

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

特許第3001119号
(P3001119)

(45)発行日 平成12年1月24日(2000.1.24)

(24)登録日 平成11年11月12日(1999.11.12)

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

B 3 2 B 15/08

B 3 2 B 15/08

R

C 0 8 G 73/10

C 0 8 G 73/10

C 0 9 D 179/08

C 0 9 D 179/08

Z

H 0 5 K 1/03

6 1 0

H 0 5 K 1/03

6 1 0 N

請求項の数1(全 5 頁)

(21)出願番号

特願平3-119108

(22)出願日

平成3年4月24日(1991.4.24)

(65)公開番号

特開平4-325236

(43)公開日

平成4年11月13日(1992.11.13)

審査請求日

平成9年10月29日(1997.10.29)

(73)特許権者

000004226

日本電信電話株式会社

東京都千代田区大手町二丁目3番1号

(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

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

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

100059258

弁理士 杉村 暁秀 (外1名)

審査官

嶋野 研一

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリイミドー金属複合フィルム

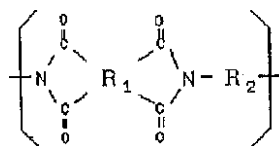
1

2

(57)【特許請求の範囲】

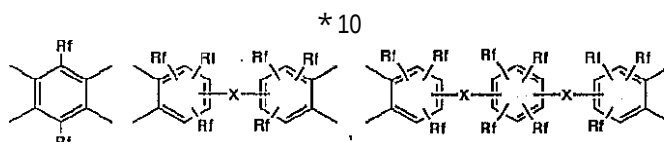
【請求項1】 ポリイミド層と金属層とを主構成要素とするポリイミド-金属複合フィルムにおいて、下記一般式I

【化1】



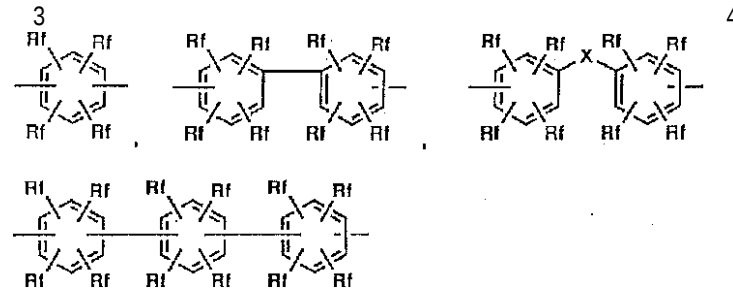
* (ここで式中R₁ は下記の構造式

【化2】

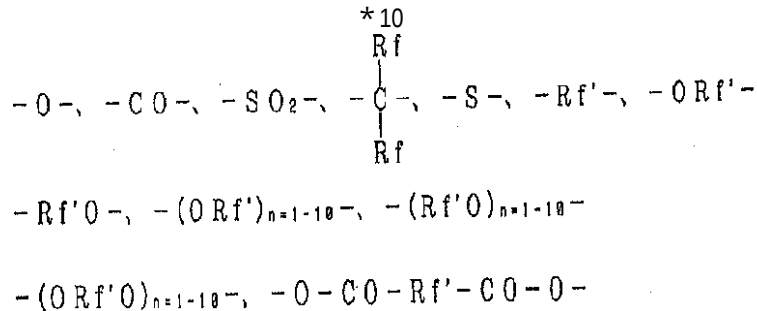


R₂ は下記の構造式

【化3】



ここで式中 R f はフッ素またはパーフルオロアルキル基、X は下記構造式



ここで式中 R f ' はパーフルオロアルキレン基を示す) で表わされる繰り返し単位を有するポリイミドまたはポリイミド共重合体またはポリイミド混合物を、ポリイミド層の主構成要素とすることを特徴とするポリイミド - 金属複合フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【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かかわり、特に誘電率が小さく、光通信に使用される波長域 (0.8 ~ 1.7 μm) の光の透過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ものである。

【0002】

【従来の技術】プラスチック - 金属複合フィルムは、可とう性、絶縁性、透明性を有するプラスチック層と導電性、光反射性を有する金属層からなり、フレキシブルプリント配線板や熱制御材料として、電気製品、カメラなどの民生機器から人工衛星外壁のような特殊用途に至るまで広く用いられている。これらの用途に用いられるプラスチック - 金属複合フィルムのプラスチック材料には、一般的に耐熱性、低誘電率性および耐候性が要求されている。一方、近年の急速な光通信技術の発展にともない、新しい光部品の開発が急がれている。その中でも光通信の近赤外光 (波長 1.3 μm、1.55 μm) を透過する透明層の上に金属層を作製することによって、光信号を電気信号により制御する技術が重要となっている。これまではこのような部品の透明層は石英によって作製されるのが一般的であったが、可とう性、易加工性、低価格性はもったプラスチック光学材料によってその作製が検討されている。この用途に用いられるプラスチック材料には、耐熱性、低誘電率性、耐候性のほかに近赤外光の高い透過性が要求される。本発明者らは特願平 2 - 15

