

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2020 년 7 월 16 일 (16.07.2020) WIPO | PCT

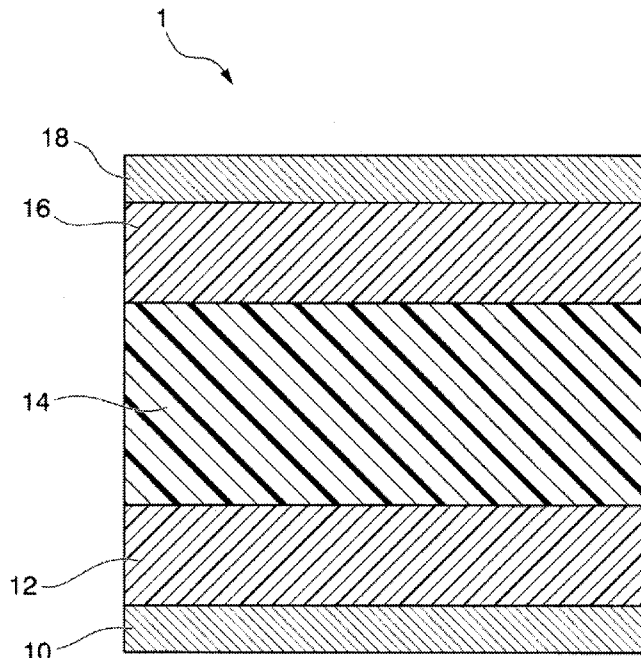


(10) 국제공개번호
WO 2020/145695 A1

- (51) 국제특허분류:
B32B 15/08 (2006.01) C08G 73/10 (2006.01)
B32B 27/28 (2006.01) C09D 179/08 (2006.01)
B32B 7/12 (2006.01) B29C 48/18 (2019.01)
B32B 37/15 (2006.01) H05K 3/00 (2006.01)
C08L 79/08 (2006.01) H05K 1/03 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2020/000409
- (22) 국제출원일: 2020 년 1 월 9 일 (09.01.2020)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
2019-003369 2019 년 1 월 11 일 (11.01.2019) JP
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.) [KR/
KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 키노타카시 (KINO, Takashi); 〒1400002 도쿄
시나가와시 히가시시나가와 4초메-13-14, Tokyo (JP).
박순용 (PARK, Soonyong); 34122 대전시 유성구 문
지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 박영석
(PARK, Youngseok); 34122 대전시 유성구 문지로 188
LG화학 기술연구원, Daejeon (KR).
- (74) 대리인: 정순성 (CHUNG, Soon-Sung); 06253 서울시 강
남구 강남대로 318, 타워337 빌딩, 6층, Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국
내 권리의 보호를 위하여): 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC,
EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU,
ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ,
LA, LC, LK, LR, LS, 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,

(54) Title: FILM, METAL-CLAD LAMINATE, FLEXIBLE SUBSTRATE, MANUFACTURING METHOD FOR FILM, MANUFACTURING METHOD FOR METAL-CLAD LAMINATE, AND MANUFACTURING METHOD FOR FLEXIBLE SUBSTRATE

(54) 발명의 명칭: 필름, 금속박 적층판, 플렉시블 기판, 필름의 제조 방법, 금속박 적층판의 제조 방법, 및 플렉시블 기판의 제조 방법



(57) Abstract: Provided are: a polyimide film having high structural symmetry and excellent dimensional stability; and a metal-clad laminate. Provided is a film comprising: a substrate layer composed of a polyimide for a substrate, the polyimide being obtained from pyromellitic dianhydride and m-tolidine; a first adhesive layer formed on one surface of the substrate layer and composed of a first thermoplastic polyimide; and a second adhesive layer formed on the other surface of the substrate layer and composed of a second thermoplastic polyimide, wherein the maximum height roughness of a first interface between the substrate layer and the first adhesive layer and the maximum height roughness of a second interface between the substrate layer and the second adhesive layer are 1.0 μm .



WO 2020/145695 A1

SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역
내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE,
LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유
럽 (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).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

or less.

(57) 요약서: 구조 대칭성이 높고 치수 안정성이 뛰어난 폴리이미드 필름 및 금속박 적층판을 제공한다. 피로멜리트산 이무수물 및 m-톨리딘으로부터 얻어지는 기체용 폴리이미드에 의해 구성되는 기체층과, 상기 기체층의 일면에 형성된, 제1 열가소성 폴리이미드에 의해 구성되는 제1 접착층과, 상기 기체층의 다른 면에 형성된, 제2 열가소성 폴리이미드에 의해 구성되는 제2 접착층을 구비하고, 상기 기체층과 상기 제1 접착층 사이의 제1 계면의 최대 높이 거칠기 및 상기 기체층과 상기 제2 접착층 사이의 제2 계면의 최대 높이 거칠기가 1.0 μ m 이하인, 필름을 제공한다.

명세서

발명의 명칭: 필름, 금속박 적층판, 플렉시블 기판, 필름의 제조 방법, 금속박 적층판의 제조 방법, 및 플렉시블 기판의 제조 방법

기술분야

- [1] 본 발명은 2019년 01월 11일에 일본특허청에 제출된 일본 특허 출원 제2019-003369의 출원일의 이익을 주장하며, 그 내용 전부는 본 명세서에 포함된다.
- [2] 본 발명은, 필름, 금속박 적층판, 플렉시블 기판, 필름의 제조 방법, 금속박 적층판의 제조 방법, 및 플렉시블 기판의 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [3] 최근 전자 기기의 소형화 및 경량화에 따라, 가요성을 갖는 경량이고 얇은 플렉시블 프린트 기판(FPC:Flexible Printed Circuits)의 수요가 높아지고 있다. FPC는, 입체적인 배선이나 가동부 배선 등을 실현할 수 있어, 전자기기 내의 한정된 공간에서 고밀도의 실장이 가능하다.
- [4] FPC의 제조에는, 가요성을 갖는 절연체의 기체(基體)와 동박층 등의 금속박층이 접착층 등을 개재하여 미리 붙여진 플렉시블 동박 적층판(FCCL:Flexible Copper Clad Laminate) 등이 이용되는 경우가 많다. 금속박층을 에칭함으로써, 적층판 상에서 임의의 배선 패턴이 형성된다.
- [5] 이러한 FCCL에서는, 기체의 양측의 층 구조의 대칭성이 낮은 경우, 자연히 휨이 발생할 우려가 있다. 또, FCCL의 에칭 처리는 에칭제 등의 세정 공정을 포함할 수 있으나, FCCL의 탈수성이 낮은 경우, 세정수가 FCCL의 구조 중에 장시간 잔존할 수 있다. 이러한 경우, 세정수가 FCCL로부터 완전히 빠질 때까지 FCCL의 치수가 안정되지 않기 때문에, FCCL의 대량 생산의 효율성이 저하되는 경우가 있다
- [6] [선행 기술 문헌]
- [7] [특허 문헌]
- [8] [특허 문헌 1] 일본 특허출원공개 제2006-051800호 공보

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [9] 본 발명은 구조 대칭성이 높고 치수 안정성이 뛰어난 폴리이미드 필름 및 금속박 적층판을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제 해결 수단

- [10] 본 발명의 일 양태는, 피로멜리트산 이무수물 및 m-톨리딘으로부터 얻어지는 기체용 폴리이미드에 의해 구성되는 기체층과, 상기 기체층의 일면에 형성된, 제1 열가소성 폴리이미드에 의해 구성되는 제1 접착층과, 상기 기체층의 다른 면에 형성된, 제2 열가소성 폴리이미드에 의해 구성되는 제2 접착층을 구비하고,

상기 기체층과 상기 제1 접착층 사이의 제1 계면의 최대 높이 거칠기 및 상기 기체층과 상기 제2 접착층 사이의 제2 계면의 최대 높이 거칠기가 $1.0\mu\text{m}$ 이하인, 필름이다.

- [11] 상기 양태의 필름에 있어서, 상기 제1 열가소성 폴리이미드와 상기 제2 열가소성 폴리이미드가 동일한 폴리이미드여도 된다.
- [12] 상기 양태의 필름에 있어서, 상기 제1 열가소성 폴리이미드 및 상기 제2 열가소성 폴리이미드는, 피로멜리트산 무수물 및 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판으로부터 얻어지는 폴리이미드여도 된다.
- [13] 상기 양태의 필름에 있어서, 상기 제1 접착층의 두께와 상기 제2 접착층의 두께가 대략 같아도 된다.
- [14] 본 발명의 다른 양태는, 상기 양태의 필름과, 상기 필름의 적어도 일면에 형성된 금속박층을 구비하는 금속박 적층판이다.
- [15] 상기 양태의 금속박 적층판에 있어서, 상기 필름의 양면에 금속박층이 형성되어 있어도 되고, 상기 필름으로부터 상기 금속박층을 벗겨내기 위한 박리 강도는, 상기 필름의 양면에 있어서 10kg/cm 이상이어도 된다.
- [16] 본 발명의 또 다른 양태는, 상기 양태의 필름과, 상기 필름의 적어도 일면에 형성된 도전성 패턴을 구비하는 플렉시블 기판이다.
- [17] 본 발명의 또 다른 양태는, 피로멜리트산 이무수물 및 m-톨리딘으로부터 얻어지는 제1 폴리아믹산을 포함하는 제1 전구체를 조제하는 단계와, 제2 폴리아믹산을 포함하는 제2 전구체 및 제3 폴리아믹산을 포함하는 제3 전구체를 조제하는 단계와, 상기 제1 전구체, 상기 제2 전구체, 및 상기 제3 전구체를 동시에 압출 성형함으로써, 상기 제2 전구체와 상기 제3 전구체의 사이에 상기 제1 전구체가 끼인 적층체를 형성하는 단계와, 상기 적층체를 가열함으로써 3층 필름을 얻는 단계를 포함하는, 열 이미드화법에 의한 필름의 제조 방법이다.
- [18] 상기 양태의 필름의 제조 방법에 있어서, 상기 3층 필름을 얻는 상기 단계는, 상기 적층체를 가열함으로써 상기 제1 폴리아믹산, 상기 제2 폴리아믹산, 및 상기 제3 폴리아믹산의 열 이미드화를 행하여, 상기 제1 폴리아믹산에 유래하는 기체용 폴리이미드, 상기 제2 폴리아믹산에 유래하는 제1 열가소성 폴리이미드, 및 상기 제3 폴리아믹산에 유래하는 제2 열가소성 폴리이미드를 생성시키는 공정을 포함해도 된다.
- [19] 상기 양태의 필름의 제조 방법에 있어서, 상기 제2 폴리아믹산과 상기 제3 폴리아믹산은 동일한 폴리아믹산이어도 된다.
- [20] 상기 양태의 필름의 제조 방법에 있어서, 상기 제2 폴리아믹산 및 상기 제3 폴리아믹산은, 피로멜리트산 무수물 및 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판으로부터 얻어지는 폴리아믹산이어도 된다.
- [21] 본 발명의 또 다른 양태는, 피로멜리트산 이무수물 및 m-톨리딘으로부터

얻어지는 제1 폴리아믹산을 포함하는 제1 전구체를 조제하는 단계와, 제2 폴리아믹산을 포함하는 제2 전구체 및 제3 폴리아믹산을 포함하는 제3 전구체를 조제하는 단계와, 상기 제1 전구체, 상기 제2 전구체, 및 상기 제3 전구체를 동시에 압출 성형함으로써, 상기 제2 전구체와 상기 제3 전구체의 사이에 상기 제1 전구체가 끼인 적층체를 형성하는 단계와, 상기 적층체를 가열함으로써 3층 필름을 얻는 단계와, 금속박층을 상기 3층 필름에 라미네이트하는 단계를 포함하는, 열 이미드화법에 의한 금속박 적층판의 제조 방법이다.

- [22] 본 발명의 또 다른 양태는, 피로멜리트산 이무수물 및 m-톨리딘으로부터 얻어지는 제1 폴리아믹산을 포함하는 제1 전구체를 조제하는 단계와, 제2 폴리아믹산을 포함하는 제2 전구체 및 제3 폴리아믹산을 포함하는 제3 전구체를 조제하는 단계와, 상기 제1 전구체, 상기 제2 전구체, 및 상기 제3 전구체를 동시에 압출 성형함으로써, 상기 제2 전구체와 상기 제3 전구체의 사이에 상기 제1 전구체가 끼인 적층체를 형성하는 단계와, 상기 적층체를 가열함으로써 3층 필름을 얻는 단계와, 금속박층을 상기 3층 필름에 라미네이트하는 단계와, 상기 금속박층의 에칭 처리에 의해, 상기 3층 필름의 적어도 일면에 도전성 패턴을 형성하는 단계를 포함하는, 열 이미드화법에 의한 플렉시블 기판의 제조 방법이다.

