(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0024859
(43) 공개일자 2025년02월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
*B32B 15/08* (2006.01) *B32B 27/28* (2006.01)
*C08G 73/10* (2006.01) *H05K 1/03* (2006.01)
*H05K 3/38* (2006.01)
(52) CPC특허분류
*B32B 15/08* (2013.01)
*B32B 27/281* (2013.01)
(21) 출원번호 10-2025-7003276(분할)
(22) 출원일자(국제) 2019년07월17일
심사청구일자 없음
(62) 원출원 특허 10-2021-7001856
원출원일자(국제) 2019년07월17일
심사청구일자 2022년03월21일
(85) 번역문제출일자 2025년01월31일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2019/027994
(87) 국제공개번호 WO 2020/022129
국제공개일자 2020년01월30일
(30) 우선권주장
JP-P-2018-139844 2018년07월25일 일본(JP)

(71) 출원인
**닛테츠 케미컬 앤드 머티리얼 가부시키가이샤**
일본 도쿄도 쥬오쿠 니혼바시 1쵸메 13방 1고
(72) 발명자
**스토, 요시키**
일본 1030027 도쿄도 쥬오쿠 니혼바시 1쵸메 13방 1고 닛테츠 케미컬 앤드 머티리얼 가부시키가이샤 내
**스즈키, 도모유키**
일본 1030027 도쿄도 쥬오쿠 니혼바시 1쵸메 13방 1고 닛테츠 케미컬 앤드 머티리얼 가부시키가이샤 내
**아다치, 야스히로**
일본 1030027 도쿄도 쥬오쿠 니혼바시 1쵸메 13방 1고 닛테츠 케미컬 앤드 머티리얼 가부시키가이샤 내
(74) 대리인
**양영준, 오현식, 이석재**

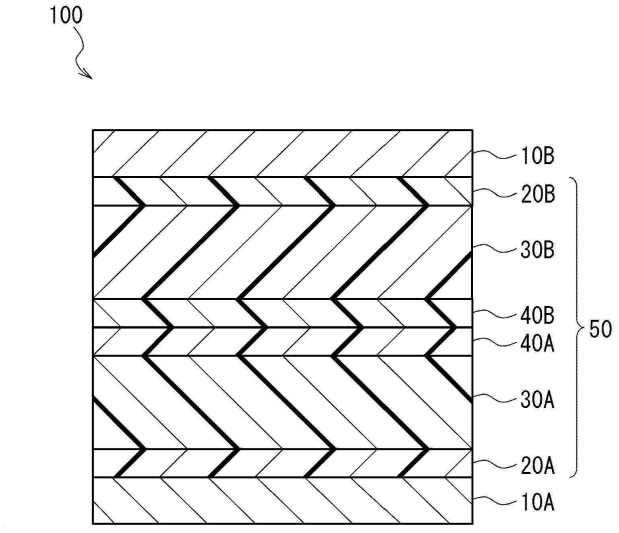
전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 발명의 명칭 **금속 피복 적층판 및 회로 기판**

## (57) 요 약

복수의 폴리이미드층을 포함하는 수지 적층체와, 수지 적층체의 적어도 편면에 적층된 금속층을 구비하고, 수지 적층체가, i) 전체의 두께가 40 내지 200㎛의 범위 내이다, ii) 금속층에 접하고 있는 제1 폴리이미드층과 제1 폴리이미드층에 직접 또는 간접적으로 적층된 제2 폴리이미드층을 포함한다, iii) 수지 적층체의 전체의 두께에 대한 제2 폴리이미드층의 두께의 비율이 70 내지 97%의 범위 내이다, iv) $E_1=\sqrt{\varepsilon_1}\times\mathrm{Tan}\,\delta_1$[여기서, $\varepsilon_1$은, 스플릿 포스트 유전체 공진기(SPDR)에 의해 측정되는 10GHz에 있어서의 유전율을 나타내고, $\mathrm{Tan}\,\delta_1$은, 스플릿 포스트 유전체 공진기(SPDR)에 의해 측정되는 10GHz에 있어서의 유전 정접을 나타낸다]에 기초하여 산출되는, 유전 특성을 나타내는 지표인 $E_1$값이 0.009 미만이다,를 만족시키는 금속 피복 적층판.

