

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5357749号  
(P5357749)

(45) 発行日 平成25年12月4日(2013.12.4)

(24) 登録日 平成25年9月6日(2013.9.6)

(51) Int. Cl. F I  
**CO8L 79/08 (2006.01)** CO8L 79/08 A  
**CO8K 3/18 (2006.01)** CO8K 3/18  
**CO8L 27/12 (2006.01)** CO8L 27/12

請求項の数 1 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2009-502810 (P2009-502810)	(73) 特許権者	390023674 イー・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、デラウェア州、ウイルミントン、マーケット・ストリート 1007
(86) (22) 出願日	平成19年3月1日(2007.3.1)	(74) 代理人	100077481 弁理士 谷 義一
(65) 公表番号	特表2009-532521 (P2009-532521A)	(74) 代理人	100088915 弁理士 阿部 和夫
(43) 公表日	平成21年9月10日(2009.9.10)	(72) 発明者	カーティケヤン カナカラジャン アメリカ合衆国 43107 オハイオ州 ダブリン エイボン コート 344 最終頁に続く
(86) 国際出願番号	PCT/US2007/005461		
(87) 国際公開番号	W02007/117372		
(87) 国際公開日	平成19年10月18日(2007.10.18)		
審査請求日	平成22年2月26日(2010.2.26)		
(31) 優先権主張番号	11/395,735		
(32) 優先日	平成18年3月31日(2006.3.31)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

(54) 【発明の名称】 高周波数回路用途において有用なポリイミド系組成物を調製する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

容量性ポリイミド系組成物の調製方法であって、

(a) 非イオン性ハロゲン化分散剤を有機溶媒中に組み合わせ、分散性溶液を形成する工程と、

(b) 該分散性溶液に複数の無機容量性ドメインを組み込み、無機充填材成分を形成する工程であって、前記無機容量性ドメインは、結晶性チタン酸バリウム(BT)、チタン酸バリウムストロンチウム(BST)、ジルコン酸チタン酸鉛(PZT)、チタン酸鉛ランタン、ジルコン酸チタン酸ランタン(PLZT)、ニオブ酸鉛マグネシウム(PMN)、チタン酸カルシウム銅およびこれらの混合物からなる群から選択される材料で形成される工程と、

(c) 該無機充填材成分をポリアミド酸溶液と組み合わせ、混合ポリマー溶液を形成する工程と、

(d) 該混合ポリマー溶液を変換し、少なくとも60質量%のポリイミドベースポリマー、少なくとも4質量%の無機ドメイン、及び少なくとも0.1%の非イオン性ハロゲン化分散剤を含むポリイミド系組成物を形成する工程であって、分散剤の量は、1メガヘルツにおいて0.08未満のポリイミド系組成物の誘電正接を提供するのに十分である工程と、

を含むことを特徴とする方法。

【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、概して、電子型用途、特に平面型コンデンサ基材、コンデンサペースト等のような高周波電子回路用途において有用なポリイミド系組成物に関する。より具体的には、本発明は、電子型用途において有用な特性を有する無機添加剤、及び少なくとも1つの非イオン性ハロゲン化分散剤を含有するポリイミド系材料を対象とする。

## 【0002】

(関連出願の相互参照)

本出願は、参照によりその全体が本明細書に組み込まれる米国特許出願第11/395,735号(2006年3月31日出願)の利益を主張する。

10

## 【背景技術】

## 【0003】

米国特許第5,078,936号(パリッシュ(Parish)ら)は、導電性ポリイミド物品を開示している。該物品は、炭素系粒子を極性溶媒中でブレンドしてスラリーを形成し、次いで該スラリーをポリアミド酸と混合してポリイミド前駆体材料を形成することにより、調製される。次に、該前駆体材料を成形して構造物とし、ポリイミド系物品に変換する。

## 【0004】

米国特許第6,721,164号(アルベルトセン(Albertsen)ら)は、分散剤と組み合わせ有機ポリマー中に組み込まれる絶縁無機材料を開示している。

20

## 【0005】

【特許文献1】米国特許出願第11/395,735号

【特許文献2】米国特許第5,078,936号

【特許文献3】米国特許第6,721,164号

【特許文献4】米国特許第5,166,308号

【特許文献5】米国特許第5,298,331号

【特許文献6】米国特許第5,298,331号

## 【発明の開示】

## 【課題を解決するための手段】

## 【0006】

30

本発明は、電氣的及び機械的性能が改善されたポリイミド系材料、及びそれらの材料の製造方法も対象とする。本発明の組成物は、i. 少なくとも60、70、80、85、90又は95質量%の量のポリイミドベースポリマー；ii. ベースポリマー中の無機材料の不連続相、該無機材料は、容量性、抵抗性、導電性又は他の電子型特性を有し、該無機材料は、少なくとも4、5、10、15、20、25、30、35、又は40質量%の量で存在する；iii. 少なくとも0.1、0.2、0.5、0.8、1、1.2、1.5、2.0、3.0、4.0、5.0、10、又は15質量%の量の非イオン性ハロゲン化分散剤；及びiv. 0、2、5、10、12、15、20、25、又は30質量%の、充填材、加工助剤、着色剤等のような他の成分を含む。本発明の組成物は、概して、優れた高周波性能、及び同様に優れた機械的特性を有する。本発明の組成物は、分散剤及び無機材料をポリアミド酸溶液中に組み込み、次いで慣用の又は非慣用の手段でポリアミド酸溶液をポリイミドに変換することにより、製造することができる。

40

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0007】

チタン酸バリウムは、コンデンサ型用途のための有用な無機材料である。二酸化チタン、シリカ、及びアルミナのような他のセラミックスもまた有用であり得る。1つの実施形態においては、無機材料は、達成できる最小の商業的に実用的な粒径で使用される。水性及び非水性系に小さな粒子を分散させる技術的技法は多数あり、ここで繰り返す必要はない。1つの実施形態においては、(無機材料の)平均粒径は、500、250、100、又は50ナノメートル未満である。

50

## 【0008】

分散した粒子のサイズが非常に小さくなると、材料がもはや粒子ではなく、むしろ「溶解した固体」と考えられる状態に、移行が可能である。本発明の組成物中の無機材料は、粒子を包含するだけでなく、ベースポリマー中の（又はベースポリマー中に）溶解した固体をも包含する手段として、（「粒子」ではなく）「不連続ドメイン」又は「不連続相」と言及される場合がある。