도면의 간단한 설명

- [23] 도 1은, 실시형태에 따른 금속박 적층판을 나타내는 개략 단면도이다
- [24] 도 2는, 실시형태에 따른 금속박 적층판의 제조 방법의 일례를 나타내는 플로 차트이다.
- [25] 도 3은, 실시예에 따른 금속박 적층판의 일례를 나타내는 개략 단면도이다.
- [26] [부호의 설명]
- [27] 1: 금속박 적층판
- [28] 10: 제1 금속박층
- [29] 12: 제1 접착층
- [30] 14: 기재층
- [31] 16: 제2 접착층
- [32] 18: 제2 금속박층

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [33] 이하, 도면을 참조하여 본 발명의 실시형태에 따른 토출 장치, 성형 장치 및 성형체의 제조 방법에 대해 설명한다. 또한, 이하의 설명에서는, 동일 또는 유사한 기능을 갖는 구성에 동일한 부호를 붙인다. 이러한 구성에 대한 중복되는 설명은 적절히 생략한다.
- [34] 도 1을 참조하여 실시형태에 따른 금속박 적층판에 대해 설명한다. 도 1은 실시형태에 따른 금속박 적층판을 나타내는 개략 단면도이다.
- [35] [금속박 적층판]

- [36] 도 1에 나타내는 바와 같이, 금속박 적층판(1)은, 적어도 제1 금속박층(10), 제1 접착층(12), 기체층(14), 제2 접착층(16), 및 제2 금속박층(18)이 이 순서로 적층된 구조를 갖는다. 즉, 금속박 적층판(1)은, 그 양면에 금속박층(10, 18)을 구비하고, 금속박층(10, 18)의 사이에는 제1 접착층(12), 기체층(14), 및 제2 접착층(16)이 끼어 위치한다. 바람직하게는, 금속박 적층판(1)은, 적층 방향과 직교 하는 평면에 관해, 기체층(14)을 중심으로 대칭적인 구조를 갖는다. 단, 제1 금속박층(10) 및 제2 금속박층(18) 중 한쪽은 생략되어도 된다. 또, 금속박 적층판(1)은, 상기 이외의 층을 더 가져도 된다.
- [37] (금속박층)
- [38] 금속박층(10, 18)을 구성하는 금속 재료는, 특별히 한정되지 않는다. 예를 들면, 당해 금속 재료는, 동, 알루미늄, 스테인리스강, 철, 니켈, 은 등 임의의 금속 재료, 또는 이들 중 2개 이상의 합금이다. 바람직하게는, 금속박층(10, 18)은, 도전성이나 유통성, 비용 등의 면에서, 동박으로 구성된다. 금속박층(10, 18)의 재료는 서로 동일해도 되고, 상이해도 된다.
- [39] (접착층)
- [40] 접착층(12, 16)은, 금속박층(10, 18)과 기체층(14)의 사이에 개재되어 이들을 서로 접착한다. 제1 접착층(12)은, 제1 금속박층(10)과 기체층(14)의 사이에 위치하고, 제2 접착층(16)은, 제2 금속박층(18)과 기체층(14)의 사이에 위치한다.
- [41] 접착층(12, 16)은 열가소성 폴리이미드로 구성된다. 여기서, 본 명세서에서 '폴리이미드'란, 분자 구조 중에 이미드 결합을 갖는 폴리머를 의미한다. 또한, 접착층(12, 16)은 열가소성 폴리이미드 외에, 가소제나 필러 등을 포함해도 된다. 열가소성 폴리이미드는 고온에서 연화되기 때문에, 금속박층(10, 18)과 기체층(14)을 서로 접착하는 접착 재료로서 기능할 수 있다.
- [42] 접착층(12, 16)을 구성하는 폴리이미드로는, 예를 들면 테트라카르복시산 성분으로서 피로멜리트산 이무수물(PMDA)을 이용하고, 디아민 성분으로서 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판(4,4'-BAPP)을 이용한 것이 바람직하다. 접착층(12, 16)의 폴리이미드의 테트라카르복시산 성분으로는, 상기 이외에, 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복시산 이무수물(s-BPDA), 2,3,3',4'-비페닐테트라카르복시산 이무수물(a-BPDA), 3,3',4,4'-디페닐술폰테트라카르복시산 이무수물(DSDA), 4,4'-옥시디프탈산 무수물(ODPA), 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복시산 이무수물(BTDA), 이들의 유도체(예를 들면, 무수물이 아닌 테트라카르복시산이나 그 에스테르화물, 할로젠 등) 등을 들 수 있다. 2종류 이상의 테트라카르복시산 화합물이 병용되어도 된다. 또, 접착층(12, 16)의 폴리이미드의 디아민 성분으로는, 상기 이외에, 1,3-비스(4-아미노페녹시)벤젠(TPE-R), 1,4-비스(4-아미노페녹시)벤젠(APB), 이들의 유도체(예를 들면, 구조 중의 벤젠 고리가 저급 알킬 치환기나 저급 알콕시 치환기를 갖는 것 등) 등을 들 수 있다. 2종류 이상의 디아민 화합물이 병용되어도 된다. 제1 접착층(12)을 구성하는

폴리이미드와 제2 접착층(16)을 구성하는 폴리이미드는 동일해도 되고, 상이해도 된다.

- [43] 바람직하게는 제1 접착층(12)의 두께는 제2 접착층(16)의 두께와 대략 같다. 여기서 '대략 같다'란, 제1 접착층(12)과 제2 접착층(16)의 두께의 차가 제1 접착층(12)의 두께의 10% 이하이고, 또한 제2 접착층(16)의 두께의 10% 이하인 것을 의미한다.
- [44] (기체층)
- [45] 기체층(14)은, 금속박 적층판(1)의 기체로서 기능한다. 여기서, 본 명세서에 있어서 '기체'란, 금속박 적층판의 구성 요소이며, 금속박 적층판 자체를 지지하는 기능을 갖는 부분을 의미한다.
- [46] 기체층(14)은 비(非)열가소성 폴리이미드로 구성된다. 여기서, 본 명세서에서 '비열가소성'이란, 온도를 높여 가도, 분해되는 온도까지 연화되지 않는 성질을 의미하고, 연화 온도가 분해 온도보다 높은 폴리머나 열경화성의 폴리머를 포함한다. 또한, 기체층(14)은, 비열가소성 폴리이미드 외에, 가소제나 필러 등을 포함해도 된다.
- [47] 기체층(14)을 구성하는 폴리이미드로는, 테트라카르복시산 성분으로서 PMDA 또는 그 유도체(예를 들면, 피로멜리트산이나 그 에스테르화물, 할로젠화물 등)를 이용하고, 디아민 성분으로서 m-톨리딘(2,2'-디메틸벤지딘, 4,4'-디아미노-2,2'-디메틸비페닐)을 이용한 것이 바람직하다.
- [48] [금속박 적층판의 제조 방법]
- [49] 다음에, 도 2를 참조하여, 금속박 적층판의 제조 방법에 대해 설명한다.
- [50] 우선, 기체층 및 접착층을 구성하는 각 폴리이미드의 원료를 용매 중에서 각각 반응시킴으로써, 기체층용의 제1 전구체 및 접착층용의 제2 전구체가 조제된다(S100). 반응 온도는, 예를 들면 20°C~60°C이다. 제1 전구체 및 제2 전구체는, 폴리이미드의 원료인 테트라카르복시산 화합물 및 디아민 화합물이 반응하여 생성된 폴리아믹산이 용매에 용해한 상태로 얻어진다(바니시라고도 한다).
- [51] 다음에, 얻어진 제1 전구체 및 제2 전구체가 3층 압출 성형용 다이스에 의해, 제2 전구체, 제1 전구체, 제2 전구체의 순서로 적층된 3층 적층체(3층 시트)의 형태로 압출 성형된다(S102).
- [52] 3층 압출 성형용 다이스는, 압출 성형한 3층 적층체를, 회전하는 환상의 평활한 심리스 벨트 상에 연속적으로 공급한다(S104).
- [53] 심리스 벨트 상에 배치된 3층 적층체는, 벨트에 의해 운반되면서 히터나 열풍 송풍기로 적당히 건조 처리가 실시된다(S106). 건조 온도는, 예를 들면 100°C~200°C, 바람직하게는 130°C~200°C이다.
- [54] 다음에, 3층 적층체는 벨트로부터 박리되어(S108), 다른 건조기(예를 들면 텐터식 건조기)에 의해 가열 처리가 실시된다(S110). 건조 온도는, 예를 들면 200°C~500°C, 바람직하게는 200°C~450°C이다. 이에 의해, 용매가 완전히

제거됨과 더불어, 제1 전구체 및 제2 전구체의 폴리아믹산의 열에 의한 폴리이미드화가 행해져, 3층 폴리이미드 필름이 얻어진다(S112). 3층 폴리이미드 필름은, 제2 전구체로부터 얻어진 제1 접착층, 제1 전구체로부터 얻어진 기체층, 제2 전구체로부터 얻은 제2 접착층의 순서로 적층된 층 구조를 갖는다.

[55] 다음에, 3층 폴리이미드 필름은, 금속박과 함께 2개의 회전하는 닥 롤러 사이를 통과하여, 금속박과 라미네이트된다(S114). 이에 의해, 3층 폴리이미드 필름의 편면 또는 양면에 금속박이 형성되어, 금속박 적층판이 얻어진다(S116).

[56] 얻어진 금속박 적층판에 대해, 원하는 배선 패턴 형상에 따라 마스크 재료로 마스크링이 행해지고(S118), 에칭제에 의해 비(非) 마스크 부분의 에칭 처리가 행해진(S120) 후, 마스크 재료 및 에칭제가 세정됨(S122)으로써, 원하는 배선 패턴이 형성된 플렉시블 기판이 얻어진다(S124).

[57] 또한, 본 명세서에서는, 상기와 같이 촉매를 이용하지 않고 가열에 의해 폴리이미드화를 행하는 방법을 '열 이미드화법'이라고 칭하고, 촉매를 이용하여 폴리이미드화를 행하는 방법을 '화학 이미드화'라고 칭한다. 본 실시 형태에서는, 촉매가 불필요한 열 이미드화법에 의해 폴리이미드 필름의 제조가 행해지기 때문에, 제조 공정의 간편화 및 제조 비용의 저감을 도모할 수 있다. 또, 이하의 합성예에 있어서 생성되는 폴리아믹산은, 모두 일반적으로 열 이미드화법에 의해 폴리이미드화되는 것이며, 촉매 반응에 의한 화학 이미드화법의 적용은 불가능하거나, 또는 적어도 곤란하다.

발명의 실시를 위한 형태

[58] [실시예]

[59] [합성예]

[60] (합성예 1-1 : 기체층용 전구체 A1의 합성)

[61] m-톨리딘을 투입한 반응 용기에, 적량의 디메틸아세트아미드(DMAc)를 교반하면서 서서히 첨가하여, m-톨리딘을 DMAc에 완전히 용해시켰다. 다음에, PMDA와 m-톨리딘의 물비가 1:1이 되도록, 교반하면서 PMDA를 서서히 첨가하고, 40°C에서 반응시켜, 고점도의 폴리아믹산 용액 A1을 얻었다. 브룩필드 B형 점도계(콘 플레이트형 DV3T)를 이용해 25°C에서 측정한 폴리아믹산 용액 A1의 점도는, 2000푸아즈(200Pa·s)였다(이하, 점도 측정의 조건은 같다).

[62] (합성예 1-2 : 기체층용 전구체 A2의 합성)

[63] p-페닐렌디아민(PDA)을 투입한 반응 용기에, 적량의 DMAc를 교반하면서 서서히 첨가하여, PDA를 DMAc에 완전히 용해시켰다. 다음에, s-BPDA와 PDA의 물비가 1:1이 되도록, 교반하면서 s-BPDA를 서서히 첨가하고, 40°C에서 반응시켜, 고점도의 폴리아믹산 용액 A2를 얻었다. 상기 조건에서 측정한 폴리아믹산 용액 A2의 점도는 2000푸아즈(200Pa·s)였다.

