

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-47933

⑬ Int. Cl.⁵

B 32 B 15/08
C 08 G 73/10
C 08 L 79/08

識別記号

R
NTE
LRE

庁内整理番号

7148-4F
8830-4J
8830-4J

⑭ 公開 平成4年(1992)2月18日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 ポリイミド-金属複合フィルム

⑯ 特 願 平2-155067

⑰ 出 願 平2(1990)6月15日

⑱ 発 明 者 松 浦 徹 東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日本電信電話株式会社内

⑲ 発 明 者 佐 々 木 重 邦 東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日本電信電話株式会社内

⑲ 発 明 者 西 史 郎 東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日本電信電話株式会社内

⑲ 発 明 者 安 藤 慎 治 東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日本電信電話株式会社内

⑳ 出 願 人 日本電信電話株式会社 東京都千代田区内幸町1丁目1番6号

㉑ 代 理 人 弁理士 中 本 宏 外2名

明 細 書

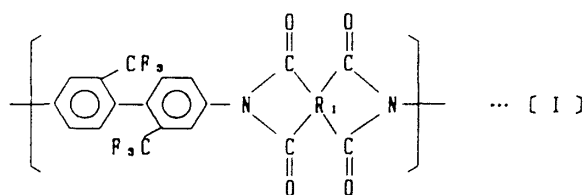
1. 発明の名称

ポリイミド-金属複合フィルム

2. 特許請求の範囲

1. ポリイミド層と金属層が主構成要素である

ポリイミド-金属複合フィルムにおいて、該
ポリイミド層が、下記一般式 I :



(式中R₁は4価の有機基を示す)で表される
繰返し単位を有するポリイミド、ポリイミド
共重合体、又はポリイミド混合物で形成され
ていることを特徴とするポリイミド-金属複
合フィルム。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、ポリイミド-金属複合フィルムに
係わり、特に誘電率が小さく、更に透明性に優
れたポリイミドを用いたポリイミド-金属複合
フィルムに関する。

〔従来の技術〕

プラスチック層と金属層からなるプラスチッ
ク-金属複合フィルムは、種々の用途に用いら
れている。例えば銅箔などの金属箔と絶縁性の
プラスチックフィルムからなるフレキシブルプ
リント配線板は、民生用、情報通信用などに広
く用いられている。このフレキシブルプリント
基板に用いられるプラスチック複合フィルム
には、いくつかの性能が要求される。フレキシ
ブルプリント基板上に電子部品を組込む場合に
は、半田を用いるためフレキシブルプリント基
板用のプラスチック-金属複合フィルムには耐
熱性が要求される。またフレキシブルプリント
基板に搭載される電子部品が高速化されてき
ていくことから、プリント基板上の配線も高速化

が要求される。配線の高速化を達成するためには、フレキシブルプリント基板に使用されるプラスチックの誘電率が小さいことが要求される。

またフレキシブルプリント基板以外の用途としては人工衛星の外側に使用し、人工衛星内部を一定温度に保持する役割を持っている熱制御材料がある。この熱制御材料に用いられるプラスチック-金属複合フィルムは、宇宙空間で用いられるために耐熱性に優れていることが要求されると共に、プラスチック層を通過してきた太陽光を金属層で反射する機能が要求されることから、プラスチック層には透明性が要求される。

プラスチック-金属複合フィルムのその他の一般的な用途としては、静電防止、電磁波シールドを目的とした用途がある。

このようにプラスチック-金属複合フィルムには用途により、耐熱性、低誘電率性、透明性が要求される。

従来のプラスチック-金属複合フィルムに用いられるプラスチックとしては、主にフレキシブルプリント基板用として価格が比較的安く、吸湿性が小さいなどの特徴を有しているポリエステルが民生用を中心として用いられている。しかしポリエステルの用いたプラスチック-金属複合フィルムは、耐熱温度が低く、200～300℃の半田付工程で熱収縮が起こるため種々の実装上の工夫を施さなければならない。これに対してプラスチック-金属複合フィルムのプラスチックとしてポリイミドを用いた場合は耐熱性には特に問題はないが、誘電率が比較的大きくフレキシブルプリント基板とした時に現在要求されている高速化は達成できない。また人工衛星の熱制御材料としては、ポリイミドの透明性が悪く、太陽光を反射する性能に劣るという問題がある。