## 【0009】

1つの実施形態においては、セラミックは、非イオン性分散剤と共に、（不連続相として）ポリアミド酸中に分散される。ポリアミド酸とは、イミド化プロセスによって最終的にポリイミドに変換されるポリイミド前駆体溶液を意味することを意図する。ポリアミド酸のポリイミドへの変換は、ポリイミド化学の技術分野において周知であり、ここで繰り返す必要はない。

10

## 【0010】

非イオン性ハロゲン化分散剤は、ポリアミド酸中への無機材料の分散を補助するために、及び所望により、望ましくない粒子凝集物の分解を補助するために使用される。更に、機械的エネルギー（すなわち、機械的粉碎又は剪断）あるいは沈澱型処理を使用して、無機材料の平均ドメインサイズを縮小することもできる。

## 【0011】

分散剤を説明するために本明細書で使用するとき、用語「非イオン性」は、イオン部分が実質的に無い任意の分散剤を意味することを意図する、すなわち、分散剤1モル当たり1.0、0.5、0.2、0.1、0.05、又は0.01モル未満の部分が、電荷を有することを意図する。

20

## 【0012】

本発明に従って使用するとき、非イオン性ハロゲン化分散剤は、イオン性分散剤と比較して、高周波数用途において改善された電気的特性を提供することが見出された。微粒子充填材をポリアミド酸中に分散させるとき、イオン性分散剤は優れた分散特性を提供する傾向があるが、これらの分散剤のイオン性の性質が、最も特には、1メガヘルツ超過の周波数のような高周波数が採用される用途において、電気的性能、特にコンデンサ性能を害し得る又は妨げ得るということが発見された。

## 【0013】

1つの実施形態においては、分散プロセスは、少なくとも2つの工程を含む。第一の工程では、分散剤を溶媒に完全に混合して分散性溶液をつくり、その後、無機充填材粒子を添加する。次に、粒子を、高剪断攪拌のような機械的エネルギーを使用して分散し、理想的にはそれらの非凝集粒径まで減少させる。そのような実施形態において、有用な分散剤は、フッ素含有界面活性剤分散剤である。

30

## 【0014】

次に、それから形成される液体スラリーを、ポリイミド前駆体材料（例えば、ポリアミド酸）と混合し、ポリアミド酸キャスト溶液を形成することができる。次に、キャスト溶液を単独でキャストして、金属箔上に直接キャストされたフィルムを形成し、ポリイミド複合化金属積層体を形成することもできるし、又は別の方法によって任意の可能な形状へと成形することができる。熱エネルギーの使用のような慣用のイミド化処理を使用して、酸をイミドに硬化させて、ポリイミド複合物材料を形成することができる。

40

## 【0015】

本発明のポリイミド複合材料の合成のために有用な有機溶媒は、好ましくは、ポリイミド前駆体材料（例えば、様々なポリアミド酸）を溶解することが可能な溶媒、又は溶媒混合物である。ポリイミドを穏やかな（より便利でよりコストが低い）温度で乾燥することができるように、典型的には、そのような溶媒は、比較的低い沸点（例えば、225 未満）を有する。典型的には、210、205、200、195、190、又は180 未満の沸点を有する溶媒が有用であり得る。本発明の溶媒は、単独で使用してもよいし、他の溶媒（すなわち、共溶媒）と組み合わせて使用してもよい。有用な有機溶媒

50

は、N-メチルピロリドン(NMP)、ジメチル-ピロリジン-3-オン、ジメチルアセトアミド(DMAc)、N,N'-ジメチル-ホルムアミド(DMF)、ジメチルスルホキシド(DMSO)、テトラメチル尿素(TMU)、ヘキサメチルホスホロアミド、ジメチルスルホン、テトラメチレンスルホン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、及びピリジンを含む。1つの実施形態においては、好ましい溶媒は、N-メチルピロリドン(NMP)及びジメチルアセトアミド(DMAc)を含む。

【0016】

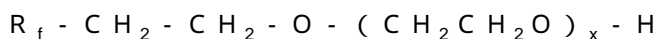
また共溶媒は、一般に溶媒全体の約5~50質量%で使用することができる。有用な共溶媒は、キシレン、トルエン、ベンゼン、ジエチレングリコールジエチルエーテル、1,2-ジメトキシエタン(モノグリム)、ジエチレングリコールジメチルエーテル(ジグリム)、1,2-ビス-(2-メトキシエトキシ)エタン(トリグリム)、ビス[2-(2-メトキシエトキシ)エチル]エーテル(テトラグリム)、ビス-(2-メトキシエチル)エーテル、テトラヒドロフラン、プロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、「セロソルブ(CELLOSOLVE)(商標)」(エチレングリコールエチルエーテル)、ブチル「セロソルブ(CELLOSOLVE)(商標)」(エチレングリコールブチルエーテル)、「セロソルブ(CELLOSOLVE)(商標)アセテート」(エチレングリコールエチルエーテルアセテート)、及び「ブチルセロソルブ(CELLOSOLVE)(商標)アセテート」(エチレングリコールブチルエーテルアセテート)を含む。

【0017】

本発明の実施において、非イオン性フッ素含有分散剤を、有機溶媒、又は共溶媒混合物(すなわち溶媒系)に添加し、溶解して、分散性溶液を形成することができる。分散性溶液は、典型的に、以下の数のいずれか2つの間の濃度の非イオン性フッ素含有分散剤を含む; 0.1、0.5、1.0、2.0、4.0、5.0、10.0、15.0、及び20.0%。その後、分散性溶液を使用して、無機充填材成分、典型的に無機充填材粒子を(必要ならば、剪断力を加えて)分散させる。分散性溶液に対して無機充填材成分を直接添加することができるが、低イオン性(又は非イオン性)フッ素含有分散剤を添加する前に、無機充填材成分を有機溶媒(共溶媒又は溶媒系)に添加することが可能である。一般的に、これらの成分の添加順序は、本発明の実施に重要ではない。以下において、本発明の実施において用いられる有用な非イオン性フッ素含有分散剤を、より完全に説明する。

【0018】

本明細書で使用するとき、用語「非イオン性」フッ素含有分散剤とは、以下の構造式を有する分子を含む界面活性剤を意味することを意図する:



式中、 $R_f = CF_3CF_2(CF_2 - CF_2)_y$ であり;  $y$ は1~10の整数であり、

$x$ は、1~20の整数である。本発明の実施において使用される有用な非イオン性(又は低イオン性)ペルフルオロ化ポリマーは、本願特許出願人により製造される非イオン性ゾニル(ZONYL)(登録商標)製品を含むが、それらに限定されない。これらの非イオン性フッ素系界面活性剤は、多数のエトキシ化された材料を含み、これらのいくつかは、商品名ゾニル(ZONYL)(登録商標)FSN-100、ゾニル(登録商標)FSO、ゾニル(登録商標)FSO-100、ゾニル(登録商標)FSH、ゾニル(登録商標)FS-300及びゾニル(登録商標)FS-610として市販されている。

