品を除去し、そしてポリアミック酸を完全にポリイミドに転化させる。該乾燥を、その時点でポリアミック酸をポリイミドへ完全に転化させない比較的の穏やかな条件で行うことができ、あるいは、より高い温度を用いて、乾燥および転化を同時にを行うことができる。

【0073】

ゲルは、乾燥および転化のステップの間に除去されなければならない非常に多量の液体を有するので、ゲルは望ましくない収縮を回避するために、乾燥の間に抑制されなければならない。連続生産では、例えば、拘束用のテンタークリップまたはテンターチップを用いたテンターフレームにおいて、フィルムを端部で保持することができる。

【0074】

10

20

30

40

50

フィルムとして生産する場合、高温を短時間使用して、フィルムを乾燥させ、同一直上で、フィルムをポリイミド／フルオロポリマーブレンドフィルムに変えることができる。該フィルムを、少なくとも1秒間200から550の温度まで加熱することができる。一般に、少ない熱と短い時間は、厚いフィルムよりも薄いフィルムに対して必要とされる。

【0075】

そうした乾燥と変換の間、フィルムを過度の収縮から抑制することができ、それどころか、当初の寸法の200%と同程度まで延伸することができる。フィルム製造では、延伸を、長手方向または横方向のどちらでも、また両方向にも行うことができる。望むなら、ある制限された程度の収縮を可能にするように、拘束を提供することもできる。

10

【0076】

他の硬化方法では、ポリアミック酸／フルオロポリマー微細粉末の混合ポリマーを金属箔上にキャストする。これは一般にキャストオン金属(cast-on-metal)法またはキャストオン銅(cast-on-copper)法と称される。ここで、金属層とポリマーを加熱し、それによってポリアミック酸をポリイミドに硬化させるようにする。得られるものは、金属上のポリマー製品である。

【0077】

自立型(stand alone)フィルムか、またはキャストオン金属製品のどちらかのポリマーブレンドフィルム複合体は、フルオロポリマー樹脂(すなわち「低損失」および「低誘電率」)とポリイミド樹脂(すなわち機械的強度特性および化学的／熱的な耐性)の両方に固有の特性を有している。自立型フィルムの形態では、本発明の複合体は、ワイヤラップまたはフレキシブル回路積層体用のベースフィルムのようなエレクトロニクスタイプの基板として有用であり得る。本発明のフィルムを、誘電層、または特に低損失層として、多層プリント回路基板に積層させることもできる。

20

【0078】

本発明のフィルムは、レジスト層材料、「プレプレグ」材料、半導体パッケージ用のシーリング材料、纖維補強複合材料用マトリックス、膜、または成形材料等としても有用であり得る。

【0079】

本発明の1つの実施形態では、(硬化後の)ブレンドされたポリイミド／フルオロポリマーフィルムを、ブレンドフィルムの片側または両側上で金属層に積層する。一般的に、金属層は銅、ニッケル、チタンまたは様々な金属の合金でできた金属箔の形態である。

30

【0080】

他の方法では、ブレンドフィルムを硬化させ、次いで、スパッタリングと電気メッキ操作で金属化して複合ブレンドフィルム-金属層積層体を形成することができる。この方法では、ブレンドフィルムがまず硬化され(すなわち、ポリアミック酸をポリイミドへ硬化させる)、次いで金属の種コーティング(seed coat)がスパッタコーティングされ、次いで電気メッキされるか、あるいは既存の金属箔に単に積層される。スパッタリング操作では、金属の種コーティングをブレンド複合フィルムの片側または両側に配置した後、次に、電気メッキ浴を用いて、より厚い金属のコーティングを「プレートアップ(plated-up)」する。スパッタおよびメッキ金属化操作(ならびにキャストオン金属操作および金属箔積層操作)は当技術分野でよく知られており、本明細書での詳しい説明は必要としない。

40

【0081】

本発明の他の実施形態では、ポリイミド／フルオロポリマー組成物を、液体、ペースト、フィルムおよび他の積層基板および／または同様のものに組み込んで、スクリーン印刷、溶液コーティング、スプレーコーティングおよび射出成形に使用する。本発明の組成物を、フレキシブル回路の内側の層として(最終的に)使用するために、フィルムまたはプリント回路基板、特に、少なくとも1つの他の導電性層を有するフィルム上に、キャストまたは共押出しすることができる。

【0082】

50

慣用のフルオロポリマー樹脂とは異なって、本発明の複合フルオロポリマー - ポリイミド樹脂は一般に、高温や化学溶剤に曝した場合に、優れた寸法安定性を有している。本発明の組成物はまた、銅または他の導電性層とはるかに適合する熱膨張係数を有している。これらの組成物は(330を超える)高温加工により簡単に加工され、かつ、コールドフローの寸法不安定性(すなわちクリープ)に対して、より抵抗力がある。

【0083】

1つの実施形態では、本発明のポリマー複合体は、薄いフィルムの形態である。これらのフィルムは、以下の、10、20、30、40、50、60、70、80、90、100、110、120、130、140、150、160、170、180、190および200ミクロンのうちの任意の2つの数値の間であり、かつその2つの数値を含む範囲の厚さを有することができる。フィルムの形態のポリイミド - フルオロポリマー組成物は、以下の表に見られるような有利な特性の組合せを提供する。60重量%を超えてフルオロポリマー成分を充填した場合、どのフルオロポリマーとどのポリイミドを選択したかにもよるが、ほとんどの配合において相転移が観察される。フルオロポリマー成分の組成が高い場合、フィルムの物理的特性は、フルオロポリマーフィルムに良く似ている。フルオロポリマー濃度が低い場合(例えば1つの実施形態では、15重量%未満)、ポリイミドフィルムの物理的特性に対するわずかな変化のみが一般に認められる。