[64] (합성예 2-1 : 접착층용 전구체 B1의 합성)

- [65] 4,4-BAPP를 투입한 반응 용기에, 적량의 DMAc를 교반하면서 서서히 첨가하여, 4,4-BAPP를 DMAc에 완전히 용해시켰다. 다음에, PMDA와 4,4-BAPP의 몰비가 1:1이 되도록, 교반하면서 PMDA를 서서히 첨가하고, 40°C에서 반응시켜, 고점도의 폴리아믹산 용액 B1을 얻었다. 상기 조건에서 측정된 폴리아믹산 용액 B1의 점도는 2000푸아즈(200Pa·s)였다.
- [66] (합성예 2-2 : 접착층용 전구체 B2의 합성)
- [67] 4,4-BAPP를 투입한 반응 용기에, 적량의 DMAc를 교반하면서 서서히 첨가하여, 4,4-BAPP를 DMAc에 완전히 용해시켰다. 다음에, PMDA와 s-BPDA와 4,4-BAPP의 몰비가 0.9:0.1:1이 되도록, 교반하면서 PMDA 및 s-BPDA를 서서히 첨가하고, 40°C에서 반응시켜, 고점도의 폴리아믹산 용액 B2를 얻었다. 상기 조건에서 측정된 폴리아믹산 용액 B2의 점도는 2000푸아즈(200Pa·s)였다.
- [68] (합성예 2-3 : 접착층용 전구체 B3의 합성)
- [69] 4,4-BAPP를 투입한 반응 용기에, 적량의 DMAc를 교반하면서 서서히 첨가하여, 4,4-BAPP를 DMAc에 완전히 용해시켰다. 다음에, PMDA와 s-BPDA와 4,4-BAPP의 몰비가 0.5:0.5:1이 되도록, 교반하면서 PMDA 및 s-BPDA를 서서히 첨가하고, 40°C에서 반응시켜, 고점도의 폴리아믹산 용액 B3를 얻었다. 상기 조건에서 측정된 폴리아믹산 용액 B3의 점도는 2000푸아즈(200Pa·s)였다.
- [70] (합성예 2-4 : 접착층용 전구체 B4의 합성)
- [71] 4,4-BAPP를 투입한 반응 용기에, 적량의 DMAc를 교반하면서 서서히 첨가하여, 4,4-BAPP를 DMAc에 완전히 용해시켰다. 다음에, s-BPDA와 4,4-BAPP의 몰비가 1:1이 되도록, 교반하면서 s-BPDA를 서서히 첨가하고, 40°C에서 반응시켜, 고점도의 폴리아믹산 용액 B4를 얻었다. 상기 조건에서 측정된 폴리아믹산 용액 B4의 점도는 2000푸아즈(200Pa·s)였다.
- [72] (합성예 2-5 : 접착층용 전구체 B5의 합성)
- [73] TPE-R을 투입한 반응 용기에, 적량의 DMAc를 교반하면서 서서히 첨가하여, TPE-R를 DMAc에 완전히 용해시켰다. 다음에, s-BPDA와 TPE-R의 몰비가 1:1이 되도록, 교반하면서 s-BPDA를 서서히 첨가하고, 40°C에서 반응시켜, 고점도의 폴리아믹산 용액 B5를 얻었다. 상기 조건에서 측정된 폴리아믹산 용액 B5의 점도는 2000푸아즈(200Pa·s)였다.
- [74] (합성예 2-6 : 접착층용 전구체 B6의 합성)
- [75] TPE-R를 투입한 반응 용기에, 적량의 DMAc를 교반하면서 서서히 첨가하여, TPE-R를 DMAc에 완전히 용해시켰다. 다음에, s-BPDA와 a-BPDA와 TPE-R의 몰비가 0.8:0.2:1이 되도록, 교반하면서 s-BPDA 및 a-BPDA를 서서히 첨가하고, 40°C에서 반응시켜, 고점도의 폴리아믹산 용액 B6을 얻었다. 상기 조건에서 측정된 폴리아믹산 용액 B6의 점도는 2000푸아즈(200Pa·s)였다.
- [76] (합성예 2-7 : 접착층용 전구체 B7의 합성)
- [77] TPE-R를 투입한 반응 용기에, 적량의 DMAc를 교반하면서 서서히 첨가하여, TPE-R를 DMAc에 완전히 용해시켰다. 다음에, s-BPDA와 a-BPDA와 TPE-R의

몰비가 0.5:0.5:1이 되도록, 교반하면서 s-BPDA 및 a-BPDA를 서서히 첨가하고, 40°C에서 반응시켜, 고점도의 폴리아믹산 용액 B7을 얻었다. 상기 조건에서 측정된 폴리아믹산 용액 B7의 점도는 2000푸아즈(200Pa·s)였다.

[78] (합성예 2-8 : 접착층용 전구체 B8의 합성)

[79] TPE-R를 투입한 반응 용기에, 적량의 DMAc를 교반하면서 서서히 첨가하여, TPE-R를 DMAc에 완전히 용해시켰다. 다음에, a-BPDA와 TPE-R의 몰비가 1:1이 되도록, 교반하면서 a-BPDA를 서서히 첨가하고, 40°C에서 반응시켜, 고점도의 폴리아믹산 용액 B8을 얻었다. 상기 조건에서 측정된 폴리아믹산 용액 B8의 점도는 2000푸아즈(200Pa·s)였다.

[80] (합성예 2-9 : 접착층용 전구체 B9의 합성)

[81] 4,4-BAPP를 투입한 반응 용기에, 적량의 DMAc를 교반하면서 서서히 첨가하여, 4,4-BAPP를 DMAc에 완전히 용해시켰다. 다음에, DSDA와 4,4-BAPP의 몰비가 1:1이 되도록, 교반하면서 DSDA를 서서히 첨가하고, 40°C에서 반응시켜, 고점도의 폴리아믹산 용액 B9를 얻었다. 상기 조건에서 측정된 폴리아믹산 용액 B9의 점도는 2000푸아즈(200Pa·s)였다.

[82] (합성예 2-10 : 접착층용 전구체 B10의 합성)

[83] 4,4-BAPP를 투입한 반응 용기에, 적량의 DMAc를 교반하면서 서서히 첨가하여, 4,4-BAPP를 DMAc에 완전히 용해시켰다. 다음에, ODPA와 4,4-BAPP의 몰비가 1:1이 되도록, 교반하면서 ODPA를 서서히 첨가하고, 40°C에서 반응시켜, 고점도의 폴리아믹산 용액 B10을 얻었다. 상기 조건에서 측정된 폴리아믹산 용액 B10의 점도는 2000푸아즈(200Pa·s)였다.

[84] (합성예 2-11 : 접착층용 전구체 B11의 합성)

[85] 4,4-BAPP를 투입한 반응 용기에, 적량의 DMAc를 교반하면서 서서히 첨가하여, 4,4-BAPP를 DMAc에 완전히 용해시켰다. 다음에, BTDA와 4,4-BAPP의 몰비가 1:1이 되도록, 교반하면서 BTDA를 서서히 첨가하고, 40°C에서 반응시켜, 고점도의 폴리아믹산 용액 B11을 얻었다. 상기 조건에서 측정된 폴리아믹산 용액 B11의 점도는 2000푸아즈(200Pa·s)였다.

[86] (합성예 2-12 : 접착층용 전구체 B12의 합성)

[87] TPE-R를 투입한 반응 용기에, 적량의 DMAc를 교반하면서 서서히 첨가하여, TPE-R를 DMAc에 완전히 용해시켰다. 다음에, DSDA와 TPE-R의 몰비가 1:1이 되도록, 교반하면서 DSDA를 서서히 첨가하고, 40°C에서 반응시켜, 고점도의 폴리아믹산 용액 B12를 얻었다. 상기 조건에서 측정된 폴리아믹산 용액 B12의 점도는 2000푸아즈(200Pa·s)였다.

[88] (합성예 2-13 : 접착층용 전구체 B13의 합성)

[89] TPE-R를 투입한 반응 용기에, 적량의 DMAc를 교반하면서 서서히 첨가하여, TPE-R를 DMAc에 완전히 용해시켰다. 다음에, ODPA와 TPE-R의 몰비가 1:1이 되도록, 교반하면서 ODPA를 서서히 첨가하고, 40°C에서 반응시켜, 고점도의 폴리아믹산 용액 B13을 얻었다. 상기 조건에서 측정된 폴리아믹산 용액 B13의

점도는 2000푸아즈(200Pa·s)였다.

[90] (합성예 2-14 : 접착층용 전구체 B14의 합성)

[91] TPE-R를 투입한 반응 용기에, 적량의 DMAc를 교반하면서 서서히 첨가하여, TPE-R를 DMAc에 완전히 용해시켰다. 다음에, BTDA와 TPE-R의 몰비가 1:1이 되도록, 교반하면서 BTDA를 서서히 첨가하고, 40°C에서 반응시켜, 고점도의 폴리아믹산 용액 B14를 얻었다. 상기 조건에서 측정된 폴리아믹산 용액 B14의 점도는 2000푸아즈(200Pa·s)였다.

[92] (합성예 2-15 : 접착층용 전구체 B15의 합성)

[93] APB를 투입한 반응 용기에, 적량의 DMAc를 교반하면서 서서히 첨가하여, APB를 DMAc에 완전히 용해시켰다. 다음에, PMDA와 APB의 몰비가 1:1이 되도록, 교반 하면서 PMDA를 서서히 첨가하고, 40°C에서 반응시켜, 고점도의 폴리아믹산 용액 B15를 얻었다. 상기 조건에서 측정된 폴리아믹산 용액 B15의 점도는 2000푸아즈(200Pa·s)였다.

[94] (합성예 2-16 : 접착층용 전구체 B16의 합성)

[95] APB를 투입한 반응 용기에, 적량의 DMAc를 교반하면서 서서히 첨가하여, APB를 DMAc에 완전히 용해시켰다. 다음에, s-BPDA와 APB의 몰비가 1:1이 되도록, 교반하면서 s-BPDA를 서서히 첨가하고, 40°C에서 반응시켜, 고점도의 폴리아믹산 용액 B16을 얻었다. 상기 조건에서 측정된 폴리아믹산 용액 B16의 점도는 2000푸아즈(200Pa·s)였다.

[96] (합성예 2-17 : 접착층용 전구체 B17의 합성)

[97] APB를 투입한 반응 용기에, 적량의 DMAc를 교반하면서 서서히 첨가하여, APB를 DMAc에 완전히 용해시켰다. 다음에, a-BPDA와 APB의 몰비가 1:1이 되도록, 교반하면서 a-BPDA를 서서히 첨가하고, 40°C에서 반응시켜, 고점도의 폴리아믹산 용액 B17을 얻었다. 상기 조건에서 측정된 폴리아믹산 용액 B17의 점도는 2000푸아즈(200Pa·s)였다.

[98] (합성예 2-18 : 접착층용 전구체 B18의 합성)

[99] APB를 투입한 반응 용기에, 적량의 DMAc를 교반하면서 서서히 첨가하여, APB를 DMAc에 완전히 용해시켰다. 다음에, DSDA와 APB의 몰비가 1:1이 되도록, 교반 하면서 DSDA를 서서히 첨가하고, 40°C에서 반응시켜, 고점도의 폴리아믹산 용액 B18을 얻었다. 상기 조건에서 측정된 폴리아믹산 용액 B18의 점도는 2000푸아즈(200Pa·s)였다.

[100] (합성예 2-19 : 접착층용 전구체 B19의 합성)

[101] APB를 투입한 반응 용기에, 적량의 DMAc를 교반하면서 서서히 첨가하여, APB를 DMAc에 완전히 용해시켰다. 다음에, ODPA와 APB의 몰비가 1:1이 되도록, 교반 하면서 ODPA를 서서히 첨가하고, 40°C에서 반응시켜, 고점도의 폴리아믹산 용액 B19를 얻었다. 상기 조건에서 측정된 폴리아믹산 용액 A1의 점도는 2000푸아즈(200Pa·s)였다.