【0019】

一般的に、フッ素系界面活性剤は、(i)非イオン性、(ii)アニオン性、(iii)イオン性、及び(iv)両性を含む4つの主要なカテゴリーに分類することができる。原則として、本発明の非イオン性フッ素系界面活性剤は、ポリマー鎖の末端部にペンダント水素基を有することができる。アニオン性フッ素系界面活性剤は、一般に、負電荷を有する部分を有し、一方、イオン性フッ素系界面活性剤は、一般に、(ポリマー鎖の末端部に)正電荷を有する部分を有する。両性フッ素系界面活性剤は、正電荷及び負電荷を持つ官能基の混合物を有することができる。

【0020】

10

20

30

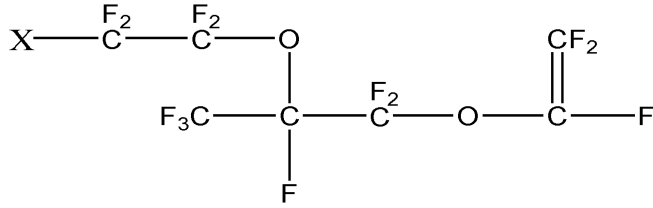
40

50

本発明の1つの実施形態においては、分散剤は、ポリマーの片末端又は両末端に、カルボキシレート(-COOH)及び/又はメチルエステル(-COOCH<sub>3</sub>)官能基の小部分を含有するペルフルオロ化ポリマーである。これらのポリマーは、以下のモノマーの重合生成物から形成することができる：

【0021】

【化1】



10

式中、Xは、カルボキシレート(-COOH)基又はメチルエステル(-COOCH<sub>3</sub>)基に相当し得る。これらのペルフルオロ化ポリマーは、本願特許出願人から、商品名ナフィオン(NAFION)(登録商標)で販売される溶液として見出すことができる。多くのナフィオン(NAFION)(登録商標)溶液は、スルホネート基(-SO<sub>3</sub>OH)を含有し、「イオン性」と考えられるのに対して、本発明者は、非イオン性又は低イオン性に分類される特定のナフィオン(NAFION)(登録商標)溶液が、本発明において良好に機能し得ることを見出した。

【0022】

20

正電荷、負電荷のいずれか、又は両方を有する分散剤は、多くの無機粒子充填材のための分散剤として、うまく機能することができる。しかしながら、これらの分散剤は、特に高周波数において、劣悪な電氣的性能を有する材料を形成する傾向がある。例えば、平面型コンデンサとして使用されるとき、イオン性分散剤を含む組成物は、1メガヘルツ超の動作周波数において、望ましくないエネルギー損失(高い「誘電正接」を有するものとして測定される)を示す傾向がある。一般に、本発明の組成物のための誘電正接は、0.08、0.06、0.05、0.04、0.03、0.02、0.01、0.008、0.005、又は0.001未満である。

【0023】

本発明の非イオン性ハロゲン含有界面活性剤は、(i)ポリイミド処理に一般的な溶媒中に、無機充填材をよく分散させること、及び(ii)高周波数用途において、ポリマー複合材料の電氣的性能への不利な効果が(存在するとしても)ほとんどないことが見出された。

30

【0024】

本発明の平面型コンデンサは、0.08、0.075、0.07、0.06、0.05、0.04、0.03、0.02、0.01、又は0.001未満の誘電正接を提供する傾向がある。

【0025】

本発明の非イオン性分散剤を、固体又は液体のいずれかとして、有機溶媒(あるいは、溶媒系、共溶媒、又は共溶媒系)へ添加して、分散性溶液を形成することができる。1つの実施形態においては、ポリマー(及び/又は化学物質)を溶解する任意の既知の手段を使用して、分散剤を有機溶媒に完全に溶解させることができる。有用な分散方法の例は、機械的攪拌、熱のようなものを含むが、これらに限定されない。本発明の1つの実施形態においては、有機溶媒は、約100~120に加熱された後、約1~4時間にわたって攪拌又は剪断攪拌される。

40

【0026】

本発明の別の実施形態においては、非イオン性フッ素含有分散剤は、以下の数のいずれかの2つの間の範囲内で、有機溶媒に添加される：0.01、0.5、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0、10.0、及び20.0質量%。無機充填材の添加前又は添加後に、分散性ポリマーを有機溶媒に添加することができる。典型的には、分散性ポリマー

50

は、無機充填材粒子の添加前に溶媒に添加され、望ましくない凝集物の形成なしに粒子を容易に分散させることができる混合物に対して粒子が添加されることを確実にする。典型的に、溶媒混合物（典型的に、既に溶解された分散ポリマーを含有する）に添加される無機充填材粒子の量は、ポリイミド複合材料の最終用途に依存して変動することができる。

【0027】

本発明に従うと、約10～150質量部の無機充填材粒子を100質量部の溶媒に添加し、スラリーを作製することができる。有機溶媒、非イオン性分散剤、及び無機充填材のスラリーを、より一般的に、無機充填材成分と言及することができる。無機充填材成分は、以下のサイズのいずれかの2つの間（両端を含む）の範囲の平均粒径を有するレベルに分散した粒子を有することができる：50、55、60、65、70、75、80、85、90、95、100、125、150、175、200、250、300、350、400、450、500、及び5,000ナノメートル、ここで分散した充填材の少なくとも80、85、90、92、94、95、96、98、99、又は100%は、上記のサイズ範囲（単数又は複数）内である。一般的に、「充填材サイズ」は、レーザー粒子分析装置（例えば、ホリバ（HORIBA）（登録商標）レーザー粒子分析装置）により測定される。

10

【0028】

一般に、本発明の実施は、製造業者に対して、ポリマーバインダー（例えば、ポリイミドバインダーマトリックス）中にどれくらい多くの無機充填剤成分を分散することができるかに関する限界を広げること、一方「低い誘電正接」のような良好な電気的性能を維持することの両方を可能にする。ある場合において、許容可能な充填材の量が劇的に上昇するとき、形成されるポリイミド複合材料は、コンデンサとしてより優れた性能特徴を有することができる（すなわち、より高い $D_k$ を有するコンデンサになる）。複合材料フィルム（典型的に、可撓性又は剛直性回路基板中の埋め込み型コンデンサとして使用される）として使用するために、ポリイミドフィルム複合材料がチタン酸バリウム充填材を含む1つの実施形態においては、誘電正接を実質的に一定のレベルを維持すると同時に、多くの場合に、チタン酸バリウムの最大許容量を約60質量%～約80質量%に増大させることができる。