【0084】

本発明の1つの実施形態では、基板の表面の50%超がフルオロポリマーである。他の実施形態では、表面の少なくとも1つの面に沿ったフルオロポリマー成分の大部分は单一連続相である。こうした実施形態では、单一連続相は典型的に、少なくとも0.05、0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、15、20、25、50または60ミクロンの厚さで規定される。

【0085】

他の実施形態では、本発明の基板は、以下の、10、20、30、40、50、60、70、80、90、100、110、120、130、140、150、160、170、180、190および200ミクロンのうちの任意の2つの数値の間であり、かつその2つの数値を含む範囲の総厚を有する。他の実施形態では、基板の少なくとも20、30、40、50または60重量%は单一連続相である。他の実施形態では、基板の少なくとも40、50、60、70または80重量%は、2つの別個の連続相によって規定される。他の実施形態では、基板は、以下の、2.0、2.1、2.2、2.3、2.4、2.5、2.6、2.7、2.8、2.9、3.0、3.1、3.2、3.3、3.4、または3.5のうちの任意の2つの数値の間であり、かつその2つの数値を含む範囲の誘電率を提供する。

【0086】

本発明の基板を、多層積層体に組み込むことができ、および/または集積回路用のレベル1のパッケージング基板(level one packaging substrate)のような集積回路デバイスに組み込むことができる。本発明の基板はまた、より大きい集積回路アセンブリの基板としてレベル2のパッケージングで使用され得る。

【0087】

1つの実施形態では、本発明による基板は、集積回路ダイを直接的にまたは間接的に支持または保護し、かつ、表面上に導電性通路をさらに含み、あるいはまた(または加えて)、基板内でまたは基板を通して導電性通路を提供する。1つの実施形態では、本発明による基板は、チップオンリード('COL')パッケージ、チップオンフレックス('COF')パッケージ、リードオンチップ('LOC')パッケージ、オプトエレクトロニックパッケージ、フラットワイヤ(flat wire)用途、マルチチップモジュール('MCM')パッケージ、ボールグリッドアレイ('BGA'または'μ-BGA')パッケージ、チップスケールパッケージ('CSP')またはテープ自動化ボンディング('TAB')パッケージのようなICパッケージング構成物の構成要素として使用される。

【0088】

10

20

30

40

50

あるいはまた、本発明による基板は、以下のもの、すなわちワイヤボンド、導電性金属およびはんだバンプの1つまたは複数を有する導電性通路を含むウエハーレベルの集積回路パッケージング基板の構成要素として使用され得る。

【0089】

1つの実施形態では、本発明による基板は、高速デジタルアンテナ用の基板、または、マイクロ波信号の受信もしくは送信（またはマイクロ波信号のトランシーバー交信、すなわち受信と送信の両方）に使用される基板のような高速デジタル用途に使用される。「マイクロ波信号」とは、歴史的に「マイクロ波」と称されているものよりも大きくない電磁波長を意味し、歴史的にマイクロ波と称されているものよりも小さい波長を含む。本発明の基板はまた、フレキシブルまたはリジッドのどちらかの回路基板に組み込まれ得る。

10

【0090】

別の実施形態では、本発明による基板は、ワイヤもしくはケーブルラップのような1つまたは複数の導電性ワイヤまたはケーブル用のハウジングの全部もしくは一部として使用され、あるいは航空宇宙の配線用途に一般的に使用される「フラットワイヤ」のハウジング構成要素として使用される。

【0091】

本発明の組成物は、任意選択的に、レオロジー充填材、シリコンゲル、シリカ、炭素、リン酸二カルシウム、アルミナ、チタニア、ゼオライト、エアーゾル(air-sol)製品、（および／または他の金属酸化物充填材）のような追加の成分を含有することができる。選択する本発明の個々の実施形態にもよるが、有用である他の任意選択の添加剤には、

20

1. 固体潤滑剤（例えば、二硫化モリブデン、グラファイト、窒化ホウ素、一酸化鉛および鉛粉末）、

2. 1種または複数の補強材料（すなわち、ガラス繊維、炭素繊維、芳香族ポリアミド繊維、チタン酸カリウム繊維およびガラスビーズ）、

3. 酸化防止剤、

4. 熱安定剤、

5. 紫外線吸収剤、

6. 難燃剤、

7. 難燃相乗剤、

8. 帯電防止剤、

9. 潤滑剤、

10. 液晶ポリマー、

11. 着色剤および

12. 本発明の任意の実施形態に有用な慣用の添加剤または慣用でない添加剤が含まれる。

30

【0092】

本発明のポリイミド樹脂組成物を、射出成形、押出成形、回転成形などの知られている加工方法によって成形することができ、実際的な用途に使用され得る。

以下に、本発明の好ましい態様を示す。

【1】 単独でまたは多層構造の成分として電子用途または電気用途に有用である単一層基板であって、単一層基板は少なくともポリイミド成分およびフルオロポリマー成分のポリマーブレンドを含み、