[102] (합성예 2-20 : 접착층용 전구체 B20의 합성)

- [103] APB를 투입한 반응 용기에, 적량의 DMAc를 교반하면서 서서히 첨가하여, APB를 DMAc에 완전히 용해시켰다. 다음에, BTDA와 APB의 몰비가 1:1이 되도록, 교반하면서 BTDA를 서서히 첨가하고, 40°C에서 반응시켜, 고점도의 폴리아믹산 용액 B20을 얻었다. 상기 조건에서 측정한 폴리아믹산 용액 B20의 점도는 2000푸아즈(200Pa·s)였다.
- [104] (합성예 3 : 기체충용 전구체 a1의 합성)
- [105] 점도가 500푸아즈(50Pa·s)가 되도록 고형분의 농도를 변경한 점을 제외하고, 합성예 1-1과 같이 폴리아믹산 용액의 조제를 행하여, 폴리아믹산 a1을 얻었다. 폴리아믹산 a1의 화학 조성은, 폴리아믹산 A1과 동일하다.
- [106] (합성예 4-1~4-20 : 접착충용 전구체 b1~b20의 합성)
- [107] 점도가 500푸아즈(50Pa·s)가 되도록 고형분의 농도를 변경한 점을 제외하고, 합성예 2-1 및 2-20과 같이 폴리아믹산 용액의 조제를 행하여, 각각 폴리아믹산 b1~b20을 얻었다. 폴리아믹산 b1~b20의 화학 조성은, 각각 폴리아믹산 B1~B20과 동일하다.
- [108] 이상의 합성예에 의해 얻어진 폴리아믹산 용액 A1, A2, B1~B20, a1, b1~b20에 대해, 원료가 되는 테트라카르복시산 성분 및 디아민 성분을 이하의 표에 정리해서 나타낸다. 표 안의 숫자는 몰비를 나타낸다.

[109] [표1]

	테트라카르복시산 성분						디아민 성분				
	PMD A	s-BP DA	a-BP DA	DSD A	ODP A	BTDA	m- 톨 리 딘	PDA	4,4-B APP	TPE- R	APB
A1/a1	1						1				
A2		1						1			
B1/b1	1							1			
B2/b2	0.9	0.1						1			
B3/b3	0.5	0.5						1			
B4/b4		1						1			
B5/b5		1							1		
B6/b6		0.8	0.2						1		
B7/b7		0.5	0.5						1		
B8/b8			1						1		
B9/b9				1				1			
B10/b10					1			1			
B11/b11						1		1			
B12/b12				1						1	
B13/b13					1					1	
B14/b14						1				1	
B15/b15	1										1
B16/b16		1									1
B17/b17			1								1
B18/b18				1							1
B19/b19					1						1
B20/b20						1					1

[110] [실시에 및 비교예]

[111] (실시에 1-1 : 라미네이트법에 의한 동박 적층판 C1-1의 제조)

[112] 3층 압출 성형용 다이스를 이용하여, 폴리아믹산 용액 A1 및 폴리아믹산 용액

B1의 압출 성형을 행했다. 구체적으로는, 폴리아믹산 용액 A1을 3층 압출 성형용 다이스의 내층부에 공급함과 더불어, 폴리아믹산 용액 B1을 당해 내층부의 양측의 외층부에 공급하여, 폴리아믹산 용액 B1, 폴리아믹산 용액 A1, 폴리아믹산 용액 B1의 순서로 적층된 3층 시트의 형태로, 폴리아믹산 용액 A1, B1을 다이스의 토출구로부터 스테인리스강제의 심리스 벨트 상에 연속하여 압출했다.

- [113] 이 3층 시트를 130°C 5분, 160°C 5분, 180°C 5분의 조건으로 가열함으로써, 용매의 DMAc를 제거했다. 다음에, 당해 3층 시트를 텐터 건조기에 의해 연신시키면서, 200°C 3분, 250°C 3분, 300°C 3분, 350°C 3분, 400°C 3분, 450°C 3분의 조건으로 가열함으로써, 3층 시트를 완전히 건조시킴과 더불어, 각 층의 폴리아믹산 성분의 폴리이미드화를 행했다. 이에 의해, 3층 구조의 폴리이미드 필름 c1-1을 얻었다.
- [114] 동박 및 시판 폴리이미드 필름(버퍼층으로서 이용한다)을 준비하여, 시판 폴리이미드 필름(버퍼층), 동박, 폴리이미드 필름 c1-1, 동박, 시판 폴리이미드 필름(버퍼층)의 순서로 라미네이트되도록, 질소 치환한 환경하에서 이들을 약 400°C로 가열한 2개의 닢 롤러에 통과시켜 라미네이트 처리를 행했다. 닢 롤러로서, 표면이 크롬 처리된 철제 롤러를 사용했다.
- [115] 양면의 버퍼층을 박리함으로써, 폴리이미드 필름 c1-1의 양면에 동박이 라미네이트된 동박 적층판 C1-1을 얻었다. 동박 적층판 C1-1 중의 3층 구조 폴리이미드 필름 c1-1의 두께는 20 μ m였다. 이하, 상기의 제조 방법을 '라미네이트법'이라고 한다.
- [116] (실시예 1-2: 라미네이트법에 의한 동박 적층판 C1-2의 제조)
- [117] 얻어지는 폴리이미드 필름 c1-2의 두께가 15 μ m가 되도록 다이스로부터 공급되는 각 폴리아믹산 용액의 양을 조절한 점을 제외하고, 실시예 1-1과 같은 방법으로 동박 적층판의 제조를 행했다. 이에 의해, 3층 구조 폴리이미드 필름 c1-2(두께 15 μ m)를 포함하는 동박 적층판 C1-2를 얻었다.
- [118] (실시예 2-1~20-1: 라미네이트법에 의한 동박 적층판 C2-1~C20-1의 제조)
- [119] 접착층용의 전구체로서 폴리아믹산 용액 B1 대신에 폴리아믹산 용액 B2~B20을 각각 이용한 점을 제외하고, 실시예 1-1과 같은 방법으로 동박 적층판의 제조를 행했다. 이에 의해, 폴리아믹산 용액 A1로부터 얻어진 기체층과 폴리아믹산 용액 B2~B20로부터 얻어진 접착층이 접착층, 기체층, 접착층의 순서로 각각 적층된, 3층 구조 폴리이미드 필름 c2-1~c20-1(두께 20 μ m)을 포함하는 동박 적층판 C2-1~C20-1을 얻었다.
- [120] (실시예 2-2~20-2: 라미네이트법에 의한 동박 적층판 C2-2~C20-2의 제조)
- [121] 접착층용의 전구체로서 폴리아믹산 용액 B1 대신에 폴리아믹산 용액 B2~B20을 각각 이용한 점을 제외하고, 실시예 1-2와 같은 방법으로 동박 적층판의 제조를 행했다. 이에 의해, 폴리아믹산 용액 A1로부터 얻어진 기체층과 폴리아믹산 용액 B2~B20로부터 얻어진 접착층이 접착층, 기체층,

접착층의 순서로 각각 적층된, 3층 구조 폴리이미드 필름 c2-2~c20-2(두께 15 μ m)를 포함하는 동박 적층판 C2-2~C20-2를 얻었다.

[122] (비교예 1-1 : 캐스트법에 의한 동박 적층판 D1-1의 제조)

[123] 동박의 편면 상에 폴리아믹산 용액 b1을 균일하게 도포하고(제1 접착층), 40°C 3분, 60°C 3분, 80°C 3분, 120°C 3분의 조건으로 가열함으로써, 용매를 일부 제거했다. 다음에, 이 제1 접착층 상(동박과 반대측)에 폴리아믹산 용액 a1을 균일하게 도포하고(기체층), 40°C 3분, 60°C 3분, 80°C 3분, 120°C 3분의 조건으로 가열함으로써, 일부 용매를 제거했다. 다음에, 이 기체층(제1 접착층과 반대측)에 폴리아믹산 용액 b1을 균일하게 도포하고(제2 접착층), 40°C 3분, 60°C 3분, 80°C 3분, 120°C 3분의 조건으로 가열함으로써, 일부 용매를 제거했다. 다음에, 이 적층체를, 질소 분위기의 에어플로우 건조기에서, 롤투롤 공정으로, 100°C 3분, 150°C 3분, 200°C 3분, 250°C 3분, 300°C 3분, 350°C 3분의 조건으로 건조하여, 완전히 이미드화를 행하여, 편면 동박 적층판 D1-1'을 제조했다.

[124] 동박 및 표면 평활한 동박(버퍼층으로서 이용한다)을 준비하여, 표면 평활한 동박(버퍼층), 편면 동박 적층판 D1-1', 동박, 표면 평활한 동박(버퍼층)의 순서로 라미네이트되도록 적층하고, 질소 치환한 환경하에서 이들을 약 400°C로 가열한 2개의 닙 롤러에 통과시켜 라미네이트 처리를 행했다. 닙 롤러로서, 표면이 크롬 처리된 철제 롤러를 사용했다.

[125] 양면의 버퍼층을 박리함으로써, 편면 동박 적층판 D1-1'의 동박층이 형성되어 있지 않은 측에도 동박이 적층된 동박 적층판 D1-1을 얻었다. 동박 적층판 D1-1 중의 3층 구조 폴리이미드 필름 d1-1의 두께는 20 μ m였다. 이하, 상기의 제조 방법을 '캐스트법'이라고 한다.

[126] (비교예 1-2 : 캐스트법에 의한 동박 적층판 D1-2의 제조)

[127] 최종 두께가 15 μ m가 되도록 각 폴리아믹산 용액의 도포량을 조제한 점을 제외하고, 비교예 1-1과 같은 방법으로 동박 적층판의 제조를 행했다. 이에 의해, 3층 구조 폴리이미드 필름 d1-2(두께 15 μ m)를 포함하는 동박 적층판 D1-2를 얻었다.

[128] (비교예 2-1~20-1 : 캐스트법에 의한 동박 적층판 D2-1~D20-1의 제조)

[129] 접착층용의 전구체로서 폴리아믹산 용액 b1 대신에 폴리아믹산 용액 b2~b20을 각각 이용한 점을 제외하고, 비교예 1-1과 같은 방법으로 동박 적층판의 제조를 행했다. 이에 의해, 폴리아믹산 용액 A1로부터 얻어진 기체층과 폴리아믹산 용액 b2~b20으로부터 얻어진 접착층이 접착층, 기체층, 접착층의 순서로 각각 적층된, 3층 구조 폴리이미드 필름 d2-1~d20-1(두께 20 μ m)을 포함하는 동박 적층판 D2-1~D20-1을 얻었다.

[130] (비교예 2-2~20-2 : 캐스트법에 의한 동박 적층판 D2-2~D20-2의 제조)

[131] 접착층용의 전구체로서 폴리아믹산 용액 b1 대신에 폴리아믹산 용액 b2~b20을 각각 이용한 점을 제외하고, 비교예 1-2와 같은 방법으로 동박 적층판의 제조를 행했다. 이에 의해, 폴리아믹산 용액 a1로부터 얻어진 기체층과 폴리아믹산 용액

b2~b20으로부터 얻어진 접착층이 접착층, 기체층, 접착층의 순서로 각각 적층된, 3층 구조 폴리이미드 필름 d2-2~d20-2(두께 15 μ m)를 포함하는 동박 적층판 D2-2~D20-2를 얻었다.

[132] (비교예 21-1 : 라미네이트법에 의한 동박 적층판 D21-1의 제조)

[133] 기체층용의 전구체로서 폴리아믹산 용액 A1 대신에 폴리아믹산 용액 A2를 이용한 점을 제외하고, 실시예 1-1과 같은 방법으로 동박 적층판의 제조를 행했다. 이에 의해, 폴리아믹산 용액 A2로부터 얻어진 기체층과 폴리아믹산 용액 B1로부터 얻어진 접착층이 접착층, 기체층, 접착층의 순서로 각각 적층된, 3층 구조 폴리이미드 필름 d21-1(두께 20 μ m)을 포함하는 동박 적층판 D21-1을 얻었다.

[134] (비교예 21-2 : 라미네이트법에 의한 동박 적층판 D21-2의 제조)

[135] 얻어지는 폴리이미드 필름 d21-2의 두께가 15 μ m가 되도록 다이스로부터 공급되는 각 폴리아믹산 용액의 양을 조절한 점을 제외하고, 비교예 21-1과 같은 방법으로 동박 적층판의 제조를 행했다. 이에 의해, 3층 구조 폴리이미드 필름 d21-2(두께 15 μ m)를 포함하는 동박 적층판 D21-2를 얻었다.