5067において、フッ素化ポリイミドを用いたポリイミド - 金属複合フィルムが耐熱性、低誘電率性、可視光に対する透明性をあわせて満足し、フレキシブルプリント基板、熱制御材料、静電防止や電磁波シールドに適用可能であることを示した。しかし、このポリイミド材料には、炭素 - 水素結合の高調波に由来する吸収ピークが存在するので、近赤外域における透過性は問題があった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、耐熱性、低誘電率性、低吸水性に優れ、近赤外光、特に光通信に使用される波長域 (0.8 ~ 1.7 μm) の光の透過性に優れたプラスチック - 金属複合フィルムを提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、ポリイミド層と金属層とを主構成要素とするポリイミド - 金属複合フィルムにおいて、化 1 で表わされる繰り返し単位を有する全フッ素化ポリイミド、またはポリイミド共重合体またはポリイミド混合物をポリイミド層の主構成要素とする。本発明者らは、前記目的を達成するために分子構造内に水素を持たない全フッ素化ポリイミドが、近赤外域における高度の透過性、耐熱性、低誘電率、低吸水性を有していることを見出した。次いで種々のポリイミドまたは共重合体またはポリイミド混合物について金属複合フィルムを作製し、透過性と耐熱性について鋭意検討した結果、全フッ素化ポリイミドをプラスチック - 金属複合フィルムにおけるプラスチック部分の主構成要素として用いることにより、所期の目的を達成することができることを見出した。本発明のポリイミド - 金属複合フィルムの製造方法としては、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

イミド樹脂またはポリイミドの前駆体であるポリアミド酸樹脂をコーティングし、熱処理することにより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またはポリイミド共重合体また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することによっても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、種々のものが使用できるが、例えば金、銀、銅、アルミニウム、ニッケルなどの導電性金属およびこれらの金属を主成分とする合金などが使用できる。本発明のプラスチック部分を構成する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すべての 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。テトラカルボン酸および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。ここではテトラカルボン酸としての例を挙げると、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。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、分子内のアミノ基を除くアルキル基、フェニル環等の炭素に結合するすべての 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。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アミド酸の製造方法は、通常のポリアミド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が等しいかほぼ等しくなるようにする。前述のポリア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%であればよく(10 ~ 25 重量%であることが好ましい)、また前記ポリマー溶液の回転粘度(25) は、50 ~ 5000 ポアであることが好適である。所期の目的を達成するためには、フィルムの構成要素すべてが全フッ素化ポリイミドであることが好ましいが、全フッ素化していない酸無水物やジアミンを一部用いたとしても、その割合が小さければ大きな問題とはならない。

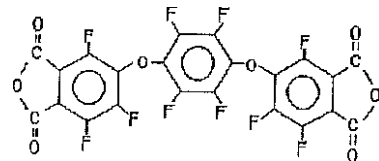
【0005】

【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るものではない。下記各例中、ポリイミドの誘電率は周波数 1 kHz での値であり、また光透過性は、紫外 - 可視吸収スペクトルを測定することにより行った。

【0006】実施例 1

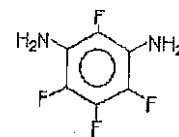
三角フラスコに、以下の構造式を持つ 1, 4 - ビス(3, 4 - ジカルボキシトリフルオロフェノキシ)テトラフルオロベンゼン二無水物

【化 5】



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

【化 6】



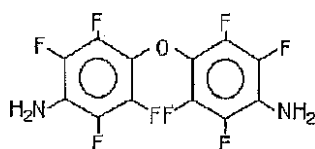
3.602g (20.0mmol)、および N, N - ジメチルアセトアミド(DMAC) 86gを加えた。この溶液を窒素雰囲気中、室温で 3 日間、攪拌し、ポリアミド酸の DMAc 溶液を得た。このポリアミド酸溶液を厚さ 35 μm のアルミ箔および銅箔上にコーティングし、窒素雰囲気下で 70 で 2 時間、160 で 1 時間、250 で 30 分、さらに 350

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 μm 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誘電率は 2.7 また波長 0.8 ~ 1.7 μm の範囲での光の吸収を測定したところ、図 1 に示す通り、水の吸収以外はほとんど認められなかった。以下に示す比較例 1 で作製した従来のポリイミドフィルムに比べて吸光度が小さかった。さら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 μm 蒸着し、金属が銀のポリイミド - 金属複合フィルムを得た。

【0007】実施例 2

実施例 1 において使用した 2, 4, 5, 6 - テトラフルオロ - 1, 3 - フェニレンジアミンの代わりに、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