40

a. フルオロポリマー成分は、100重量部のポリイミド成分当たり、以下の、9、10、15、20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75、80、90、95、100、110および120重量部のうちの任意の2つの値の間であり、かつその2つの値を含む範囲にあり、

b. フルオロポリマー成分は、

i. 以下の、5、4、3、2、1、0.8、0.6、0.5、0.4、0.3、0.2、0.1、0.08、0.06、0.04または0.02ミクロンのうちの任意の2つの値の間であり、かつその2つの値を含む範囲の平均粒径を有するフルオロポリマー微細粉

50

末から誘導され、かつ

i i . 3 7 5 、 3 7 0 、 3 6 5 、 3 5 0 、 3 2 5 、 3 0 0 、 2 8 0 、 2 7 5 、 2 6 5 または 2 5 0 以下の融解温度を有することを特徴とする単一層基板。

[2] 単独でまたは多層構造の成分として電子用途または電気用途に有用である外側表面と内部コアとを有する単一層基板であって、単一層基板は少なくともポリイミド成分およびフルオロポリマー成分のポリマープレンドを含み、

a . フルオロポリマー成分は、100重量部のポリイミド成分当たり、以下の、9、10、15、20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75、80、90、95、100、110および120重量部のうちの任意の2つの値の間であり、かつその2つの値を含む範囲にあり、

b . 不均衡な量のフルオロポリマー成分は基板の外側表面と一体化しており、

c . 不均衡な量のポリイミドは基板の内部コアと一体化しており、

d . 外側表面のフルオロポリマー成分は、

i . 0 . 0 5 ミクロンよりも大きい平均厚さを有し、

i i . 以下の、5、4、3、2、1、0 . 8 、 0 . 6 、 0 . 5 、 0 . 4 、 0 . 3 、 0 . 2 、 0 . 1 、 0 . 0 8 、 0 . 0 6 、 0 . 0 4 または 0 . 0 2 ミクロンのうちの任意の2つの値の間の範囲の平均粒径を有するフルオロポリマー微細粉末から誘導され、かつ、

i i i . 3 7 5 、 3 7 0 、 3 6 5 、 3 5 0 、 3 2 5 、 3 0 0 、 2 8 0 、 2 7 5 、 2 6 5 または 2 5 0 以下の融解温度を有することを特徴とする単一層基板。

[3] 基板表面の50%超はフルオロポリマーであることを特徴とする[1]に記載の単一層基板。

[4] 表面の少なくとも1つの面に沿った大部分のフルオロポリマー成分が、単一連続相であることを特徴とする[3]に記載の単一層基板。

[5] 単一連続相は、少なくとも0 . 0 5 、 0 . 1 、 0 . 2 、 0 . 3 、 0 . 4 、 0 . 5 、 1 、 2 、 3 、 4 、 5 、 6 、 7 、 8 、 9 、 1 0 、 1 1 、 1 2 、 1 5 、 2 0 、 2 5 、 5 0 または 6 0 ミクロンの厚さを規定することを特徴とする[4]に記載の単一層基板。

[6] 以下の、0 . 1 、 0 . 2 、 0 . 3 、 0 . 4 、 0 . 5 、 0 . 6 、 0 . 7 、 0 . 8 、 0 . 9 、 1 . 0 、 1 . 1 、 1 . 2 、 1 . 3 、 1 . 4 、 1 . 5 、 1 . 6 、 1 . 7 および 1 . 7 5 % のうちの任意の2つの値の間であり、かつその2つの値を含む範囲の吸水率値を有することを特徴とする[5]に記載の単一層基板。

[7] ポリイミド前駆体溶液およびフルオロポリマー微細粉末を混合し、かつ、その混合物を、フルオロポリマー微細粉末の凝集体を平均5、4、3、2 . 5 、 2 、 1 、 0 . 5 、 0 . 2 、 0 . 1 、 0 . 0 5 または 0 . 0 2 ミクロン未満に小さくするのに十分なせん断力および温度にかけることによって、基板を部分的に作製することを特徴とする[6]に記載の単一層基板。

[8] フルオロポリマー相の少なくとも一部はまた、金属に積層されることを特徴とする[7]に記載の単一層基板。

[9] 以下の、0 . 1 、 0 . 2 、 0 . 3 、 0 . 4 、 0 . 5 、 0 . 6 、 0 . 7 、 0 . 8 、 0 . 9 、 1 . 0 、 1 . 1 、 1 . 2 、 1 . 3 、 1 . 4 、 1 . 5 、 1 . 6 、 1 . 7 および 1 . 7 5 % のうちの任意の2つの値の間であり、かつその2つの値を含む範囲の吸水率値を有し、かつ、散逸損失が1MHzで0 . 0 0 0 5 から 0 . 0 0 2 0 の範囲内であることを特徴とする[8]に記載の単一層基板。

[10] 基板は、以下の、10、20、30、40、50、60、70、80、90、100、110、120、130、140、150、160、170、180、190および200ミクロンのうちの任意の2つの値の間であり、かつその2つの値を含む範囲の総厚を有することを特徴とする[1]に記載の単一層基板。