[136] (비교예 22-1~40-1 : 라미네이트법에 의한 동박 적층판 D22-1~D40-1의 제조)

[137] 접착층용의 전구체로서 폴리아믹산 용액 B1 대신에 폴리아믹산 용액 B2~B20을 각각 이용한 점을 제외하고, 비교예 21-1과 같은 방법으로 동박 적층판의 제조를 행했다. 이에 의해, 폴리아믹산 용액 A2로부터 얻어진 기체층과 폴리아믹산 용액 B2~B20로부터 얻어진 접착층이 접착층, 기체층, 접착층의 순서로 각각 적층된, 3층 구조 폴리이미드 필름 d22-1~D40-1(두께 20 μ m)을 포함하는 동박 적층판 D22-1~D40-1을 얻었다.

[138] (비교예 22-2~40-2 : 라미네이트법에 의한 동박 적층판 D22-2~D40-2의 제조)

[139] 접착층용의 전구체로서 폴리아믹산 용액 B1 대신에 폴리아믹산 용액 B2~B20을 각각 이용한 점을 제외하고, 비교예 21-2와 같은 방법으로 동박 적층판의 제조를 행했다. 이에 의해, 폴리아믹산 용액 A2로부터 얻어진 기체층과 폴리아믹산 용액 B2~B20로부터 얻어진 접착층이 접착층, 기체층, 접착층의 순서로 각각 적층된, 3층 구조 폴리이미드 필름 D22-2~D40-2(두께 15 μ m)를 포함하는 동박 적층판 D22-2~D40-2를 얻었다.

[140] 이상의 실시예 및 비교예를 이하에 정리했다.

[141] [표2]

실시예	기체층재료	접착층재료	3층 구조 폴리이미드 필름의 두께	제조 방법	동박 적층판
1-1	A1	B1	20 μ m	라미네이트 법	C1-1
2-1		B2			C2-1
3-1		B3			C3-1
4-1		B4			C4-1
5-1		B5			C5-1
6-1		B6			C6-1
7-1		B7			C7-1
8-1		B8			C8-1
9-1		B9			C9-1
10-1		B10			C10-1
11-1		B11			C11-1
12-1		B12			C12-1
13-1		B13			C13-1
14-1		B14			C14-1
15-1		B15			C15-1
16-1		B16			C16-1
17-1		B17			C17-1
18-1		B18			C18-1
19-1		B19			C19-1
20-1		B20			C20-1

[142] [표3]

실시예	기체층재료	접착층 재료	3층 구조 폴리이미드 필름의 두께	제조 방법	동박 적층판
1-2	A1	B1	15 μ m	라미네이트 법	C1-2
2-2		B2			C2-2
3-2		B3			C3-2
4-2		B4			C4-2
5-2		B5			C5-2
6-2		B6			C6-2
7-2		B7			C7-2
8-2		B8			C8-2
9-2		B9			C9-2
10-2		B10			C10-2
11-2		B11			C11-2
12-2		B12			C12-2
13-2		B13			C13-2
14-2		B14			C14-2
15-2		B15			C15-2
16-2		B16			C16-2
17-2		B17			C17-2
18-2		B18			C18-2
19-2		B19			C19-2
20-2		B20			C20-2

[143] [표4]

비교예	기체층재료	접착층 재료	3층 구조 폴리이미드 필름의 두께	제조 방법	동박 적층판
1-1	a1	b1	20 μm	캐스트법	D1-1
2-1		b2			D2-1
3-1		b3			D3-1
4-1		b4			D4-1
5-1		b5			D5-1
6-1		b6			D6-1
7-1		b7			D7-1
8-1		b8			D8-1
9-1		b9			D9-1
10-1		b10			D10-1
11-1		b11			D11-1
12-1		b12			D12-1
13-1		b13			D13-1
14-1		b14			D14-1
15-1		b15			D15-1
16-1		b16			D16-1
17-1		b17			D17-1
18-1		b18			D18-1
19-1		b19			D19-1
20-1		b20			D20-1

[144] [표5]

비교예	기체층재료	접착층재료	3층 구조 폴리이미드 필름의 두께	제조 방법	동박 적층판
1-2	a1	b1	15 μm	캐스트법	D1-2
2-2		b2			D2-2
3-2		b3			D3-2
4-2		b4			D4-2
5-2		b5			D5-2
6-2		b6			D6-2
7-2		b7			D7-2
8-2		b8			D8-2
9-2		b9			D9-2
10-2		b10			D10-2
11-2		b11			D11-2
12-2		b12			D12-2
13-2		b13			D13-2
14-2		b14			D14-2
15-2		b15			D15-2
16-2		b16			D16-2
17-2		b17			D17-2
18-2		b18			D18-2
19-2		b19			D19-2
20-2		b20			D20-2

[145] [표6]

비교예	기체층재료	접착층 재료	3층 구조 폴리이미드 필름의 두께	제조 방법	동박 적층판
21-1	A2	B1	20 μ m	라미네이트 법	D21-1
22-1		B2			D22-1
23-1		B3			D23-1
24-1		B4			D24-1
25-1		B5			D25-1
26-1		B6			D26-1
27-1		B7			D27-1
28-1		B8			D28-1
29-1		B9			D29-1
30-1		B10			D30-1
31-1		B11			D31-1
32-1		B12			D32-1
33-1		B13			D33-1
34-1		B14			D34-1
35-1		B15			D35-1
36-1		B16			D36-1
37-1		B17			D37-1
38-1		B18			D38-1
39-1		B19			D39-1
40-1		B20			D40-1

[146] [표7]

비교예	기체층재료	접착층 재료	3층 구조 폴리이미드 필름의 두께	제조 방법	동박 적층판
21-2	A2	B1	15 μ m	라미네이트 법	D21-2
22-2		B2			D22-2
23-2		B3			D23-2
24-2		B4			D24-2
25-2		B5			D25-2
26-2		B6			D26-2
27-2		B7			D27-2
28-2		B8			D28-2
29-2		B9			D29-2
30-2		B10			D30-2
31-2		B11			D31-2
32-2		B12			D32-2
33-2		B13			D33-2
34-2		B14			D34-2
35-2		B15			D35-2
36-2		B16			D36-2
37-2		B17			D37-2
38-2		B18			D38-2
39-2		B19			D39-2
40-2		B20			D40-2

[147] [평가예]

[148] (평가 1: 각 층의 두께 및 계면 거칠기)

[149] 상기 실시예 및 비교예에 있어서 얻어진 각 동박 적층판의 단면을 주사형 전자 현미경(SEM)으로 관찰함으로써, 각 동박 적층판에 대해, 폴리이미드 필름의 제1 접착층의 두께 t_{T1} , 기체층의 두께 t_c , 및 제2 접착층의 두께 t_{T2} , 및 제1 접착층과 기체층 사이의 계면 거칠기 $Rz1$, 제2 접착층과 기체층 사이의 계면 거칠기 $Rz2$ 를 측정했다. 여기서, 도 3에 나타내는 바와 같이, 계면 거칠기 $Rz1$, $Rz2$ 는, JIS B 0601에 의해 정해진 '최대 높이 거칠기 Rz '에 따라 계산되며, 2층 계면의 거칠기

곡선 R의 최대 산부 높이와 최대 곡부 깊이의 합(즉, 가장 높은 부분과 가장 깊은 부분의 높이의 차)으로 정의된다.

[150] (평가 2: 접착성)

[151] JIS C 6481에 따라, 상기 실시예 및 비교예에 있어서 얻어진 각 동박 적층판의 한쪽의 동박을 당해 동박 적층판으로부터 박리할 때의 박리 강도를 인장 시험기에 의해 표리 양면 모두 측정했다.

[152] (평가 3: 탈수성, 치수 안정성)

[153] 상기 실시예 및 비교예에 있어서 얻어진 각 동박 적층판에 대해서, 동박의 에칭 처리 전후로 치수를 측정하여, 치수 안정성을 조사했다. 구체적으로는, 동박 적층판의 네 귀퉁이에 위치 맞춤용 마커를 표시하고, KEYENCE사의 현미경 IM7000을 이용하여, 동박 적층판의 마커 간의 세로의 길이 및 가로의 길이를 측정했다. 다음에 동박의 에칭 처리를 행하고, 그 후, 상기 마커 간의 세로의 길이 및 가로의 길이를 측정하면서, 에칭 처리 전에 측정한 길이와 같은 길이가 될 때까지의 소요 시간을 측정했다. 이러한 치수 안정에 필요로 하는 시간은, 대체로 에칭 처리 후의 세정수의 탈수 시간에 상당한다.

[154] (평가 4: 땀납 내열성)

[155] 상기 실시예 및 비교예에 있어서 얻어진 각 동박 적층판에 대해서 약 340°C에서 납땀을 행하여, 동박 적층판을 사용할 수 없게 되는 손상이 발생하지 않을 정도의 내열성을 갖는지(O) 아닌지(X)를 조사했다.

[156] 각 동박 적층판에 대한 평가 1-4의 결과를 이하의 표에 나타낸다. 여기서, 접착성란에는, 좌측에 제1 접착층의 박리 강도를 기재하고, 우측에 제2 접착층의 박리 강도를 기재했다. 캐스트법에 의해 제조한 동박 적층판 D1-1~20-2에서는, 두께 t_{T1} 의 제1 접착층→기체층→두께 t_{T2} 의 제2 접착층의 순서로 도포 성막을 행했다.

[157] [표8]

동박적 층판	합계 두께(μm)	평가 1					평가 2		평가 3	평가 4
		t_{T1} (μm)	Rz1 (μm)	t_C (μm)	Rz2 (μm)	t_{T2} (μm)	접착성(kg/cm)		탈수성 (시간)	땀납내 열성
C1-1	20	3.5	0.7	13	0.7	3.5	10	10	1	○
C2-1	20	3.5	0.8	13	0.8	3.5	10	10	1	○
C3-1	20	3.5	0.7	13	0.8	3.5	10	10	1	○
C4-1	20	3.5	0.7	13	0.7	3.5	10	10	1	○
C5-1	20	3.5	0.7	13	0.8	3.5	10	10	1	○
C6-1	20	3.5	0.7	13	0.7	3.5	10	10	1	○
C7-1	20	3.5	0.7	13	0.9	3.5	10	10	1	○
C8-1	20	3.5	0.7	13	0.7	3.5	10	10	1	○
C9-1	20	3.5	0.7	13	0.8	3.5	10	10	1	○
C10-1	20	3.5	0.7	13	0.9	3.5	10	10	1	○
C11-1	20	3.5	0.8	13	0.9	3.5	10	10	1	○
C12-1	20	3.5	0.7	13	1.0	3.5	10	10	1	○
C13-1	20	3.5	0.7	13	0.7	3.5	10	10	1	○
C14-1	20	3.5	0.7	13	0.7	3.5	10	10	1	○
C15-1	20	3.5	0.7	13	0.8	3.5	10	10	1	○
C16-1	20	3.5	0.7	13	0.7	3.5	10	10	1	○
C17-1	20	3.5	0.7	13	0.7	3.5	10	10	1	○
C18-1	20	3.5	0.7	13	1.0	3.5	10	10	1	○
C19-1	20	3.5	0.7	13	0.8	3.5	10	10	1	○
C20-1	20	3.5	0.7	13	0.9	3.5	10	10	1	○

[158] [표9]

동박적 층판	합계 두께(μm)	평가 1					평가 2		평가 3	평가 4
		$t_{T1}(\mu\text{m})$	Rz1 (μm)	$t_C(\mu\text{m})$	Rz2(μm)	$t_{T2}(\mu\text{m})$	접착성(kg/cm)		탈수성 (시간)	멤납내 열성
C1-2	15	2.5	0.5	10	0.5	2.5	10	10	1	○
C2-2	15	2.5	0.5	10	0.6	2.5	10	10	1	○
C3-2	15	2.5	0.5	10	0.5	2.5	10	10	1	○
C4-2	15	2.5	0.5	10	0.6	2.5	10	10	1	○
C5-2	15	2.5	0.5	10	0.5	2.5	10	10	1	○
C6-2	15	2.5	0.5	10	0.6	2.5	10	10	1	○
C7-2	15	2.5	0.5	10	0.5	2.5	10	10	1	○
C8-2	15	2.5	0.5	10	0.6	2.5	10	10	1	○
C9-2	15	2.5	0.5	10	0.5	2.5	10	10	1	○
C10-2	15	2.5	0.5	10	0.6	2.5	10	10	1	○
C11-2	15	2.5	0.5	10	0.5	2.5	10	10	1	○
C12-2	15	2.5	0.5	10	0.6	2.5	10	10	1	○
C13-2	15	2.5	0.5	10	0.7	2.5	10	10	1	○
C14-2	15	2.5	0.5	10	0.5	2.5	10	10	1	○
C15-2	15	2.5	0.5	10	0.6	2.5	10	10	1	○
C16-2	15	2.5	0.5	10	0.5	2.5	10	10	1	○
C17-2	15	2.5	0.5	10	0.6	2.5	10	10	1	○
C18-2	15	2.5	0.5	10	0.5	2.5	10	10	1	○
C19-2	15	2.5	0.5	10	0.7	2.5	10	10	1	○
C20-2	15	2.5	0.5	10	0.5	2.5	10	10	1	○