20

【0029】

本発明の1つの実施形態においては、ポリイミドフィルム複合材料は、約2、5、10、15、20、25、30、35、40、50、60、70、80、90、100、150、200、250、及び300ミクロンの範囲の厚さを有して形成される、あるいは金属箔上にキャストされるとき、約1、2、3、4、5、10、15、20、25、30、35、40、50、60、70、80、90、100、150、200、250、及び300ミクロンの範囲の厚さを有することができる。本発明の充填材成分は、ポリイミドフィルム複合材料に特定の望ましい物理特性を与えるように選択される。それら特性は、導電率、静電容量、熱伝導率、色などを含む。本発明の実施において使用することができる可能性のある無機充填材粒子の網羅的なリストが存在するが、いくつかの有用な充填材は、シリカ、窒化ホウ素、窒化ホウ素被覆酸化アルミニウム、粒状アルミナ、粒状シリカ、ヒュームドシリカ、炭化ケイ素、窒化アルミニウム、酸化アルミニウム被覆窒化アルミニウム、二酸化チタン、チタン酸バリウム、炭化ケイ素、ダイヤモンド、リン酸二カルシウム、カーボンブラック、グラファイト、導電性ポリマー、銀、パラジウム、金、白金、ニッケル、銅あるいはこれらの材料の混合物又は合金、 $Ta_2O_5$ 、 $HfO_2$ 、 $Nb_2O_5$ 、 $Al_2O_3$ 、ステアタイト又はこれらの混合物のような常誘電性充填材粉末、一般式 $ABO_3$ のペロブスカイト、結晶性チタン酸バリウム（BT）、チタン酸バリウムストロンチウム（BST）、ジルコン酸チタン酸鉛（PZT）、チタン酸鉛ランタン、ジルコン酸チタン酸鉛ランタン（PLZT）、ニオブ酸鉛マグネシウム（PMN）、及びチタン酸カルシウム銅、及びこれらの混合物を含む（しかしそれらに限定されるものではない）。

30

40

【0030】

ポリイミドバインダー

50

本発明の有用な高絶縁耐力ポリイミドバインダーは、二無水物成分（あるいは、二無水物に対応する二塩基酸ジエステル、二塩基酸ハロゲン化物エステル、又はテトラ-カルボン酸誘導体）及びジアミン成分から誘導される。二無水物成分は、典型的には、任意の芳香族二無水物、脂肪族二無水物、又は脂環式二無水物である。ジアミン成分は、典型的には、任意の芳香族ジアミン、脂肪族ジアミン、又は脂環式ジアミンである。

【0031】

本発明の有用な二無水物は、芳香族二無水物を含む。これらの芳香族二無水物は、以下を含む（しかしこれらに限定されるものではない）。

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) ; 10
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. 3, 3', 4, 4' - ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物 (DSDA) ;
6. 2, 2 - ビス (3, 4 - ジカルボキシフェニル) 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパン二無水物 (6FDA) ;
7. 4, 4' - (4, 4' - イソプロピリデンジフェノキシ) ビス (フタル酸無水物) (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 ; 20
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 ;
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 ; 30
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 ;
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 ; 40
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] オクト - 7 - エン - 2, 3, 5, 6 - テトラカルボン酸二無水物 ;
32. 2 - (3', 4' - ジカルボキシフェニル) 5, 6 - ジカルボキシベンズイミダゾール二無水物 ;
33. 2 - (3', 4' - ジカルボキシフェニル) 5, 6 - ジカルボキシベンズ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, 50

- 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. 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；  
 38. 5 - ( 2, 5 - ジオキソテトラヒドロ ) - 3 - メチル - 3 - シクロヘキセン -  
 1, 2 - ジカルボン酸無水物；  
 39. トリメリット酸無水物 2, 2 - ビス ( 3', 4' - ジカルボキシフェニル ) プ  
 ロパン二無水物；  
 40. 1, 2, 3, 4 - シクロブタン二無水物；  
 41. 2, 3, 5 - トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物；  
 42. これらの酸エステル及び酸ハロゲン化物エステル誘導体；  
 43. 及び同類のもの。

10

## 【 0 0 3 2 】

本発明の有用な芳香族ジアミンは以下を含むが、これらに限定されない。

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, 4' - DDS )；  
 4. 3, 3' - ジアミノジフェニルスルホン ( 3, 3' - DDS )；  
 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 又は ROD  
 A )；  
 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. 1, 8 - ジアミノナフタレン；  
 16. 2, 2' - ビス ( トリフルオロメチル ) ベンジジン；  
 17. 4, 4' - ジアミノジフェニルジエチルシラン；  
 18. 4, 4' - ジアミノジフェニルシラン；  
 19. 4, 4' - ジアミノジフェニルエチルホスフィンオキシド；  
 20. 4, 4' - ジアミノジフェニル - N - メチルアミン；  
 21. 4, 4' - ジアミノジフェニル - N - フェニルアミン；  
 22. 1, 2 - ジアミノベンゼン ( OPD )；  
 23. 1, 3 - ジアミノベンゼン ( MPD )；  
 24. 1, 4 - ジアミノベンゼン ( PPD )；  
 25. 2, 5 - ジメチル - 1, 4 - ジアミノベンゼン；  
 26. 2 - ( トリフルオロメチル ) - 1, 4 - フェニレンジアミン；  
 27. 5 - ( トリフルオロメチル ) - 1, 3 - フェニレンジアミン；  
 28. 2, 2 - ビス [ 4 - ( 4 - アミノフェノキシ ) フェニル ] - ヘキサフルオロプロ  
 ロパン ( BDAF )；  
 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；