[発明が解決しようとする課題]

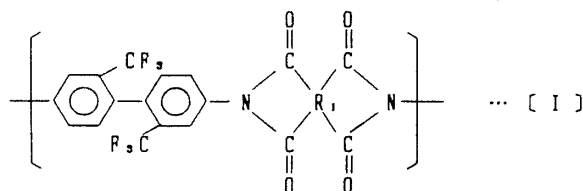
このように従来のプラスチック-金属複合フィルム又はポリイミド-金属複合フィルムの中

で種々の要求条件を満足するものはない。

本発明は、種々の用途に利用可能なポリイミド-金属複合フィルム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]

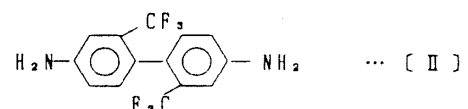
本発明を概説すれば、本発明はポリイミド-金属複合フィルムに関する発明であって、ポリイミド層と金属層が主構成要素であるポリイミド-金属複合フィルムにおいて、該ポリイミド層が、下記一般式 I :



(式中 R₁ は 4 価の有機基を示す) で表される繰返し単位を有するポリイミド、ポリイミド共重合体、又はポリイミド混合物を用いることを特

徴とする。

本発明者らは、前記の目的を達成するため、種々のポリイミドを製造し、それらの耐熱性、誘電率、透明性について種々検討した結果、ジアミン成分として下記式 II :



で表される 2, 2'-ビス (トリフルオロメチル) -4, 4'-ジアミノビフェニルを用いて製造したポリイミド、ポリイミド共重合体、又はポリイミド混合物は、耐熱性に優れ、誘電率が小さく、かつ透明性が良好であることを見出した。

以下、本発明をより詳細に説明する。

本発明に用いるポリイミド、ポリイミド共重合体、及びポリイミド混合物を製造する時に使用するテトラカルボン酸二無水物としては、例えばピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ペ

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、2,2'-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)-ヘキサフルオロプロパン二無水物、トリフルオロメチルピロメリット酸二無水物、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、ヘプタフルオロプロピルピロメリット酸二無水物等が挙げられる。この中でピロメリット酸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トリフルオロメチルピロメリット酸二無水物、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、ヘプタフルオロプロピルピロメリット酸二無水物等の製造方法は特願昭63-165056号明細書に記載されている。

またジアミンとしては2,2'-ビス(トリフルオロメチル)-4,4'-ジアミノビフェニルを単独で用いるのが好ましいが、それ以外のジアミ

ンを併用してもよい。その場合のジアミンとしては、3,3'-ビス(トリフルオロメチル)-4,4'-ジアミノビフェニル、2,2'-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニル、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニル、4,4'-ジアミノ-*p*-テルフェニル等が挙げられる。2,2'-ビス(トリフルオロメチル)-4,4'-ジアミノビフェニルの製造方法は、例えば日本化学会誌、第1972巻、第3号、第675~676頁(1972)に記載されている。

本発明に使用するポリイミド、ポリイミド共重合体、及びポリイミド混合物の前駆体であるポリアミック酸の製造方法は、通常のパリアミック酸の製造条件と同じでよく、一般的には*N*-メチル-2-ピロリドン、*N,N*-ジメチルアセトアミド、*N,N*-ジメチルホルムアミドなどの極性有機溶媒中で反応させる。本発明においてはジアミンまたテトラカルボン酸二無水物とも単一化合物で用いるばかりでなく、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、複数又は単一のジアミンのモル数の合計と複数又は単一のテトラカルボン酸二無水物のモル数の合計が等しいかほぼ等しくなるようにする。