[159] [표10]

동박적 층판	합계 두께(μm)	평가 1					평가 2		평가 3	평가 4
		$t_{T1}(\mu\text{m})$	$Rz1(\mu\text{m})$	$t_C(\mu\text{m})$	$Rz2(\mu\text{m})$	$t_{T2}(\mu\text{m})$	접착성(kg/cm)		탈수성 (시간)	땀납내 열성
D1-1	20	3.5	1.2	13	0.5	3.5	8	10	1	○
D2-1	20	3.5	1.5	13	0.5	3.5	8	10	1	○
D3-1	20	3.5	1.4	13	0.5	3.5	8	10	1	○
D4-1	20	3.5	1.6	13	0.5	3.5	8	10	1	○
D5-1	20	3.5	1.5	13	0.5	3.5	8	10	1	○
D6-1	20	3.5	1.7	13	0.5	3.5	8	10	1	○
D7-1	20	3.5	1.5	13	0.5	3.5	8	10	1	○
D8-1	20	3.5	1.7	13	0.5	3.5	8	10	1	○
D9-1	20	3.5	1.8	13	0.5	3.5	8	10	1	○
D10-1	20	3.5	1.6	13	0.5	3.5	8	10	1	○
D11-1	20	3.5	1.6	13	0.5	3.5	8	10	1	○
D12-1	20	3.5	1.8	13	0.5	3.5	8	10	1	○
D13-1	20	3.5	1.7	13	0.5	3.5	8	10	1	○
D14-1	20	3.5	1.9	13	0.5	3.5	8	10	1	○
D15-1	20	3.5	1.7	13	0.5	3.5	8	10	1	○
D16-1	20	3.5	1.9	13	0.5	3.5	8	10	1	○
D17-1	20	3.5	1.8	13	0.5	3.5	8	10	1	○
D18-1	20	3.5	1.7	13	0.5	3.5	8	10	1	○
D19-1	20	3.5	1.8	13	0.5	3.5	8	10	1	○
D20-1	20	3.5	1.9	13	0.5	3.5	8	10	1	○

[160] [표11]

동박적 층판	합계 두께(μm)	평가 1					평가 2		평가 3	평가 4
		$t_{T1}(\mu\text{m})$	$Rz1(\mu\text{m})$	$t_C(\mu\text{m})$	$Rz2(\mu\text{m})$	$t_{T2}(\mu\text{m})$	접착성(kg/cm)		탈수성 (시간)	땀납내 열성
D1-2	15	2.5	1.1	10	0.5	2.5	5	10	1	×
D2-2	15	2.5	1.2	10	0.5	2.5	5	10	1	×
D3-2	15	2.5	1.1	10	0.5	2.5	5	10	1	×
D4-2	15	2.5	1.1	10	0.5	2.5	5	10	1	×
D5-2	15	2.5	1.2	10	0.5	2.5	5	10	1	×
D6-2	15	2.5	1.2	10	0.5	2.5	5	10	1	×
D7-2	15	2.5	1.1	10	0.5	2.5	5	10	1	×
D8-2	15	2.5	1.1	10	0.5	2.5	5	10	1	×
D9-2	15	2.5	1.1	10	0.5	2.5	5	10	1	×
D10-2	15	2.5	1.3	10	0.5	2.5	5	10	1	×
D11-2	15	2.5	1.1	10	0.5	2.5	5	10	1	×
D12-2	15	2.5	1.2	10	0.5	2.5	5	10	1	×
D13-2	15	2.5	1.1	10	0.5	2.5	5	10	1	×
D14-2	15	2.5	1.4	10	0.5	2.5	5	10	1	×
D15-2	15	2.5	1.1	10	0.5	2.5	5	10	1	×
D16-2	15	2.5	1.2	10	0.5	2.5	5	10	1	×
D17-2	15	2.5	1.4	10	0.5	2.5	5	10	1	×
D18-2	15	2.5	1.1	10	0.5	2.5	5	10	1	×
D19-2	15	2.5	1.2	10	0.5	2.5	5	10	1	×
D20-2	15	2.5	1.1	10	0.5	2.5	5	10	1	×

[161] [표12]

동박적층 판	합계 두께(μm)	평가 1					평가 2		평가 3	평가 4
		$t_{T1}(\mu\text{m})$	$Rz1(\mu\text{m})$	$t_C(\mu\text{m})$	$Rz2(\mu\text{m})$	$t_{T2}(\mu\text{m})$	접착성(kg/cm)		탈수성 (시간)	땀납내 열성
D21-1	20	3.5	0.6	13	0.7	3.5	10	10	10	○
D22-1	20	3.5	0.6	13	0.8	3.5	10	10	10	○
D23-1	20	3.5	0.7	13	0.9	3.5	10	10	10	×
D24-1	20	3.5	0.7	13	0.8	3.5	10	10	10	×
D25-1	20	3.5	0.6	13	0.8	3.5	10	10	10	×
D26-1	20	3.5	0.8	13	1.0	3.5	10	10	10	×
D27-1	20	3.5	0.7	13	0.9	3.5	10	10	10	×
D28-1	20	3.5	0.8	13	0.9	3.5	10	10	10	×
D29-1	20	3.5	0.8	13	1.0	3.5	10	10	10	×
D30-1	20	3.5	0.6	13	0.8	3.5	10	10	10	×
D31-1	20	3.5	0.6	13	0.7	3.5	10	10	10	×
D32-1	20	3.5	0.7	13	0.8	3.5	10	10	10	×
D33-1	20	3.5	0.6	13	0.8	3.5	10	10	10	×
D34-1	20	3.5	0.7	13	0.9	3.5	10	10	10	×
D35-1	20	3.5	0.7	13	0.9	3.5	10	10	10	×
D36-1	20	3.5	0.6	13	0.7	3.5	10	10	10	×
D37-1	20	3.5	0.7	13	0.8	3.5	10	10	10	×
D38-1	20	3.5	0.8	13	0.9	3.5	10	10	10	×
D39-1	20	3.5	0.5	13	0.8	3.5	10	10	10	×
D40-1	20	3.5	0.6	13	1.0	3.5	10	10	10	×

[162] [표13]

동박적층 판	합계 두께(μm)	평가 1					평가 2		평가 3	평가 4
		$t_{T1}(\mu\text{m})$	$Rz1(\mu\text{m})$	$t_C(\mu\text{m})$	$Rz2(\mu\text{m})$	$t_{T2}(\mu\text{m})$	접착성(kg/cm)		탈수성 (시간)	땀납내 열성
D21-2	15	2.5	0.5	10	0.5	2.5	10	10	10	○
D22-2	15	2.5	0.6	10	0.7	2.5	10	10	10	○
D23-2	15	2.5	0.5	10	0.6	2.5	10	10	10	×
D24-2	15	2.5	0.5	10	0.5	2.5	10	10	10	×
D25-2	15	2.5	0.5	10	0.6	2.5	10	10	10	×
D26-2	15	2.5	0.5	10	0.6	2.5	10	10	10	×
D27-2	15	2.5	0.5	10	0.6	2.5	10	10	10	×
D28-2	15	2.5	0.6	10	0.7	2.5	10	10	10	×
D29-2	15	2.5	0.5	10	0.6	2.5	10	10	10	×
D30-2	15	2.5	0.5	10	0.6	2.5	10	10	10	×
D31-2	15	2.5	0.5	10	0.6	2.5	10	10	10	×
D32-2	15	2.5	0.5	10	0.5	2.5	10	10	10	×
D33-2	15	2.5	0.5	10	0.5	2.5	10	10	10	×
D34-2	15	2.5	0.6	10	0.7	2.5	10	10	10	×
D35-2	15	2.5	0.5	10	0.5	2.5	10	10	10	×
D36-2	15	2.5	0.5	10	0.5	2.5	10	10	10	×
D37-2	15	2.5	0.5	10	0.6	2.5	10	10	10	×
D38-2	15	2.5	0.5	10	0.5	2.5	10	10	10	×
D39-2	15	2.5	0.5	10	0.6	2.5	10	10	10	×
D40-2	15	2.5	0.6	10	0.7	2.5	10	10	10	×

[163] 계면 거칠기 $Rz1$ 및 $Rz2$ 를 보면, 라미네이트법에 의해 동박 적층판을 제조한 실시예 1-1~20-2 및 비교예 21-1~40-2에서는, 기체층과 접착층의 계면의 거칠기 $Rz1$ 및 $Rz2$ 가 모두 $1.0\mu\text{m}$ 이하였다. 이에 비해, 캐스트법에 의해 동박 적층판을 제조한 비교예 1-1~20-2에서는, 기체층과 접착층의 계면의 거칠기 $Rz1$ 및 $Rz2$ 중 한쪽은 $1.0\mu\text{m}$ 이하였지만, 다른 한쪽은 $1.0\mu\text{m}$ 를 웃돌았다. 즉, 라미네이트법에 의해 제조한 동박 적층판은, 캐스트법에 의해 제조한 동박 적층판과 비교하면, 기체층의 양측에서 계면 거칠기가 억제되었다. 한 번에 3층 구조의 라미네이트 필름을 제조하는 라미네이트법과 비교하면, 제1 접착층→기체층→제2 접착층과

같은 순서로 도포를 행하는 캐스트법에서는, 층 계면에서의 2층의 섞임이 커짐과 더불어, 계면 거칠기가 기체층의 양측에서 비대칭이 되는 것으로 생각된다. 즉, 라미네이트법에서는, 캐스트법에 비해, 층의 두께뿐만 아니라 계면 거칠기까지 포함하여 높은 구조 대칭성을 갖는 동박 적층판이 얻어졌다.

[164] 접착성을 보면, 라미네이트법에 의해 동박 적층판을 제조한 실시예 1-1~20-2 및 비교예 21-1~40-2에서는, 동박의 박리 강도는 동박 적층판의 양면에서 모두 10kg/cm였다. 이에 비해, 캐스트법에 의해 동박 적층판을 제조한 비교예 1-1~20-2에서는, 제1 접착층 측의 박리 강도는 8kg/cm로, 라미네이트법에 의한 동박 적층판의 값보다 작았다. 또한, 비교예 1-1~20-2에서도, 제2 접착층 측의 박리 강도는 10kg/cm였다. 즉, 라미네이트법에 의해 제조한 동박 적층판은, 캐스트법에 의해 제조한 동박 적층판보다 동박의 접착성에 있어서 뛰어났다.

[165] 탈수성을 보면, 폴리아믹산 용액 A1로 기체층을 형성한 실시예 1-1~20-2 및 비교예 1-1~20-2에서는, 에칭 처리 후의 동박 적층판의 치수가 에칭 전의 치수로 되돌아갈 때까지의 시간은 1시간이었다. 이에 비해, 폴리아믹산 용액 A2로 기체층을 형성한 비교예 21-1~40-2에서는, 에칭 처리 후의 동박 적층판의 치수가 에칭 전의 치수로 되돌아갈 때까지의 시간은 10시간이었다. 즉, 폴리아믹산 용액 A1로 형성된 기체층을 포함하는 동박 적층판은, 폴리아믹산 용액 A2로 형성된 기체층을 포함하는 동박 적층판에 비해 현격히 뛰어난 치수 안정성 및 탈수성을 갖는 것으로 나타났다.