20

30

40

50

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. ビスアミノフェノキシフェニルスルホン ;
36. 4, 4' - イソプロピリデンジアニン ;
37. N, N - ビス - ( 4 - アミノフェニル ) メチルアミン ;
38. N, N - ビス - ( 4 - アミノフェニル ) アニン ;
39. 3, 3' - ジメチル - 4, 4' - ジアミノビフェニル ;
40. 4 - アミノフェニル - 3 - アミノベンゾエート ;
41. 2, 4 - ジアミノトルエン ;
42. 2, 5 - ジアミノトルエン ; 10
43. 2, 6 - ジアミノトルエン ;
44. 2, 4 - ジアミン - 5 - クロロトルエン ;
45. 2, 4 - ジアミン - 6 - クロロトルエン ;
46. 4 - クロロ - 1, 2 - フェニレンジアミン ;
47. 4 - クロロ - 1, 3 - フェニレンジアミン ;
48. 2, 4 - ビス - ( - アミノ - t - ブチル ) トルエン ;
49. ビス - ( p - - アミノ - t - ブチルフェニル ) エーテル ;
50. p - ビス - 2 - ( 2 - メチル - 4 - アミノペンチル ) ベンゼン ;
51. 1 - ( 4 - アミノフェノキシ ) - 3 - ( 3 - アミノフェノキシ ) ベンゼン ;
52. 1 - ( 4 - アミノフェノキシ ) - 4 - ( 3 - アミノフェノキシ ) ベンゼン ; 20
53. 2, 2 - ビス - [ 4 - ( 4 - アミノフェノキシ ) フェニル ] プロパン ( B A P P ) ;
54. ビス - [ 4 - ( 4 - アミノフェノキシ ) フェニル ] スルホン ( B A P S ) ;
55. 2, 2 - ビス [ 4 - ( 3 - アミノフェノキシ ) フェニル ] スルホン ( m - B A P S ) ;
56. 4, 4' - ビス - ( アミノフェノキシ ) ビフェニル ( B A P B ) ;
57. ビス - ( 4 - [ 4 - アミノフェノキシ ] フェニル ) エーテル ( B A P E ) ;
58. 2, 2' - ビス - ( 4 - アミノフェニル ) - ヘキサフルオロプロパン ( 6 F ジアミン ) ;
59. ビス ( 3 - アミノフェニル ) - 3, 5 - ジ ( トリフルオロメチル ) フェニルホスフィンオキシド 30
60. 2, 2' - ビス - ( 4 - フェノキシアニリン ) イソプロピリデン ;
61. 2, 4, 6 - トリメチル - 1, 3 - ジアミノベンゼン ;
62. 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 ;
63. 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 ;
64. 4, 4' - トリフルオロメチル - 2, 2' - ジアミノビフェニル ;
65. 4, 4' - オキシ - ビス - [ ( 2 - トリフルオロメチル ) ベンゼンアミン ] ;
66. 4, 4' - オキシ - ビス - [ ( 3 - トリフルオロメチル ) ベンゼンアミン ] ;
67. 4, 4' - チオ - ビス - [ ( 2 - トリフルオロメチル ) ベンゼン - アミン ] ;
68. 4, 4' - チオビス - [ ( 3 - トリフルオロメチル ) ベンゼンアミン ] ; 40
69. 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 ] ;
70. 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 ] ;
71. 4, 4' - ケト - ビス - [ ( 2 - トリフルオロメチル ) ベンゼンアミン ] ;
72. 9, 9 - ビス ( 4 - アミノフェニル ) フルオレン ;
73. 1, 3 - ジアミノ - 2, 4, 5, 6 - テトラフルオロベンゼン ;
74. 3, 3' - ビス ( トリフルオロメチル ) ベンジジン ;
75. 及び同類のもの。
- 【 0 0 3 3 】 50

単独で又は芳香族ジアミンと共に使用される本発明の有用な脂肪族ジアミンは、1, 6 - ヘキサメチレンジアミン、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、1, 3 - ビス(3 - アミノプロピル) - テトラメチルジシロキサン、イソホロンジアミン、及びこれらの組み合わせを含むが、これらに限定されない。

#### 【0034】

具体的には、本発明の二無水物成分及びジアミン成分は、ポリイミドバインダーに特定の望ましい特性を与えるように選択される。こうした特性の1つは、ポリイミドバインダーが特定のガラス転移温度 (Tg) を持つことである。有用な Tg 範囲の1つは、例えば、バインダーの良好な接着性が必要であるならば、以下の数のいずれかの2つの間 (両端を含む) であることができる: 250、240、230、220、210、200、190、180、170、160、150、140、130、120、110、及び100。自己付着性が他の特性より重要でないならば、別の有用な範囲は、550、530、510、490、470、450、430、410、390、370、350、330、310、290、270、及び250からである。上記の二無水物及びジアミンの全てが、低Tgポリイミドバインダー又は高Tgバインダーのいずれかを形成するわけではない。このように、どの二無水物を必要とするか、及び、どのジアミン成分を必要とするかの選択は、ポリマーバインダーの最終特性をカスタマイズするための重要な問題である。

#### 【0035】

本発明の1つの実施形態においては、p - フェニレンジアミンは、第二のジアミンである4, 4' - ODAと組み合わせて使用される。この実施形態においては、BPDAとPMDAの組み合わせが、二無水物成分として使用され、ポリイミドバインダーを形成する。別の実施形態においては、PMDAが4, 4 - ODAと共に使用され、ポリイミドを形成する。この実施形態においては、ポリイミドバインダー成分の前駆体 (すなわち、ポリアミド酸) は、約50質量%の酸化アルミニウム充填材と均一にブレンドされた。得られる混合ポリマーは、厚さ1ミルの充填剤含有ポリイミドフィルム複合材料へと、熱的に変換された。フィルム複合材料は、約0.7ワット/(メートル×K)の熱伝導率、及び350より高いTgを有する。

#### 【0036】

本発明の別の実施形態においては、有用な二無水物は、BPADA、DSDA、ODPA、BPDA、BTDA、6FDA、及びPMDA又はこれらの混合物を含む。これらの二無水物は、容易に入手可能で、かつ許容できる性能を概して提供する。1つの注目すべき二無水物はBPADAであり、これは、比較的低い水分吸収係数を有すると同時に優れた接着性及び良好な屈曲寿命を有するポリイミドを製造することができるからである。

#### 【0037】

本発明の1つの実施形態においては、ポリイミドは、最初にポリイミド前駆体 (典型的にポリアミド酸溶液) を形成することにより合成される。ポリアミド酸は、(溶媒系中で) 1つ又は複数の二無水物モノマーを1つ又は複数のジアミンモノマーと反応させることにより作られる。1つの実施形態においては、充填材粒子が無機充填材成分中に十分に分散されているならば、無機充填材成分に対してポリアミド酸を添加することができる。より一般的には、ポリアミド酸に対して無機充填材成分を添加する。これは、少なくとも、ポリマーのイミド化 (すなわち、溶媒除去及び硬化) が、ポリマーの粘度を無機充填材構成要素がバインダー中に十分に分散することができる点を超過して増加させるまでは、一般に真実である。