*대 표 도* - 도1



(52) CPC특허분류
***C08G 73/1042*** (2013.01)
***C08G 73/1075*** (2013.01)
***H05K 1/0346*** (2013.01)
***H05K 3/38*** (2019.01)
*B32B 2457/08* (2013.01)

# 명 세 서

## 청구범위

### 청구항 1

적어도 4층 이상의 폴리이미드층을 포함하는 적층 구조를 갖는 수지 적층체와, 상기 수지 적층체의 적어도 편면에 적층된 금속층을 구비한 금속 피복 적층판이며,

상기 수지 적층체는 그 두께 방향의 중심을 기준으로 해서, 두께 방향에 대칭인 층 구조를 갖고, 이하의 i) 내지 iv)의 조건;

i) 전체의 두께가 40 내지 200㎛의 범위 내이다;

ii) 상기 금속층에 접하고 있는 제1 폴리이미드층과, 상기 제1 폴리이미드층에 직접 또는 간접적으로 적층된 제2 폴리이미드층을 포함한다;

iii) 상기 수지 적층체의 전체의 두께에 대한 상기 제2 폴리이미드층의 두께의 비율이, 70 내지 97%의 범위 내이다;

iv) 하기의 수식 (a),

$$E_1 = \sqrt{\varepsilon_1} \times Tan\delta_1 \quad \cdots (a)$$

[여기서, $\varepsilon_1$은, 스플릿 포스트 유전체 공진기(SPDR)에 의해 측정되는 10GHz에 있어서의 유전율을 나타내고, $Tan\delta_1$은, 스플릿 포스트 유전체 공진기(SPDR)에 의해 측정되는 10GHz에 있어서의 유전 정접을 나타낸다]

에 기초하여 산출되는, 유전 특성을 나타내는 지표인 $E_1$값이 0.009 미만이다;

를 만족시키는 것을 특징으로 하는 금속 피복 적층판.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 제2 폴리이미드층을 구성하는 폴리이미드가, 산 무수물 성분과 디아민 성분을 반응시켜서 얻어지는 비열가소성 폴리이미드이며, 테트라카르복실산 잔기 및 디아민 잔기를 포함하는 것이고,

상기 테트라카르복실산 잔기의 100몰부에 대하여,

3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산 이무수물(BPDA)로부터 유도되는 테트라카르복실산 잔기(BPDA 잔기) 및 1,4-페닐렌비스(트리멜리트산모노에스테르) 이무수물(TAHQ)로부터 유도되는 테트라카르복실산 잔기(TAHQ 잔기) 중 적어도 1종 그리고 피로멜리트산 이무수물(PMDA)로부터 유도되는 테트라카르복실산 잔기(PMDA 잔기) 및 2,3,6,7-나프탈렌테트라카르복실산 이무수물(NTCDA)로부터 유도되는 테트라카르복실산 잔기(NTCDA 잔기) 중 적어도 1종의 합계가 80몰부 이상이고,

상기 BPDA 잔기 및 상기 TAHQ 잔기 중 적어도 1종과, 상기 PMDA 잔기 및 상기 NTCDA 잔기 중 적어도 1종의 몰비{(BPDA 잔기+TAHQ 잔기)/(PMDA 잔기+NTCDA 잔기)}가 0.4 내지 1.5의 범위 내에 있는 금속 피복 적층판.

### 청구항 3

제2항에 있어서, 상기 디아민 성분이, 전체 디아민 성분에 대하여 4,4'-디아미노-2,2'-디메틸비페닐(m-TB)을 80몰% 이상 함유하는 것인 금속 피복 적층판.