[166] 납땜 온도에서의 내열성을 보면, 실시예 1-1~20-2에 의한 동박 적층판 D1-1~D20-2는 모두 뛰어난 내열성을 갖고 있었다. 이에 비해, 비교예 1-1~20-2에서는, 폴리아미드 필름의 두께가 20 μ m인 비교예 1-1, 2-1,, 20-1은 모두 뛰어난 내열성을 갖고 있었지만, 폴리아미드 필름의 두께가 15 μ m인 비교예 1-2, 2-2,, 20-2는 납땜 온도에서 손상되었다. 또, 비교예 21-1~40-2에서는, 접착층을 형성하는 폴리아미드 재료로서 폴리아믹산 B1 또는 B2를 사용한 비교예 21-1, 비교예 21-2, 비교예 22-1 및 비교예 22-2를 제외하고, 모두 폴리아미드 필름의 두께에 관계없이 동박 적층판이 납땜 온도에서 손상되었다.

[167] 따라서, PMDA 및 4,4-BAPP를 원료로 하는 폴리아믹산 용액 A1로 형성한 기체층을 포함하는 폴리아미드 필름을 라미네이트법으로 제조함으로써, 접착성, 치수 안정성 및 내열성이 뛰어나고, 층 계면에서의 2층간의 섞임이 적은 폴리아미드 필름 및 금속박 적층판을 제조할 수 있었다. 또, 라미네이트법에 의해 제조한 동박 적층판은, 캐스트법에 의해 제조한 동박 적층판보다 구조의 대칭성이 높았다.

[168] 라미네이트법에 의한 동박 적층판에서는, 캐스트법에 의한 동박 적층판과 비교하면, 높은 구조 대칭성에 의해, 적층판의 양면의 비대칭 구조에 기인하는 적층판의 휨이 억제될 수 있으므로, 적층판의 구조 안정성이 향상될 수 있다. 또, 라미네이트법에 의한 동박 적층판은, 캐스트법에 의한 동박 적층판보다 기체층의 양측의 계면 거칠기가 작기 때문에, 필름 내의 균일성이 양호하고,

취급이 용이하다. 또한, 라미네이트법은, 적층판 전체를 한꺼번에 건조시킬 수 있기 때문에, 층마다 도포 및 건조를 반복하는 캐스트법보다 효율적이다.

- [169] 이상과 같이, 본 발명을 한정된 실시예와 도면에 의해 설명했으나, 본 발명은 이에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 본 발명의 기술 사상과 특허 청구 범위의 균등 범위 내에서 다양한 수정 및 변형이 가능한 것은 말할 필요도 없다.

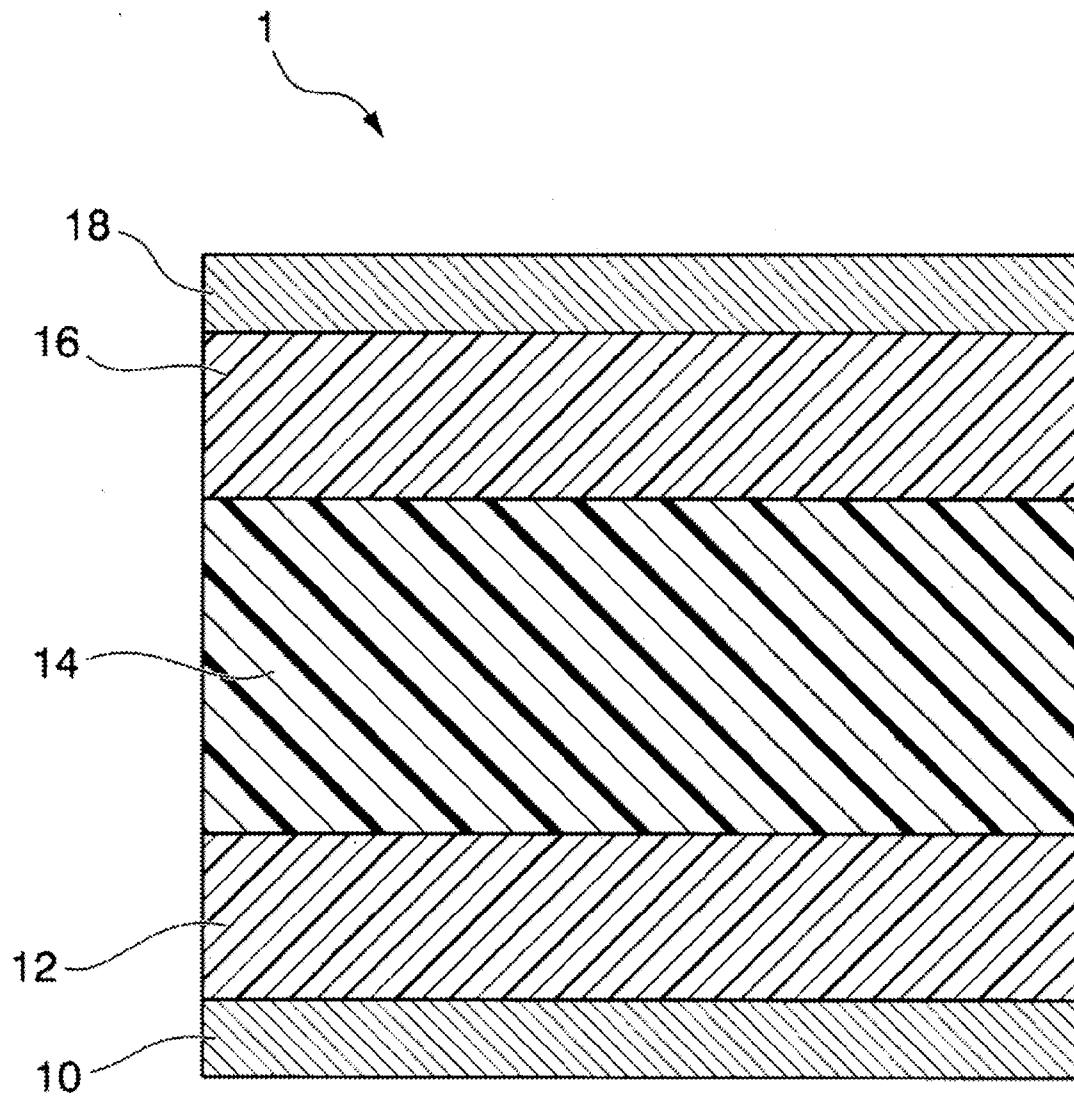
청구범위

- [청구항 1] 피로멜리트산 이무수물 및 m-톨리딘으로부터 얻어지는 기체(基體)용 폴리아미드에 의해 구성되는 기체층과,
상기 기체층의 일면에 형성된, 제1 열가소성 폴리아미드에 의해 구성되는 제1 접착층과,
상기 기체층의 다른 면에 형성된, 제2 열가소성 폴리아미드에 의해 구성되는 제2 접착층을 구비하고,
상기 기체층과 상기 제1 접착층 사이의 제1 계면의 최대 높이 거칠기 및 상기 기체층과 상기 제2 접착층 사이의 제2 계면의 최대 높이 거칠기가 $1.0\mu\text{m}$ 이하인, 필름.
- [청구항 2] 청구항 1에 있어서,
상기 제1 열가소성 폴리아미드와 상기 제2 열가소성 폴리아미드가 동일한 폴리아미드인, 필름.
- [청구항 3] 청구항 1에 있어서,
상기 제1 열가소성 폴리아미드 및 상기 제2 열가소성 폴리아미드는, 각각 피로멜리트산 무수물 및 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판으로부터 얻어지는 폴리아미드인, 필름.
- [청구항 4] 청구항 1에 있어서,
상기 제1 접착층의 두께와 상기 제2 접착층의 두께가 대략 같은, 필름.
- [청구항 5] 청구항 1 내지 청구항 4 중 어느 한 항에 기재된 필름과,
상기 필름의 적어도 일면에 형성된 금속박층을 구비하는 금속박 적층판.
- [청구항 6] 청구항 5에 있어서,
상기 필름의 양면에 금속박층이 형성되어 있고,
상기 필름으로부터 상기 금속박층을 벗겨내기 위한 박리 강도는, 상기 필름의 양면에 있어서 10kg/cm 이상인, 금속박 적층판.
- [청구항 7] 청구항 1 내지 청구항 4 중 어느 한 항에 기재된 필름과,
상기 필름의 적어도 일면에 형성된 도전성 패턴을 구비하는 플렉시블 기판.
- [청구항 8] 피로멜리트산 이무수물 및 m-톨리딘으로부터 얻어지는 제1 폴리아믹산을 포함하는 제1 전구체를 조제하는 단계;
제2 폴리아믹산을 포함하는 제2 전구체 및 제3 폴리아믹산을 포함하는 제3 전구체를 조제하는 단계;
상기 제1 전구체, 상기 제2 전구체, 및 상기 제3 전구체를 동시에 압출 성형함으로써, 상기 제2 전구체와 상기 제3 전구체의 사이에 상기 제1 전구체가 끼인 적층체를 형성하는 단계; 및
상기 적층체를 가열함으로써 3층 필름을 얻는 단계를 포함하는, 열

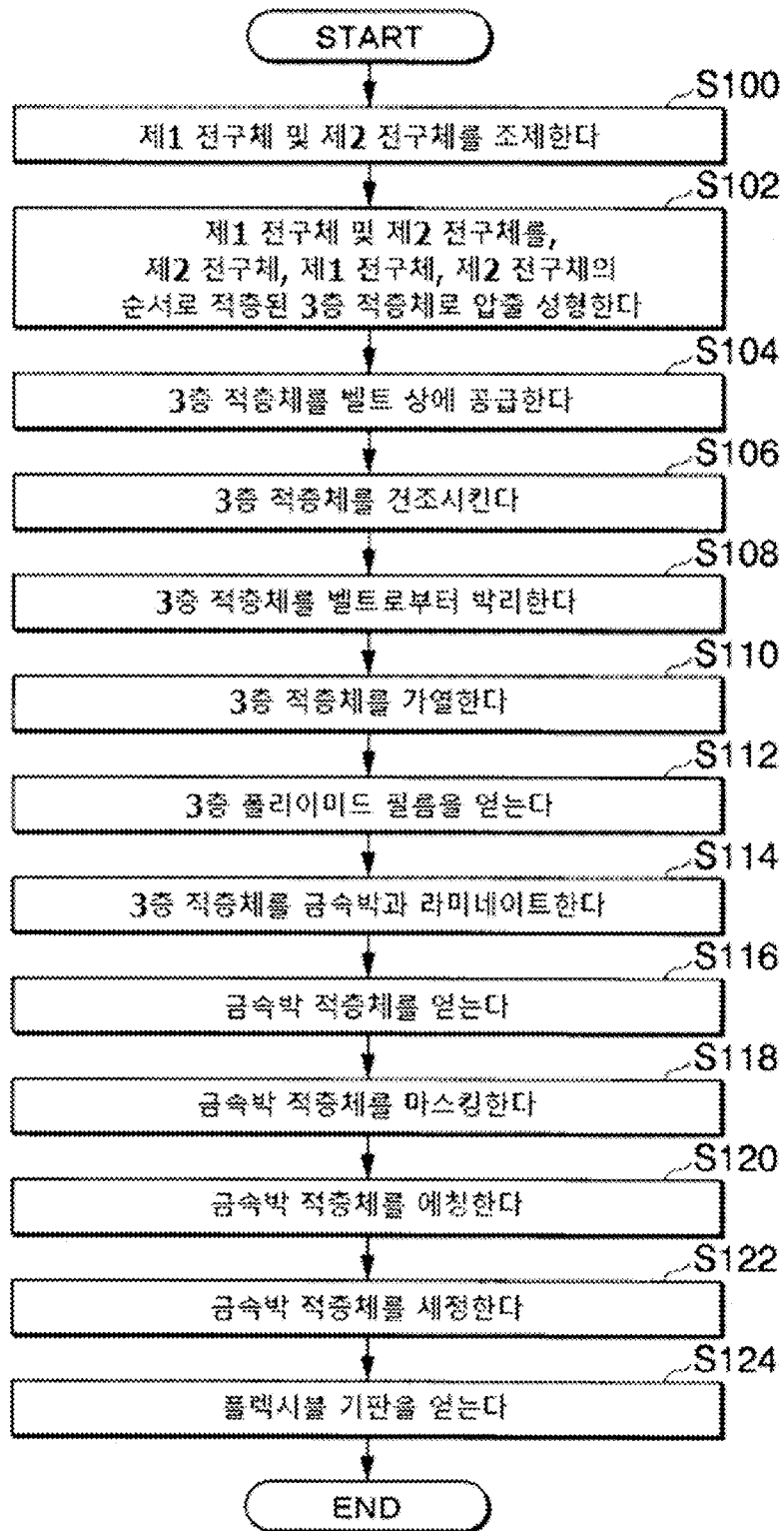
이미드화법에 의한 필름의 제조 방법.