#### 【0038】

本発明のポリイミドバインダー中の無機充填材の質量充填量は、一般に、ポリイミドバインダー100質量部当たり、以下の数のいずれかの2つの間 (両端を含む) の範囲であ

10

20

30

40

50

ることができる：40、45、50、55、60、65、70、75、80、85、90、95、100、105、110、120、130、140、及び150質量部。1つの実施形態においては、無機充填材成分は、望ましくない粒子凝集を分解するために徹底的なミリング及び濾過を必要とし得る。実際、本発明の1つの実施形態においては、ポリイミド100質量部当たり120質量部のチタン酸バリウムを懸濁可能である。

#### 【0039】

本発明の1つの実施形態においては、無機充填材成分は、ポリアミド酸と混合され、混合ポリマーブレンドを形成する。混合ポリマーブレンドは、平らなシート上にキャストされ、湿潤フィルムを形成する。最終的に、ポリイミド前駆体（すなわち、ポリアミド酸）は、約99.5質量%超の固体含有量（充填材を度外視して）を有する高温ポリイミド材料に変換される。このプロセスのある点において、バインダーの粘度は、充填材をポリイミド前駆体とブレンドすることができる点を超えて上昇する。本明細書における具体的な実施形態に依存するが、バインダーを溶媒和することによって、おそらくはバインダー中により多くの充填材を分散させるのに十分な程度まで、バインダーの粘度を再び低下させることができる。

#### 【0040】

本発明の別の実施形態においては、混合ポリマーブレンドは、金属箔上にキャストされる。金属積層体上のキャスト物を加熱して、ポリアミド酸をポリイミドに変換する。ここで、ポリイミド複合材料は、金属箔の片面上にあり、ポリイミド複合化金属積層体が形成される。さらに別の実施形態では、ポリマー複合材料が2つの金属箔の間にあるように、これらの片面の積層体を結合することができる。この種類の積層は、接着剤を使用せずに行うことができ、ここで、ポリイミドバインダーはそれ自体と接着するのに十分な接着強度を有し、（又は、より高いTgポリイミドが使用される場合）接着層を使用することができる。本発明の単一ポリイミド金属クラッドは、銅、アルミニウム、ニッケル、鋼、又はこれらの金属の1つ又は複数を含有する合金のような金属箔に接着することができる可撓性ポリイミド複合材料層を含む。ある場合においては、ポリイミド複合材料層は、追加の接着剤を使用せずに、2ポンド毎リニアインチ(pounds per linear inch)超、及びそれ以上の剥離強度を有して、金属にしっかりと接着することができる。金属は、ポリイミド層の片面又は両面に接着されてもよい。他の場合においては、ポリイミドフィルム複合材料を金属層に積層するために、接着剤を使用することができる。通常の接着剤は、ポリイミド接着剤、アクリル系接着剤、及びエポキシドである。

#### 【0041】

本明細書で使用するとき、金属箔という用語は、純粋な形態の元素として使用される必要はなく、これらは、ニッケル、クロム、鉄、及び他の金属を含有する銅合金のような金属箔合金としても使用されてよい。他の有用な金属は、銅、鋼、アルミニウム、黄銅、銅モリブデン合金、コバール(KOVAR)（登録商標）、インバール(INVAR)（登録商標）、バイメタル、トライメタル、2層の銅及び1層のインバール(INVAR)（登録商標）から得られるトライメタル、並びに2層の銅及び1層のモリブデンから得られるトライメタルを含むが、これらに限定されない。

#### 【0042】

熱又は慣用のポリイミド変換化学のような当該技術分野において一般に知られているプロセス及び技術を使用して、ポリアミド酸溶液を、高温ポリイミドに変換することができる。こうしたポリイミド製造プロセスは、何十年も実施されてきた。ポリイミド製造に関する公開文献の量は多数であるので、本明細書における更なる議論は不要である。充填材が混合されるのに十分な低い粘度を有する前駆体材料が利用できることを条件として、ポリイミドの慣用又は非慣用の任意の製造方法が、本発明に従って使用するのに適切であり得る。同様に、ポリイミドがその完全にイミド化された状態で溶解性であるならば、最終複合材料へと成形される前に、この段階で充填材を分散することができる。

#### 【0043】

本発明に従うポリイミドフィルムを製造するための他の有用な方法は、米国特許第5、

10

20

30

40

50

166, 308号及び同第5, 298, 331号に見出すことができ、参照によりそれら特許の全ての教示が本明細書に組み込まれる。以下のような多数の変化形も可能である：

(a) ジアミンモノマー及び二無水物モノマーを事前に混合した後、攪拌しながら該混合物を少しずつ溶媒に添加する方法。

(b) 溶媒をジアミン及び二無水物モノマーの攪拌混合物に添加する方法(上の(a)とは逆に)。

(c) ジアミンのみを溶媒に溶解した後、そこに反応速度を制御できるような速度で二無水物を添加する方法。

(d) 二無水物モノマーのみを溶媒に溶解した後、そこに反応速度を制御できるような速度でアミン成分を添加する方法。

(e) ジアミンモノマー及び二無水物モノマーを別個に溶媒に溶解した後、これらの溶液を反応装置内で混合する方法。

(f) 過剰のアミン成分を有するポリアミド酸と過剰の無水物成分を有する別のポリアミド酸を事前に形成し、次いで、特に非ランダム又はブロックコポリマーを生じるような手段で、互いに反応装置内で反応させる方法。

(g) アミン成分及び二無水物成分の特定の部分を最初に反応させ、次いで残りの二無水物モノマーを反応させる方法、又は逆の方法。

(h) 充填材粒子を溶媒中に分散し、次にポリアミド酸のストリームに注入して、充填材を含有するポリアミド酸キャスト溶液を形成し、次いでキャストしてグリーンフィルムを形成する方法。これは、高分子量ポリアミド酸を用いて、又は引き続いて高分子量ポリアミド酸へと鎖延長される低分子量ポリアミド酸を用いて、行うことができる。

(i) 溶媒の一部又は全部に対して、一部又は全部の成分を任意の順序で添加する方法、ここで、任意の成分の一部又は全部は、溶媒の一部又は全部の中の溶液として添加することもできる。

(j) 最初に二無水物モノマーの1つとジアミンモノマーの1つを反応させて第1のポリアミド酸を得て、次に、他の二無水物モノマーと他のアミン成分を反応させて第2のポリアミド酸を得て、次に、フィルム形成前に多くの手段のいずれか1つにより、それらポリアミド酸を組み合わせる方法。