[11] 基板の少なくとも20、30、40、50または60重量%は、単一連続相であることを特徴とする[10]に記載の単一層基板。

[12] 基板の少なくとも40、50、60、70または80重量%は、2つの別個の連続相によって規定されることを特徴とする[10]に記載の単一層基板。

10

20

30

40

50

[13] ポリイミド成分は、1種または複数の二無水物成分を1種または複数のジアミン成分と接触させることによって、少なくとも部分的にもたらされるポリアミック酸前駆体から誘導され、二無水物成分は、ピロメリット酸二無水物、4,4'-オキシジフタル酸無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)1,1,1,3,3,3,-ヘキサフルオロプロパン二無水物(6FDA)、2,2'-ビス[4-(3,4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン二無水物、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、およびこれらの組合せからなる群から選択されることを特徴とする[1]に記載の単一層基板。

[14] ポリイミド成分は、1種または複数の二無水物成分と1種または複数のジアミン成分を接触させることによって、少なくとも部分的にもたらされるポリアミック酸前駆体から誘導され、ジアミン成分は、1,4-ジアミノベンゼン、1,3-ジアミノベンゼン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル(4,4'-ODA)、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル(3,4'-ODA)、1,3-ビス-(4-アミノフェノキシ)ベンゼン(APB-134)、1,3-ビス-(3-アミノフェノキシ)ベンゼン(APB-133)、2,2-ビス-[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン(BAPP)、ビス-(4-(4-アミノフェノキシ)フェニルスルホン(BAPS)、4,4'-ビス(アミノフェノキシ)ビフェニル(BAPB)、ビス(4-[4-アミノフェノキシ]フェニル)エーテル(BAPE)、2,2'-ビス-(4-アミノフェニル)-1,1,1,3,3-ヘキサフルオロプロパン(6Fジアミン)、およびこれらの組合せからなる群から選択されることを特徴とする[1]に記載の単一層基板。

[15] フルオロポリマー成分は、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コポリマー(PFA)、クロロトリフルオロエチレンポリマー(CTFE)、テトラフルオロエチレンクロロトリフルオロエチレンコポリマー(TFE/CTFE)、エチレンクロロトリフルオロエチレンコポリマー(ECTFE)、およびポリビニリデンフルオリド(PVDF)、ポリ(テトラフルオロエチレン-co-ヘキサフルオロプロピレン)(FEP)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、およびポリ(エチレン-co-テトラフルオロエチレン)(ETFE)を含む群から選択されるフルオロポリマー成分から誘導されることを特徴とする[1]に記載の単一層基板。

[16] 板の誘電率は、以下の、2.0、2.1、2.2、2.3、2.4、2.5、2.6、2.7、2.8、2.9、3.00、3.1、3.2、3.3、3.4および3.5のうちの任意の2つの値の間であり、かつその2つの値を含むことを特徴とする[1]に記載の単一層基板。

[17] 液晶ポリマー成分をさらに含むことを特徴とする[1]に記載の単一層基板。

[18] 前記基板は、高速デジタルアンテナの全部または一部を含むことを特徴とする[1]に記載の単一層基板。

[19] 前記基板は、マイクロ波受信機、マイクロ波送信機またはマイクロ波トランシーバーの構成要素であることを特徴とする[1]に記載の単一層基板。

[20] 前記基板は、多層のフレキシブル回路基板またはリジッド回路基板の構成要素であることを特徴とする[1]に記載の単一層基板。

[21] 前記基板は、レベル1またはレベル2の回路パッケージの構成要素であることを特徴とする[1]に記載の単一層基板。

[22] 前記基板が、1本または複数の導電性ワイヤまたは導電性ケーブル用のハウジングの全部または一部を構成することを特徴とする[1]に記載の単一層基板。

[23] 充填材をさらに含むことを特徴とする[1]に記載の単一層基板。

[24] シリコンゲル、シリカ、炭素、ゼオライト、エアーゾル製品、および金属酸化物からなる群から選択される充填材をさらに含むことを特徴とする[1]に記載の単一層基板。

[25] リン酸二カルシウム、アルミナ、およびチタニアからなる群から選択される充

10

20

20

30

40

50

填材をさらに含むことを特徴とする[1]に記載の单一層基板。

[26] 基板はパッケージング構成物の構成要素であって、パッケージング構成物は、チップオンリード(「COL」)パッケージ、チップオンフレックス(「COF」)パッケージ、リードオンチップ(「LOC」)パッケージ、マルチチップモジュール(「MCM」)パッケージ、オプトエレクトロニックパッケージ、フラットワイヤ用途、ポールグリッドアレイ(「BGA」または「μ-BGA」)パッケージ、チップスケールパッケージ(CSP)またはテープ自動化ボンディング(「TAB」)パッケージであることを特徴とする[1]に記載の基板。

[27] 基板は導電性通路を含む集積回路パッケージング基板の構成要素であって、前記通路は、以下の群、すなわち、ワイヤボンド、導電性金属およびはんだバンプのうちの1つまたは複数のメンバーを含むことを特徴とする[1]に記載の基板。 10

【実施例】

【0093】

これらに限定されないが、本発明を示す以下の実施例を参照することによって、本発明の有利な特性を認めることができる。別段の指示がない限り、すべての部とパーセンテージは重量による。上記の考察、および実施例においてRHは相対湿度を意味する。