- [청구항 9] 청구항 8에 있어서,
 상기 3층 필름을 얻는 상기 단계는, 상기 적층체를 가열함으로써 상기 제1 폴리아믹산, 상기 제2 폴리아믹산, 및 상기 제3 폴리아믹산의 열 이미드화를 행하여, 상기 제1 폴리아믹산에 유래하는 기체용 폴리이미드, 상기 제2 폴리아믹산에 유래하는 제1 열가소성 폴리이미드, 및 상기 제3 폴리아믹산에 유래하는 제2 열가소성 폴리이미드를 생성시키는 공정을 포함하는, 필름의 제조 방법.
- [청구항 10] 청구항 8에 있어서,
 상기 제2 폴리아믹산과 상기 제3 폴리아믹산이 동일한 폴리아믹산인, 필름의 제조 방법.
- [청구항 11] 청구항 8에 있어서,
 상기 제2 폴리아믹산 및 상기 제3 폴리아믹산은, 각각 피로멜리트산 무수물 및 2, 2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판으로부터 얻어지는 폴리아믹산인, 필름의 제조 방법.
- [청구항 12] 피로멜리트산 이무수물 및 m-톨리딘으로부터 얻어지는 제1 폴리아믹산을 포함하는 제1 전구체를 조제하는 단계;
 제2 폴리아믹산을 포함하는 제2 전구체 및 제3 폴리아믹산을 포함하는 제3 전구체를 조제하는 단계;
 상기 제1 전구체, 상기 제2 전구체, 및 상기 제3 전구체를 동시에 압출 성형함으로써, 상기 제2 전구체와 상기 제3 전구체의 사이에 상기 제1 전구체가 끼인 적층체를 형성하는 단계;
 상기 적층체를 가열함으로써 3층 필름을 얻는 단계; 및
 금속박층을 상기 3층 필름에 라미네이트하는 단계를 포함하는, 열 이미드화법에 의한 금속박 적층판의 제조 방법.
- [청구항 13] 피로멜리트산 이무수물 및 m-톨리딘으로부터 얻어지는 제1 폴리아믹산을 포함하는 제1 전구체를 조제하는 단계;
 제2 폴리아믹산을 포함하는 제2 전구체 및 제3 폴리아믹산을 포함하는 제3 전구체를 조제하는 단계;
 상기 제1 전구체, 상기 제2 전구체, 및 상기 제3 전구체를 동시에 압출 성형함으로써, 상기 제2 전구체와 상기 제3 전구체의 사이에 상기 제1 전구체가 끼인 적층체를 형성하는 단계;
 상기 적층체를 가열함으로써 3층 필름을 얻는 단계;
 금속박층을 상기 3층 필름에 라미네이트하는 단계; 및
 상기 금속박층의 에칭 처리에 의해, 상기 3층 필름의 적어도 일면에 도전성 패턴을 형성하는 단계를 포함하는, 열 이미드화법에 의한 플렉시블 기판의 제조 방법.

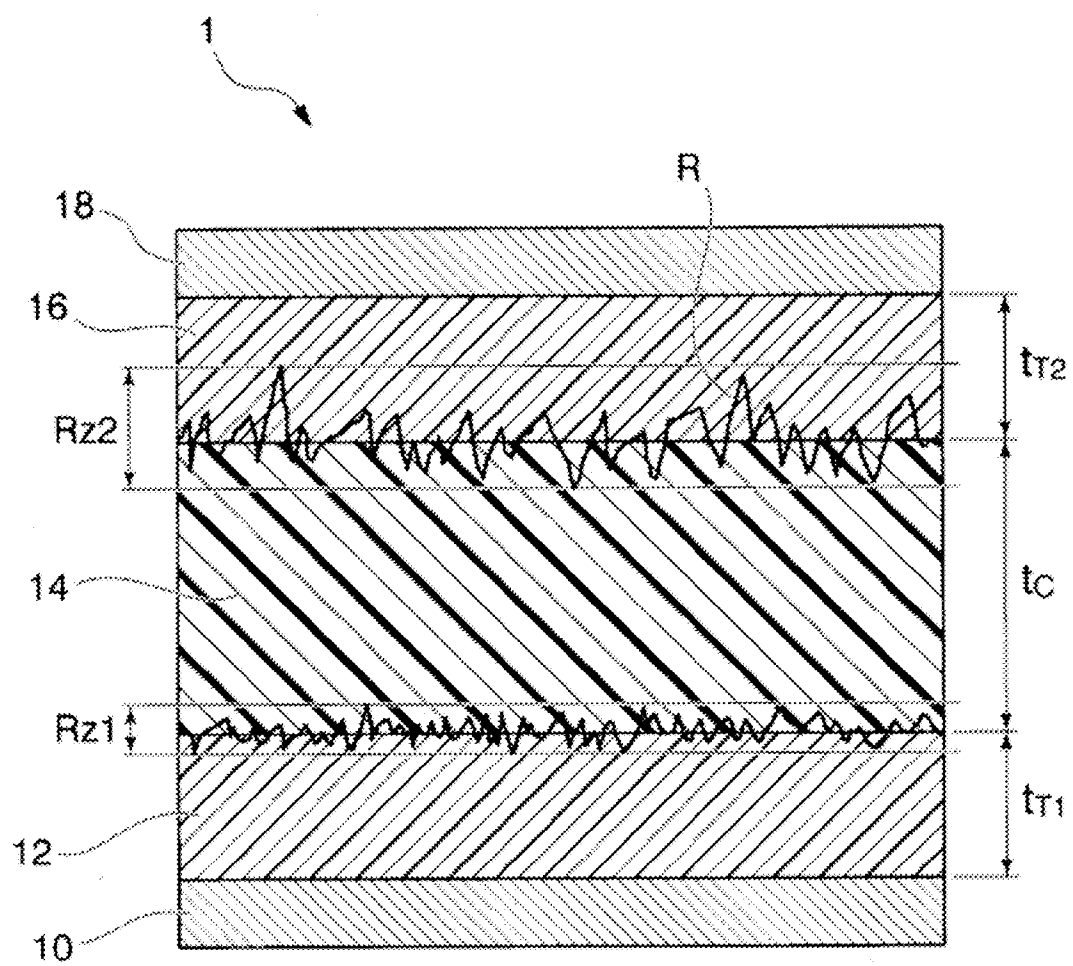
[도1]



[도2]



[도3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2020/000409

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B 15/08(2006.01)i, B32B 27/28(2006.01)i, B32B 7/12(2006.01)i, B32B 37/15(2006.01)i, C08L 79/08(2006.01)i, C08G 73/10(2006.01)i, C09D 179/08(2006.01)i, B29C 48/18(2019.01)i, H05K 3/00(2006.01)i, H05K 1/03(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)

B32B 15/08; B32B 15/088; H05K 1/03; H05K 1/09; H05K 3/02; H05K 3/38; B32B 27/28; B32B 7/12; B32B 37/15; C08L 79/08; C08G 73/10; C09D 179/08; B29C 48/18; H05K 3/00

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

Korean utility models and applications for utility models: IPC as above

Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above

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

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: flexible, printed circuits, laminate, roughness, metal foil, symmetry

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2015-0006304 A (DOOSAN CORPORATION) 16 January 2015 See paragraphs [0029]-[0052], [0125]-[0129], [0131]-[0136], [0138]-[0143] and figures 1-3.	1-13
A	JP 2012-006200 A (ASAHI KASEI E-MATERIALS CO., LTD.) 12 January 2012 See paragraphs [0021]-[0050], [0055] and figure 1.	1-13
A	KR 10-2009-0068256 A (MITSUI MINING & SMELTING CO., LTD.) 25 June 2009 See paragraphs [0064]-[0075] and figure 1.	1-13
A	JP 2018-041961 A (ARAKAWA CHEMICAL INDUSTRIES CO., LTD.) 15 March 2018 See paragraphs [0074]-[0075] and figure 2.	1-13
A	US 2015-0373843 A1 (SK INNOVATION CO., LTD.) 24 December 2015 See paragraphs [0030]-[0041] and figure 1.	1-13



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

17 APRIL 2020 (17.04.2020)

Date of mailing of the international search report

20 APRIL 2020 (20.04.2020)

Name and mailing address of the ISA/KR



Korean Intellectual Property Office
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsu-ro, Seo-gu,
Daejeon, 35208, Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2020/000409

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2015-0006304 A	16/01/2015	KR 10-1516872 B1	04/05/2015
JP 2012-006200 A	12/01/2012	None	
KR 10-2009-0068256 A	25/06/2009	TW 200833195 A US 2009-0317591 A1 WO 2008-032770 A1	01/08/2008 24/12/2009 20/03/2008
JP 2018-041961 A	15/03/2018	CN 107793991 A KR 10-2018-0027373 A TW 201825638 A	13/03/2018 14/03/2018 16/07/2018
US 2015-0373843 A1	24/12/2015	CN 104884245 A CN 104884245 B JP 2016-501753 A JP 6412012 B2 KR 10-2014-0081143 A KR 10-2038137 B1 TW 201438891 A TW 1501867 B WO 2014-098495 A1	02/09/2015 15/08/2017 21/01/2016 24/10/2018 01/07/2014 30/10/2019 16/10/2014 01/10/2015 26/06/2014

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

B32B 15/08(2006.01)i, B32B 27/28(2006.01)i, B32B 7/12(2006.01)i, B32B 37/15(2006.01)i, C08L 79/08(2006.01)i, C08G 73/10(2006.01)i, C09D 179/08(2006.01)i, B29C 48/18(2019.01)i, H05K 3/00(2006.01)i, H05K 1/03(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

B32B 15/08; B32B 15/088; H05K 1/03; H05K 1/09; H05K 3/02; H05K 3/38; B32B 27/28; B32B 7/12; B32B 37/15; C08L 79/08; C08G 73/10; C09D 179/08; B29C 48/18; H05K 3/00

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 플렉시블(flexible), 프린트 기판(printed circuits), 적층판(laminate), 거칠기(roughness), 금속박(metal foil), 대칭성(symmetry)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2015-0006304 A (주식회사 두산) 2015.01.16 단락 [0029]-[0052], [0125]-[0129], [0131]-[0136], [0138]-[0143] 및 도면 1-3	1-13
A	JP 2012-006200 A (ASAHI KASEI E-MATERIALS CO., LTD.) 2012.01.12 단락 [0021]-[0050], [0055] 및 도면 1	1-13
A	KR 10-2009-0068256 A (MITSUI MINING & SMELTING CO., LTD.) 2009.06.25 단락 [0064]-[0075] 및 도면 1	1-13
A	JP 2018-041961 A (ARAKAWA CHEMICAL INDUSTRIES CO., LTD.) 2018.03.15 단락 [0074]-[0075] 및 도면 2	1-13
A	US 2015-0373843 A1 (SK INNOVATION CO., LTD.) 2015.12.24 단락 [0030]-[0041] 및 도면 1	1-13

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후 “X”에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일

2020년 04월 17일 (17.04.2020)

국제조사보고서 발송일

2020년 04월 20일 (20.04.2020)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

이현길

전화번호 +82-42-481-8525



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2015-0006304 A	2015/01/16	KR 10-1516872 B1	2015/05/04
JP 2012-006200 A	2012/01/12	없음	
KR 10-2009-0068256 A	2009/06/25	TW 200833195 A US 2009-0317591 A1 WO 2008-032770 A1	2008/08/01 2009/12/24 2008/03/20
JP 2018-041961 A	2018/03/15	CN 107793991 A KR 10-2018-0027373 A TW 201825638 A	2018/03/13 2018/03/14 2018/07/16
US 2015-0373843 A1	2015/12/24	CN 104884245 A CN 104884245 B JP 2016-501753 A JP 6412012 B2 KR 10-2014-0081143 A KR 10-2038137 B1 TW 201438891 A TW I501867 B WO 2014-098495 A1	2015/09/02 2017/08/15 2016/01/21 2018/10/24 2014/07/01 2019/10/30 2014/10/16 2015/10/01 2014/06/26