#### 【0044】

本発明の1つの実施形態においては、複数の加熱区分又は領域を有する加熱システムを使用する。最高加熱温度を制御して、約200~600、より好ましくは350~500のオープンの最高空気(又は窒素)温度を得ることができる。グリーンフィルムの最高硬化温度を、上で定義された範囲内に調節することにより、優れた機械的強度及び良好な熱的寸法安定性を有するポリイミドフィルムを得ることが可能である。

#### 【0045】

あるいはまた、加熱時間を変化させながら、加熱温度を200~600に設定することができる。硬化時間に関して、本発明のポリイミドフィルム複合材料(又は金属箔積層体)を、約1、2、3、5、10、15、20、25、30、35、40、45、又は50秒から、約60、70、80、90、100、200、400、500、700、800、900、1000、1100、又は1200秒まで(加熱温度に依存する時間の長さ)にわたって、最高加熱温度にさらすことが好ましい。速く乾燥させることによってフィルムにしわをつくらぬために、加熱温度を、段階的に変化させてよい。

#### 【0046】

フィルム又は積層体の意図される目的に応じて、ポリイミド複合材料の厚さを調整してもよい。選択された任意の具体的な実施形態の設計基準に依存して、ポリイミド複合材料の厚さは、以下のフィルム厚さのいずれかの2つの間(両端を含む)の範囲であることができる：5、8、10、15、20、25、30、35、40、45、50、60、80、100、125、150、175、200、300、400、及び500ミクロン。1つの実施形態においては、厚さは、約12~約125ミクロン、好ましくは15~25ミクロンである。

10

20

30

40

50

## 【0047】

別の実施形態において、ポリイミドフィルム複合材料は、多ポリイミド層のフィルム構造物中の別個の層であることができる。例えば、ポリイミドフィルム複合材料層を、2層ポリイミドの1層として、又は3層ポリイミドの内側（又は外側）層として共押出することができる（参照により本明細書に組み込まれる米国特許第5,298,331号も参照）。

## 【0048】

別の実施形態においては、本発明のポリイミドを、平面型変圧器部品を構築するために使用される材料として使用することができる。これらの平面型変圧器部品は、電源装置内で一般的に使用される。さらに別の実施形態では、本発明のポリイミド接着剤を、厚い金属箔（インコネル（Inconel）のようなもの）と共に使用して、可撓性ヒーターを形成してもよい。典型的には、これらのヒーターは、自動車及び航空宇宙用途において使用される。

## 【0049】

一般に、本発明のポリイミドフィルム複合材料は、良好な絶縁耐力を必要とする電子機器内の単層のベース基材（絶縁体）として有用である。こうした電子機器の例は、平面型コンデンサ、熱電モジュール、熱電冷却器、DC/AC及びAC/DCインバータ、DC/DC及びAC/ACコンバータ、電力増幅器、電圧調整器、点火装置、発光ダイオード、ICパッケージなどを含む（しかしこれらに限定されるものではない）。

## 【0050】

本発明の有利な特性は、本発明を例示するが本発明を制限するものではない以下の実施例を参照することにより認識することができる。特に指定がない限り、部及び百分率は全て、質量基準である。

## 【0051】

本発明の有利な特性は、本発明を例示するが本発明を制限するものではない以下の実施例を参照することにより認識することができる。特に指定がない限り、部及び百分率は全て、質量基準である。

## 【実施例】

## 【0052】

（実施例1）

250gのセラミックボール（0.65mm Y T Z 媒体、すなわち、ZrO<sub>2</sub>系セラミックボール）を含有する500mLのセラミック瓶に対して、チタン酸バリウム無機充填材（すなわち、チコン（TICON）（登録商標）CNとして商業的に知られている）、ゾニル（ZONYL）（登録商標）FSO-100分散剤及びDMAc溶媒を、添加した。セラミック瓶を、約20rpmの回転速度のロールミル上に一晚放置した。次に、19質量%のPMDA//4,4-ODAポリアミド酸を瓶に添加し、10分間にわたって攪拌を続けた。厚さ25ミクロンのフィルム（ポリマー質量基準で80質量%のチタン酸バリウム充填材及び2.0質量%の分散剤を有する）をガラス板上にキャストし、約80~100の温度まで加熱した。次に、フィルムを板から剥離し、10分間にわたって150 で、さらに10分間にわたって350 で、熱的に「イミド化」した。

## 【0053】

硬化したポリイミド複合材料は、以下を有するものとして評価された：

誘電率（D<sub>k</sub>）

- ・ 3.1 @ 1 KHz
- ・ 3.0 @ 1 MHz

誘電正接（D<sub>f</sub>）、

- ・ 0.014 @ 1 KHz
- ・ 0.072 @ 1 MHz

静電容量

- ・ 4200 p f @ 1 KHz

10

20

30

40

50

・ 4018 pf @ 1 MHz

【0054】

(比較例1)

以下の比較例は、実施例1に従って調製された。対照的に、(分散剤としてゾニル(ZO NYL)(登録商標)FSO-100(登録商標)を使用する代わりに)、ナフィオン(NAF ION)(登録商標)スルホネートを、分散剤、すなわちイオン性分散剤として使用した。上の大部分の電気特性が同じままであるが、誘電正接( $D_f$ )は0.1097であると測定された。

以下に、本発明の好ましい態様を示す。

[1] 容量性ポリイミド系組成物の調製方法であって、

(a) 非イオン性ハロゲン化分散剤を有機溶媒中に組み合わせ、分散性溶液を形成する工程と、

(b) 該分散性溶液に複数の無機容量性ドメインを組み込み、無機充填材成分を形成する工程と、

(c) 該無機充填材成分をポリアミド酸溶液と組み合わせ、混合ポリマー溶液を形成する工程と、

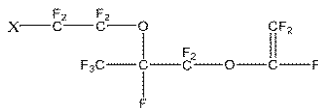
(d) 該混合ポリマー溶液を変換し、少なくとも60質量%のポリイミドベースポリマー、少なくとも4質量%の無機ドメイン、及び少なくとも0.1%の非イオン性ハロゲン化分散剤を含むポリイミド系組成物を形成する工程であって、分散剤の量は、1メガヘルツにおいて0.08未満のポリイミド系組成物の誘電正接を提供するのに十分である工程と、

を含むことを特徴とする方法。

[2] イミド化前又はイミド化中に、混合ポリマー溶液をフィルムに形成し、該フィルムがイミド化中に延伸され、及び、分散剤がフッ素部分を含有することを特徴とする[1]に記載の方法。