【0094】

3つのフィルム細片(約1インチ×5インチ(約2.5cm×12.7cm)の大きさ)を85°F(29)、85%相対湿度に設定した恒温槽中に48時間置いて、ポリイミドフィルムの「吸水率」を測定した。すべてのフィルム細片の重量を、恒温槽の処理の前後で測定した。全部で3つのフィルム細片に対する平均パーセントを吸水率(%)として記録した。これを熱重量分析で、35から180まで10/分の速度で実施した。 20

【0095】

続いて、フルオロポリマー-ポリイミドブレンドフィルムを、330から380の温度で、ロールアニーリング化銅(roll-annealed copper)に積層し、ポリイミド/フルオロポリマー-金属クラッドを形成した。ポリイミド/フルオロポリマー銅-クラッド積層体の「剥離強さ」の結果を、ASTM法のIPC-TM-650、試験法No.2.4.9Dで測定した。

【0096】

(実施例1~5)

3つの成分、ポリアミック酸、フルオロポリマー微細粉末および極性溶媒からなるスラリーを調製した。40gのジメチルアセトアミド溶媒をブレンダーに加えた。ZONYL(登録商標)微細化粉末をハンマーミルにかけ、325と400メッシュのスクリーンフィルターの両方を通じて篩にかけて、MP-1600から誘導された微細粉末を形成した。「微細粉末」のMP-1600を形成した後、10gを計量して、溶媒を含むブレンダーに加えた。ブレンダーを1分間低速で始動し、次いでさらに数分間高速に上昇させた。ジメチルアセトアミドで溶解された、20重量%のポリアミック酸溶液10gを、ブレンダーに加えて1分間攪拌した。ポリアミック酸溶液をジアミンと二無水物から誘導した。この場合、ジアミンは4,4'-ODAであり、二無水物はPMDAであった。 30

【0097】

次に、同じ2つのモノマーを用いて高粘度のポリアミック酸溶液を調製した。最初に、低粘度のポリアミック酸(約50ポアズ)を、PMDAと4,4'-ODA(4,4'-ODAが化学量論的に若干過剰)から、約20重量%の溶液濃度で調製した。低粘度のポリアミック酸溶液が約2000ポアズの最終粘度に達するまで、少量のPMDA溶液(該PMDA溶液はPMDAを6重量%含む)を、低粘度のフルオロポリマー分散液に加えた。

【0098】

最後に、高粘度のポリアミック溶液(2000ポアズの粘度で)を、以下の表1の所定の濃度で、フルオロポリマースラリーと混合した。本発明にとって、これらのブレンドは「混合ポリマーブレンド」として知られている。 40 50

【0099】

混合したポリマーを、高真空(full vacuum)で1時間脱気して閉じ込められたガスを除去した。混合したポリマーブレンドのすべてを、キャストフィルムの厚さを制御するための、金属キャスティングバーと、ガラスプレート上のテープのラインとを用いて、ガラスプレート上に別々にキャストした。各実施例について、25ミクロン厚の混合ポリマー層をガラス上にキャストした。

【0100】

次に、ガラスプレートを、ホットプレート上に置き、90°で30分間加熱して過剰の溶媒を除去し、部分的に硬化したシートを形成させた。部分的に乾燥させたフィルムシートを、ガラスプレートから剥がし、金属フレームにピン止めして、最終的な硬化のために、フィルム端部の機械的な張りを保った。フィルムを金属フレーム内で10分間、350°で硬化させてポリアミック酸のイミド化を完了させた。ポリイミド／フルオロポリマーブレンドフィルムを以下の濃度で形成させた。

【0101】

【表3】

表1：フルオロポリマー微細粉末充填材の充填率および物質収支シート

最終フィルム濃度	スラリー部分の内訳			ポリアミック酸
最終ポリイミド中の フルオロポリマーの 充填率 (%)	ZONYL(登録商 標) MP-1600か ら誘導された 微細粉末 (g)	DMAc (g)	スラリーから の20重量%ポリ アミック酸 (g)	20重量%の高粘 度ポリアミック 酸 (g)
20(実施例-1)	10	40.0	10	190
30(実施例-2)	17.2	68.6	10	190
40(実施例-3)	26.7	106.7	10	190
50(実施例-4)	40	160.0	10	190
60(実施例-5)	60	240.0	10	190

10

20

30

【0102】

上記実施例1～5について、以下の結果が測定された。

【0103】

【表4】

表2: ZONYL MP-1600から誘導された微細粉末を充填したポリイミドフィルムの選択された特性

実験番号	フルオロポリマー成分の充填率	引張応力(Kpsi)/伸び率(%)	1MHzでの誘電率/散逸率	絶縁耐力(V/mi ¹)	剥離強さ(pli)	熱膨張係数(CTE)(ppm/K)/寸法安定性(%)	吸水率(%)
実施例-1	FP-20%	11.5/31.2	3.11/0.0019	3400	0.4	70.7/0.11	1.75%
実施例-2	FP-30%	10.5/32.2	3.01/0.0017	2900	1.6	60.0/0.07	1.27%
実施例-3	FP-40%	7.5/23.7	2.84/0.0015	2700	4.8	55.4/0.05	0.84%
実施例-4	FP-50%	5.6/22.4	2.61/0.0011	2800	6.3	71.3/0.09	0.69%
実施例-5	FP-60%	4.4/25.1	2.45/0.0009	3100	6.4	92.8/0.15	0.50%

FP—フルオロポリマー微細粉末

10

20

【0104】

(実施例6～10)