【化 7】

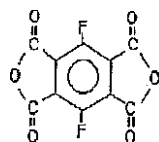


6.883g (20.0mmol) を用いて、実施例 1 と同様の方法により金属が銅、ミルニウム、銀のポリイミド - 金属複合フィルムを得た。このポリイミドフィルム分の誘電率は 2.7 であった。またこのフィルムの吸収スペクトルを測定したところ、波長 0.8 ~ 1.7 μm の範囲で水の吸収以外に吸収ピークはほとんど見られなかった。

【0008】実施例 3

実施例 2 において使用した 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の代わりに、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

【化 8】



5.082g (20.0mmol) 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。このポリイミドフィルム部分の誘電率は 2.7 であった。またこのフィルムの吸収スペクトルを測定したところ、波長 0.8 ~ 1.7 μm の範囲で水の吸収以外に吸収ピークはほとんど見られなかった。

【0009】実施例 4

実施例 1 において使用した 2, 4, 5, 6 - テトラフルオロ - 1, 3 - フェニレンジアミンのかわりに、2, 4, 5, 6 - テトラフルオロ - 1, 3 - フェニレンジアミン 1.801g (10mmol) 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 3.442g (10mmol) を混合したものをを用いて、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。このポリイミドフィルム部分の誘電率は 2.7 であった。またこのフィルムの吸収スペクトルを測定したところ、波長 0.8 ~ 1.7 μm の範囲で水の吸収以外に吸収ピークはほとんど見られなかった。

【0010】実施例 5

実施例 1 で作製したポリアミク酸溶液 7.26g と実施例 2 で作製したポリアミク酸溶液 8.90g 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。このポリイミドフィルム部分の誘電率は 2.7 であった。またこのフィルムの吸収スペクトルを測定したところ、波長 0.8 ~ 1.7 μm の範囲で水の吸収以外に吸収ピークはほとんど見られなかった。

【0011】比較例 1

比較例 1 は本発明者らが特願平 2 - 155067 で示したフッ素化ポリイミドを用いたポリイミド - 金属複合フィルムであり、このポリイミドフィルム部分の誘電率は 2.8 であった。また波長 0.8 ~ 1.7 μm の範囲での光の吸収を測定したところ、図 1 の破線で示すとおり、1.1 μm 付近に C - H 結合の伸縮振動の 3 倍音による吸収が、また 1.4 μm 付近には C - H 結合の伸縮振動の高調波と変角振動の結合音による吸収が、また 1.65 μm 付近では C - H 結合の伸縮振動の 2 倍音による吸収が現れた。これら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、また近赤外光の透過性に優れている。

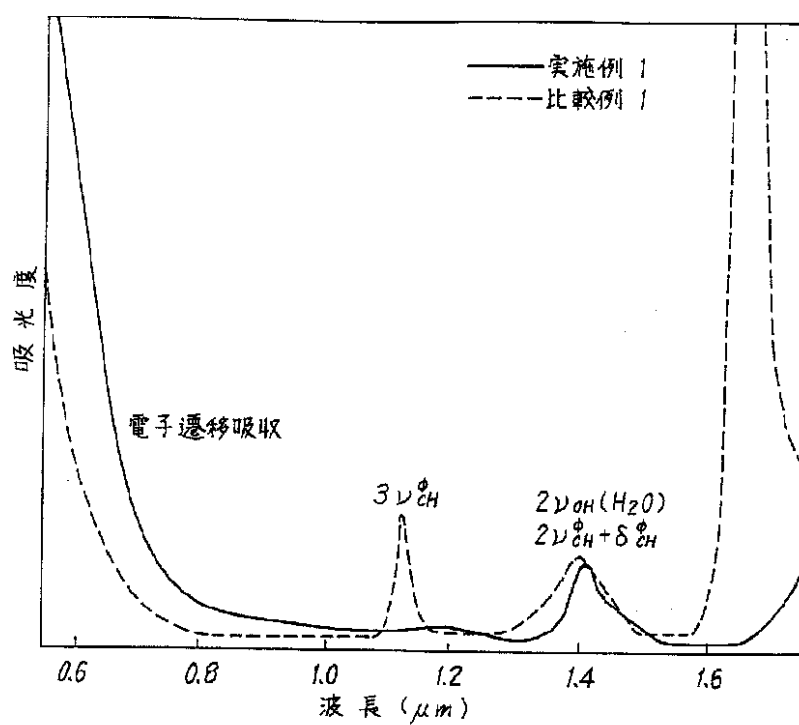
【0012】

【発明の効果】以上説明したように、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、かつ近赤外域の透過性が良好であるので、光通信用の近赤外光が透過する透明層の上に金属層を作製した光部品、または低誘電率性を利用して電子部品に適用できるという利点がある。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の実施例および従来例の金属複合フィルムの光の吸光度の波長依存性を示す図である。

【図1】



 フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

B32B 15/08

C08G 73/10

C09D 179/08

H05K 1/03 610