[3] 前記分散剤が、以下の構造式

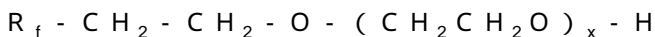
【化1】



(式中、Xは非イオン性基である)

で表されるモノマーから誘導されるペルフルオロ化ポリマーであることを特徴とする[2]に記載の方法。

[4] 前記分散剤が以下の構造式：



(式中、 $R_f = CF_3CF_2(CF_2 - CF_2)_y$ であり；

yは1~10の整数であり、及び

xは1~20の整数である)

で表されることを特徴とする[1]に記載の方法。

[5] 前記フィルムが2つの金属層の間に配置され、1つ又は複数のコンデンサを提供することを特徴とする[2]に記載の方法。

[6] 無機ドメインが、シリカ、窒化ホウ素、窒化ホウ素酸化アルミニウム、炭化ケイ素、窒化アルミニウム、二酸化チタン、チタン酸バリウム、ダイヤモンド、リン酸ニカルシウム、カーボンブラック、グラファイト、導電性ポリマー、銀、パラジウム、金、白金、ニッケル、銅、常誘電性充填材粉末、ステアタイト、一般式 $ABO_3$ のペロブスカイト、結晶性チタン酸バリウム(BT)、チタン酸バリウムストロンチウム(BST)、ジルコン酸チタン酸鉛(PZT)、チタン酸鉛ランタン、ジルコン酸チタン酸鉛ランタン(PLZT)、ニオブ酸鉛マグネシウム(PMN)、及びチタン酸カルシウム銅、及びこれらの混合物から成る群から選択される組成物を含むことを特徴とする[3]に記載の方法。

[7] 前記ポリアミド酸が、2,2ビス-(4-アミノフェニル)プロパン；4,4'

10

20

30

40

50

- 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 (4, 4' - DDS)； 3, 3' - ジアミノジフェニルスルホン (3, 3' - DDS)； 4, 4' - 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 (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 又は RODA)； 1, 3 - ビス - (3 - アミノフェノキシ) ベンゼン (APB - 133)； 1, 2 - ビス - (4 - アミノフェノキシ) ベンゼン； 1, 2 - ビス - (3 - 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； 1, 4 - ビス - (3 - アミノフェノキシ) ベンゼン； 1, 2 - ジアミノベンゼン (OPD)； 1, 3 - ジアミノベンゼン (MPD)； 1, 4 - ジアミノベンゼン (PPD)； 2, 5 - ジメチル - 1, 4 - ジアミノベンゼン； 2 - (トリフルオロメチル) - 1, 4 - フェニレンジアミン； 5 - (トリフルオロメチル) - 1, 3 - フェニレンジアミン； 2, 2 - ビス [4 - (4 - アミノフェノキシ) フェニル] - ヘキサフルオロプロパン (BDAF)； 2, 2' - ビス (トリフルオロメチル) ベンジジン； 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； ベンジジン； 4, 4' - ジアミノベンゾフェノン； 3, 4' - ジアミノベンゾフェノン； 3, 3' - ジアミノベンゾフェノン； 1 - (4 - アミノフェノキシ) - 3 - (3 - アミノフェノキシ) ベンゼン； 1 - (4 - アミノフェノキシ) - 4 - (3 - アミノフェノキシ) ベンゼン； 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 (3 - アミノフェニル) - 3, 5 - ジ (トリフルオロメチル) フェニルホスフィンオキシド (BDAF)； ビス - [4 - (4 - アミノフェノキシ) フェニル] スルホン (BAPS)； 2, 2 - ビス [4 - (3 - アミノフェノキシ) 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 - (4 - アミノフェニル) - ヘキサフルオロプロパン (6Fジアミン)； 及びこれらの組み合わせから成る群から選択されるジアミン成分を含むことを特徴とする [2] に記載の方法。

[8] 前記ポリアミド酸が、ピロメリト酸二無水物 (PMDA)； 3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 (BPDA)； 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' - オキシジフタル酸無水物 (ODPA)； 3, 3', 4, 4' - ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物 (DSDA)； 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)； 4, 4' - (4, 4' - イソプロピリデンジフェノキシ) ビス (フタル酸無水物) (BPADA)； 2, 3, 6, 7 - ナフタレンテトラカルボン酸二無水物； 1, 2, 5, 6 - ナフタレンテトラカルボン酸二無水物； 1, 4, 5, 8 - ナフタレン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, 3', 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' - 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, 2 - ビス (3, 4 - ジカルボキシフェニル) プロパン二無水物； 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； 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； 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； ビス - (3, 4 - ジカルボキシフェニル) スルホキシド二無水物； 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； ピラジン - 2, 3, 5, 6 - 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； フェナントレン - 1, 8, 9, 10 - 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； ビス - 1, 3 - イソベンゾフランジオン； ビス - (3, 4 - ジカルボキシフェニル) チオエーテル二無水物； ビシクロ [2, 2, 2] オクト - 7 - エン - 2, 3, 5, 6 - テトラカルボン酸二無水物； 2 - (3', 4' - ジカルボキシフェニル) 5, 6 - ジカルボキシベンズイミダ

10

20

30

40

50

ゾール二無水物；2 - ( 3' , 4' - ジカルボキシフェニル ) 5 , 6 - ジカルボキシベンズオキサゾール二無水物；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；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；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；5 - ( 2 , 5 - ジオキソテトラヒドロ ) - 3 - メチル - 3 - シクロヘキセン - 1 , 2 - ジカルボン酸無水物；トリメリット酸無水物 2 , 2 - ビス ( 3' , 4' - ジカルボキシフェニル ) プロパン二無水物；1 , 2 , 3 , 4 - シクロブタン二無水物；2 , 3 , 5 - トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物；これらの酸エステル及び酸ハロゲン化物エステル誘導体、並びにこれらの組み合わせから成る群から選択される二無水物成分を含むことを特徴とする [ 6 ] に記載の方法

10

[ 9 ] 前記フィルム上への接着層の配置を更に含み、該接着層がアクリル、エポキシ又は熱可塑性ポリイミドを含むことを特徴とする [ 7 ] に記載の方法。

---

フロントページの続き

(72)発明者 クブサミー カナカラジャン

アメリカ合衆国 43107 オハイオ州 ダブリン エイボン コート 344

(72)発明者 ゲアリー ヨンガン ミン

アメリカ合衆国 43113 オハイオ州 グローブ シティ ウッズ クレセント 2775

審査官 中島 芳人

(56)参考文献 特開平08-176319(JP,A)

特開平10-182820(JP,A)

特開平11-106650(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L1/00~101/14