実施例6～10を、実施例1～5にしたがって調製した。しかし、これらの実施例では、フルオロポリマー樹脂微細粉末を、ZONYL(登録商標)MP-1600の代わりに、MP-1100から得た。

【0105】

MP-1100はMP-1600と比べて、より低分子量の「微細化」粉末である。また、フルオロポリマースラリーおよび高粘度のポリアミック酸の両方のために調製されるポリアミック酸を、実質的に等モル量の4,4'-ODAおよびPMDAから得た。その部分を表3に示す。

30

【0106】

【表5】

表3：フルオロポリマー微細粉末充填材の充填率および物質収支シート

最終フィルム濃度	スラリー部分の内訳			ポリアミック酸
ポリイミド中のフルオロポリマー微細粉末の充填率(重量%)	ZONYL(登録商標)MP-1100から誘導された微細粉末(g)	DMAc(g)	スラリーからの20重量%ポリアミック酸(g)	20重量%の高粘度ポリアミック酸(g)
20(実施例-6)	10	40	10	190
30(実施例-7)	17.2	68.6	10	190
40(実施例-8)	26.7	106.7	10	190
50(実施例-9)	40	160	10	190
60(実施例-10)	60	240	10	190

40

【0107】

上記実施例6～10について、以下の結果が測定された。

【0108】

50

【表6】

表4: MP-1100から誘導された微細粉末を充填したPMDA/4, 4ODAポリイミドの選択された特性

実験番号	フルオロポリマー成分の充填率	引張応力(Kpsi)/伸び率(%)	1MHzでの誘電率/散逸率	絶縁耐力(V/mil)	剥離強さ(pli)	熱膨張係数(CTE)(ppm/K)/寸法安定性(%)	吸水率(%)
実施例-6	FP-20%	12.1 /24.5	3.09 /0.0018	3000	0.8	65.8/0.12	1.34%
実施例-7	FP-30%	11.3 /31.4	2.98 /0.0017	2800	2.4	63.6/0.08	0.99%
実施例-8	FP-40%	7.7 /18.8	2.81 /0.0015	2500	3.9	55.0/0.06	0.78%
実施例-9	FP-50%	5.7 /17.8	2.57 /0.0010	2500	5.7	72.3/0.09	0.45%
実施例-10	FP-60%	3.4 /10.7	2.40 /0.0007	3000	6.1	93.9/0.18	0.38%

FP-フルオロポリマー微細粉末

10

20

【0109】

(実施例11~17)

実施例11~17を、実施例1~5にしたがって調製した。しかし、高粘度のポリアミック酸を調製するために使用したモノマーを変更した。等モル比の4, 4'-ODAおよびPMDAを用いる代わりに、3つのモノマーを使用した。

【0110】

これらの実施例では、二無水物成分としてピロメリット酸二無水物(PMDA)およびオキシジタル酸無水物(ODPA)の混合物を使用し、ジアミン成分として等モル量のAPB-134(アミノフェノキシベンゼン)を使用した。

30

【0111】

得られたポリイミド(すなわち、フルオロポリマー成分を全く有していないポリイミド)は、約210から240の範囲のガラス転移温度を有し、熱可塑性ポリイミドと考えられるだろう。このポリイミドは、400を超えるガラス転移温度を有する、4, 4'-ODAおよびPMDAから誘導されたポリイミドと全く対照的である。スラリー調製用に用いられるポリアミック酸を、4, 4'-ODAとPMDAから誘導した。

【0112】

これらの実施例のためのフルオロポリマー成分を、ポリイミドに対して約50重量%の一定の重量比で保持した。フルオロポリマー微細粉末の種類を、様々な低分子量および高分子量のフルオロポリマー「微細化」粉末(例えば、MP-1000およびMP-1100およびMP-1500およびMP-1600)から調節して誘導した。中間の範囲の分子量の「微細化」粉末(例えばMP-1200、MP-1300およびMP-1400)をまた、ハンマーミリングの前に出発材料として使用して、微細粉末を形成させた。これらの実施例の結果を表5に示す。

40

【0113】

【表7】

表5：熱可塑性ポリイミド中の様々な分子量の微細粉末の選択された特性

実験番号	微細粉末 に変えた ZONYL MP (登録商標) の種類	引張応力 (Kpsi)/ 伸び率 (%)	1MHzでの 誘電率/ 散逸率	絶縁 耐力 (V/mil)	剥離 強さ (pli)	熱膨張 係数 (CTE)/ (ppm/K)/ 寸法安定性 (%)	吸 水 率 (%)
実施例-11	MP1000- 50%	5.1 /21.5	2.55 /0.0013	2400	3.8	90.2 /0.11	0.29%
実施例-12	MP1100- 50%	5.7 /17.8	2.57 /0.0010	2500	5.7	72.3 /0.09	0.35%
実施例-13	MP1200- 50%	7.4 /24.6	2.50 /0.0012	2300	6.4	69.5 /0.08	0.42%
実施例-14	MP1300- 50%	12.7 /32.5	2.51 /0.0014	2100	7.9	53.0 /0.06	0.48%
実施例-15	MP1400- 50%	11.4 /27.3	2.53 /0.0013	2300	6.7	58.1 /0.07	0.50%
実施例-16	MP1500- 50%	12.1 /26.9	2.56 /0.0014	2200	6.1	55 /0.06	0.53%
実施例-17	MP1600- 50%	13.0 /28.5	2.60 /0.0012	1800	6.3	54.1 /0.06	0.51%