本発明のポリイミド-金属複合フィルムの製造方法は、一般のプラスチック-金属複合フィルム、ポリイミド-金属複合フィルムの製造方法が使用できる。例えば金属箔上にワニス状のポリイミド樹脂又はポリイミドの前駆体であるポリアミック酸樹脂をコーティングし、熱処理して本発明のポリイミド-金属複合フィルムを得ることができる。また本発明の構成要素であるポリイミド、ポリイミド共重合体、又はポリイミド混合物のフィルムをあらかじめ作製し、そのフィルム上に金属層を例えば真空蒸着法により形成して本発明のポリイミド-金属複合フィルムを得ることができる。

金属層としては、種々のものを使用できるが例えば金、銀、銅、アルミニウム、ニッケルなどの導電性金属、並びにこれらの金属を主成分

とする合金などが使用できる。

このような一連の工程を経て、ポリイミド-金属複合フィルムが形成できる。

[実施例]

以下実施例により本発明のポリイミド-金属複合フィルムについて詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されない。

下記各例中、ポリイミドの各特性の数値は以下に示す値である。誘電率は1kHzでの値である。熱分解温度は窒素気流下10℃/分の昇温速度で測定した。光透過損失は、ポリイミドフィルムにカブラプリズムを通して波長633nmのHe-Neレーザのビーム光をフィルム内に透過させ、このとき発生する散乱光の強度をフィルム面に垂直な方向から測定し、透過経路に沿う散乱光強度の変化から光透過損失を計算し、求めた。

実施例1

三角フラスコにピロメリット酸二無水物43.6g(0.2mol)と式IIの構造式で示される2,

2'-ビス(トリフルオロメチル)-4,4'-ジアミノジフェニル 64.0 g (0.2mol)、及びN,N-ジメチルアセトアミド(DMA) 1000 gを加えた。この混合物を窒素雰囲気下、室温で3日間かくはんし、ポリアミック酸のDMA溶液を得た。この溶液の粘度は約80ポアズであった。

前記のポリアミック酸溶液を使用して35 μ mのアルミ箔及び銅箔上にコーティングし、窒素雰囲気下で70℃で2時間、160℃で1時間、250℃で30分、更に350℃で1時間で加熱キュアし、金属がアルミニウムと銅のポリイミド-金属複合フィルムを得た。

この金属がアルミニウムのポリイミド-金属複合フィルムを10% HCl水溶液に浸し、アルミ箔を溶解して膜厚30 μ mの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は610℃、波長633nmでの光透過損失は0.85 dB/cm、誘電率は3.2であった。

更にこのポリイミドフィルムに銀をイオンブ

レーティング法で0.2 μ m蒸着し、金属が銀のポリイミド-金属複合フィルムを得た。

実施例2～6

実施例1において使用したピロメリット酸無水物の代りに、後記表1に示した酸無水物を用いて、実施例1と同様の方法により金属が銅、アルミニウム、銀のポリイミド-金属複合フィルムを得た。これに使用したポリイミドフィルムの熱分解温度、光透過損失、誘電率を表1に他の例と共に示した。

実施例7～15

実施例1において使用したピロメリット酸無水物の代りに、表1に示した酸無水物の混合物を用いて、実施例1と同様の方法により金属が銅、アルミニウム、銀のポリイミド-金属複合フィルムを得た。これに使用したポリイミドフィルムの熱分解温度、光透過損失、誘電率を表1に示した。

実施例16

実施例1で作製したポリアミック酸溶液17

gと実施例4で作製したポリアミック酸溶液33gを混合し、実施例1に示した方法により金属が銅、アルミニウム、銀のポリイミド-金属複合フィルムを得た。これに使用したポリイミドフィルムの熱分解温度、光透過損失、誘電率を表1に示した。

実施例17～20

実施例16において実施例1で作製したポリアミック酸溶液と実施例4で作製したポリアミック酸溶液の重量比を表1の実施例17～20に示した重量比に置き換え、実施例16と同様の方法で金属が銅、アルミニウム、銀のポリイミド-金属複合フィルムを作製した。これに使用したポリイミドフィルムの熱分解温度、光透過損失、誘電率を表1に示した。

比較例1

比較例1は従来のポリイミドであるピロメリット酸二無水物と4,4'-ジアミノジフェニルエーテルから得られるポリイミドであり、これに比較して本発明の構成要素であるポリイミドは

いずれも誘電率は小さく、また透明性に優れている。

表 1 各例のポリイミドフィルムの特性

例	酸 無 水 物 等	誘 電 率	熱 分 解 温 度 (℃)	光 透 過 損 失 (dB/cm)
実施例 1	ピロメリット酸二無水物	3.2	610	0.85
実施例 2	3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物	3.3	602	0.80
実施例 3	3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物	3.4	585	0.82
実施例 4	2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)-ヘキサフルオロプロパン二無水物	2.8	569	0.50
実施例 5	トリフルオロメチルピロメリット酸二無水物	2.8	584	0.65
実施例 6	1,4-ジ(トリフルオロメチル)ピロメリット酸二無水物	2.6	496	0.63
実施例 7	実施例 1 の酸無水物 10mol% 実施例 4 の酸無水物 90mol%	3.0	529	0.53
実施例 8	実施例 1 の酸無水物 20mol% 実施例 4 の酸無水物 80mol%	3.0	542	0.56
実施例 9	実施例 1 の酸無水物 30mol% 実施例 4 の酸無水物 70mol%	2.9	544	0.60
実施例 10	実施例 1 の酸無水物 40mol% 実施例 4 の酸無水物 60mol%	3.2	545	0.63
実施例 11	実施例 1 の酸無水物 50mol% 実施例 4 の酸無水物 50mol%	2.9	541	0.67
実施例 12	実施例 1 の酸無水物 60mol% 実施例 4 の酸無水物 40mol%	3.1	551	0.73
実施例 13	実施例 1 の酸無水物 70mol% 実施例 4 の酸無水物 30mol%	3.2	557	0.76

表 1 (続き)

例	酸 無 水 物 等	誘 電 率	熱 分 解 温 度 (℃)	光 透 過 損 失 (dB/cm)
実施例 14	実施例 1 の酸無水物 80mol% 実施例 4 の酸無水物 20mol%	2.8	557	0.79
実施例 15	実施例 1 の酸無水物 90mol% 実施例 4 の酸無水物 10mol%	3.1	598	0.82
実施例 16	実施例 1 のポリアミック酸 34wt% 実施例 4 のポリアミック酸 66wt%	2.8	546	0.59
実施例 17	実施例 1 のポリアミック酸 50wt% 実施例 4 のポリアミック酸 50wt%	2.9	561	0.67
実施例 18	実施例 1 のポリアミック酸 66wt% 実施例 4 のポリアミック酸 34wt%	3.1	569	0.67
実施例 19	実施例 1 のポリアミック酸 75wt% 実施例 4 のポリアミック酸 25wt%	3.1	588	0.73
実施例 20	実施例 1 のポリアミック酸 80wt% 実施例 4 のポリアミック酸 20wt%	3.0	598	0.80
比較例 1	酸無水物：ピロメリット酸二無水物 ジアミン：4,4'-ジアミノジフェニルエーテル	3.6	600	36 以下

〔発明の効果〕

以上述べたように、本発明のポリイミド-金属複合フィルムは、ポリイミド層が耐熱性に優れ、誘電率が小さく、かつ透明性が良好であるため、例えばフレキシブルプリント基板として用いたとき配線の高速化が達成でき、また熱制御材料として用いたとき太陽光の反射特性が良好になるという利点がある。

特許出願人	日本電信電話株式会社
代理人	中本宏
同	井上昭
同	吉嶺桂