【0114】

(実施例18～20)

以下の実施例を、実施例1～5にしたがって調製した。しかし、これらの実施例でのフルオロポリマーは、市販の「微細化」フルオロポリマー粉末（例えばZONYL（登録商標）MP製品）から誘導されなかった。これらの微細粉末は、デュポン社からTEFLON（登録商標）およびZONYL（登録商標）の商品名で販売されている、典型的なフルオロポリマー樹脂から誘導された（粉碎および篩分けされた）。TEFLON（登録商標）樹脂は典型的に非常に大きな粒径を有し、様々な分子量を有している。これらの樹脂は、微細粉末を最終的に形成するために、ハンマーミルにおける非常に長い粉碎時間と、篩分けとが必要である。

【0115】

平均粒径を小さくするために、上記のフルオロポリマー樹脂を粉碎した。これらの3つのポリマー樹脂を1:1重量比のドライアイスと混合して、粉碎するための実験室スケールの「ハンマーミル」内に配置し、続いて、325メッシュのスクリーンを通して、粉碎した粉末を篩分した。次いで、該樹脂を400メッシュのスクリーンに数回通した。

【0116】

これらの実施例でのフルオロポリマー樹脂の粒径は、0.08ミクロンから5ミクロンの範囲まで小さくなつた。これらの3つの実施例の平均粒径は、具体的には0.4から0.8ミクロンであった。いくつかの選択した特性を表6に示す。

【0117】

実施例18では、ポリ(テトラフルオロエチレン-co-パーフルオロ[アルキルビニルエーテル]) (PFA) フルオロポリマー樹脂を使用した。結果を表6に示す。

【0118】

10

20

30

40

【表8】

表6：ポリイミド中の様々な微細粉末の選択された特性

実験番号	使用したフルオロポリマー成分樹脂の種類	引張応力(Kpsi)/伸び率(%)	1MHzでの誘電率/散逸率	絶縁耐力(V/mil)	剥離強さ(pli)	熱膨張係数(CTE)(ppm/K)/寸法安定性(%)	吸水率(%)
実施例-18	PFA-50%	14.5 /30.4	2.47 /0.0008	2900	8.1	37.1 /0.04	0.29%
実施例-19	ZONYL-50%	11.2 /21.4	2.49 /0.0007	2500	6.3	41.2 /0.05	0.36%
実施例-20	TEFLON-50%	10.2 /17.3	2.45 /0.0006	2200	5.2	82.4 /0.10	0.36%

10

【0119】

(比較例1)

4,4'-ODAおよびPMDAを、実質的に等モル比で使用して高粘度のポリアミック酸溶液を調製した。まず、低粘度のポリアミック酸(約50ポアズ)を、約20重量%の溶液濃度で調製した。少量のPMDA溶液(該溶液はPMDAを6重量%含む)を、低粘度のポリアミック酸に加えた。PMDA溶液を加えて、ポリアミック酸溶液が約2000ポアズの最終粘度に達するまで、高せん断力下で低粘度のポリアミック酸とブレンドした。

20

【0120】

高粘度のポリアミック溶液を高真空で1時間脱気して、閉じ込められたガスを除去した。ポリマーを、キャストフィルムの厚さを制御するための、金属キャスティングバーと、ガラスプレート上のテープのラインとを用いて、ガラスプレート上にキャストした。25ミクロン厚のポリマー層をキャストした。

30

【0121】

次に、ガラスプレートを、ホットプレート上に置き、30分間90まで加熱して過剰の溶媒を除去し、部分的に硬化したシートを形成させた。部分的に乾燥したフィルムシートを、ガラスプレートから剥がし、金属フレームにピン止めして、最終的な硬化のために、フィルム端部の機械的な張りを保った。フィルムを金属フレーム内で10分間、350で硬化させて、ポリアミック酸のイミド化を完了させた。以下の特性を有する高純度のポリイミドフィルムが形成された。

【0122】

【表9】

表7：フルオロポリマー樹脂充填材を全く有していない高純度の熱硬化性ポリイミドのフィルム特性

40

実験番号	使用したフルオロポリマー成分はなし	引張応力(Kpsi)/伸び率(%)	1MHzでの誘電率/散逸率	絶縁耐力(V/mil)	剥離強さ(pli)	熱膨張係数(CTE)(ppm/K)/寸法安定性(%)	吸水率(%)
比較例-1	FP-0%	17.6 /52.2	3.34 /0.0018	5200	測定せず	54.8 /0.10	2.71%

50

【0123】

(比較例2)

比較例1にしたがって以下の比較例を調製したが、高粘度ポリアミック酸を調製するために使用されるモノマーを変更した。等モル比の4,4'-ODAとPMDAを用いる代わりに、3つのモノマーを使用した。この例では、二無水物成分としてピロメリット酸二無水物(PMDA)およびオキシジフタル酸無水物(ODPA)の混合物を使用し、ジアミン成分として等モル量のAPB-134(アミノフェノキシベンゼン)を使用した。

【0124】

得られたポリイミド(すなわちフルオロポリマー成分を有していない)は、約210から240の範囲のガラス転移温度を有していただろう。これは、ガラス転移温度を有していない4,4'-ODAおよびPMDAから誘導されるポリイミドと全く対照的である。すなわち、以下で使用されるポリイミドは熱硬化性ポリイミドではなく、測定可能なガラス転移温度を有する熱可塑性ポリイミドであった。

【0125】

【表10】

表8：フルオロポリマー成分を有していない熱可塑性ポリイミド

実験番号	使用したフルオロポリマー成分はなし	引張応力(Kpsi)/伸び率(%)	1MHzでの誘電率/散逸率	絶縁耐力(V/mil)	剥離強さ(pli)	熱膨張係数(CTE)(ppm/K)/寸法安定性(%)	吸水率(%)
比較例-2	FP-0%	18.2 /73.4	3.40 /0.0016	5000	8.2	63.9 /0.13	0.98%

【0126】

(比較例3～5)

実施例18～20にしたがって、以下の比較例を調製した。前述したように、実施例18～20で当初使用したフルオロポリマー樹脂は、出発時は微細粉末フルオロポリマーではなかった。出発時は、これらのフルオロポリマー樹脂は、200から500ミクロンの範囲の大きな粒径を有していた。以下の比較例では、これらのフルオロポリマーを、より小さい粒径範囲に粉碎しなかった。したがって、以下のデータは標準的なフルオロポリマー樹脂成分を用いた結果を表す。これらのフルオロポリマーは、TEFLON(登録商標)およびZONYL(登録商標)のような商品名で市販されている。

【0127】

ブレンドフィルムは非常に粗い表面を有しており、充填材成分としての樹脂のいくらかは、最終フィルムにおいて、依然として「樹脂形態」(すなわち、フィルム中に分散されたフルオロポリマーの塊)であった。

【0128】

乏しいフィルム品質のために、これらのフィルムの完全な評価は不可能であった。機械的特性(すなわち、引張強さおよび伸び率(%))は劣っており、表9で列挙される通りである。フィルムの粗い表面形態(topography)および不均一な厚さは、破壊されないとしても、特に高周波用途での使用を制限するだろう。

【0129】

10

20

30

40

【表 1 1】

表 9：ポリイミド中の様々なフルオロポリマー樹脂（非微細粉末）の選択された特性

実験番号	使用したフルオロポリマー成分の種類	引張応力(Kpsi)/伸び率(%)	1MHzでの誘電率/散逸率	絶縁耐力(V/mil)	剥離強さ(pli)	熱膨張係数(CTE)(ppm/K)/寸法安定性(%)	吸水率(%)
比較例-3	PFA-50%	7.4/4.1	測定せず	890	測定せず	測定せず	測定せず
比較例-4	ZONYL-50%	2.5/4.0	測定せず	1360	測定せず	測定せず	測定せず
比較例-5	TEFLON-50%	5.7/4.7	測定せず	650	6.4	測定せず	測定せず

10

【0130】

(比較例 6 および 7)

実施例 1 ~ 5 にしたがって以下の比較例を調製した。これらの比較例のためのフルオロポリマー樹脂は、より微細な粒径に粉碎されていない「微細化粉末」、ZONYL MP（登録商標）粉末であった。したがって、以下の表 10 のデータは、フルオロポリマー成分として標準的なフルオロポリマーの「微細化粉末」樹脂を用いた結果を表す。これらの「微細化粉末」は、粉碎および篩分けをせず、微細粉末を形成させなかった。

20

【0131】

これらのフルオロポリマーは、ZONYL MP（登録商標）という共通の商品名で市販されている。形成されたブレンドフィルムは比較的平滑な表面を有していたが、フルオロポリマーのフィルム表面への移動のレベルは、実施例の場合より小さかった。これは以下の表 10 の吸湿データによって立証された。すなわちフルオロポリマーの保護バリアーは、フィルム表面で実施例と比べて十分には形成されなかった。

【0132】

【表 1 2】

表 10：ポリイミド中の様々なZONYL MP（登録商標）「微細化」粉末【すなわち、非微細粉末】の選択された特性

30

実験番号	使用したフルオロポリマー成分の種類	引張応力(Kpsi)/伸び率(%)	1MHzでの誘電率/散逸率	絶縁耐力(V/mil)	剥離強さ(pli)	熱膨張係数(CTE)(ppm/K)/寸法安定性(%)	吸水率(%)
比較例-6	MP1600-30%	8.7 /26.3	3.03 /0.0023	測定せず	測定せず	測定せず	2.7%
比較例-7	MP1600-50%	6.5 /23.8	2.78 /0.0022	測定せず	5.8	測定せず	2.1%

40

フロントページの続き

(51)Int.CI.

F I

H 0 1 L 21/60 3 1 1 W

(72)発明者 イエ-リン リ

アメリカ合衆国 0 8 5 5 0 ニュージャージー州 プリンストン スリーブ ホロウ レーン
8

(72)発明者 ゲイリー ミン

アメリカ合衆国 4 3 1 1 3 オハイオ州 グローブ シティ ウッズ クレセント 2 7 7 5

審査官 大光 太朗

(56)参考文献 特開2002-203430 (JP, A)

特開平02-286743 (JP, A)

特開平03-292365 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.CI., DB名)

H 0 5 K 1 / 0 3

C 0 8 K 3 / 0 0

C 0 8 L 2 7 / 1 2

C 0 8 L 7 9 / 0 8

H 0 1 L 2 1 / 6 0