### 청구항 4

제1항에 있어서, 상기 수지 적층체는, 상기 금속층측으로부터, 각각, 적어도 상기 제1 폴리이미드층, 상기 제2 폴리이미드층이 이 순으로 적층된 구조를 갖는 것인 금속 피복 적층판.

### 청구항 5

제1항에 기재된 금속 피복 적층판의 상기 금속층을 배선 회로 가공하여 이루어지는 회로 기판.

## 발명의 설명

### 기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 전자 기기의 소형화·고성능화에 수반하는 고주파화로의 대응을 가능하게 하는 금속 피복 적층판 및 회로 기판에 관한 것이다.

### 배 경 기 술

[0002] 근년, 전자 기기의 소형화, 경량화, 공간 절약화의 진전에 수반하여, 얇고 경량으로, 가요성을 갖고, 굴곡을 반복해도 우수한 내구성을 갖는 플렉시블 회로 기판(FPC; Flexible Printed Circuits)의 수요가 증대하고 있다. FPC는, 한정된 스페이스에서도 입체적이고 또한 고밀도의 실장이 가능하기 때문에, 예를 들어 HDD, DVD, 휴대 전화, 스마트폰 등의 전자 기기의 배선이나, 케이블, 커넥터 등의 부품에 그 용도가 확대되고 있다.

[0003] 정보 처리나 정보 통신에 있어서는, 대용량의 정보를 전송·처리하기 위하여 전송 주파수를 높게 하는 대처가 행하여지고 있고, 회로 기판 재료는 절연 수지층의 저유전화에 의한 전송 손실의 저하가 요구되고 있다. 그래서, 고주파화에 대응하기 위해서, 저유전율, 저유전 정접을 특징으로 한 액정 폴리머를 유전체층으로 한 FPC가 사용되고 있다. 그러나, 액정 폴리머는, 유전 특성이 우수하지만, 내열성이나 금속박과의 접착성에 개선의 여지가 있는 점에서, 내열성이나 접착성이 우수한 절연 수지 재료로서 폴리이미드가 주목받고 있다.

[0004] 회로 기판의 고주파 전송 특성을 개선하기 위해서, 유전 특성이 개선된 폴리이미드를 사용하는 것이 제안되어 있다(예를 들어, 특허문헌 1 내지 3).

[0005] 한편, 2개의 편면 동장 적층판의 폴리이미드 수지면을 접합함으로써, 절연 수지층의 두께가 50㎛ 이상의 양면 동장 적층판을 제조하는 것도 제안되어 있다(예를 들어, 특허문헌 4, 5).

### 선행기술문헌

#### 특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2016-193501호 공보

(특허문헌 0002) 일본 특허 공개 제2016-192530호 공보

(특허문헌 0003) 국제 공개 WO2018/061727호

(특허문헌 0004) 일본 특허 제5886027호 공보

(특허문헌 0005) 일본 특허 제6031396호 공보

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0007] 회로 기판에 있어서, 고주파화로의 요청이 금후 점점 강해지고, 고주파 전송 특성에 대한 요구 수준이 엄격해질 것으로 예상된다. 이러한 관점에서, 절연 수지층의 유전 특성의 개선뿐만 아니라, 절연 수지층의 두께를 크게 한다는 선택지도 필요하게 된다. 그러나, 특허문헌 1 내지 3의 실시예에서는, 절연 수지층의 두께가 25㎛ 정도이고, 예를 들어 50㎛를 초과하는 두께로 후막화하는 것은 검토되고 있지 않다.

[0008] 한편, 특허문헌 4, 5에서는, 고주파 전송으로의 대응에 대해서는 고려되고 있지 않고, 후막의 절연 수지층을 채용하는 경우의 폴리이미드 구성에 대해서도 검토되고 있지 않다.

[0009] 본 발명은, 절연 수지층의 두께가 충분히 확보되어, 전자 기기의 고성능화에 수반하는 고주파 전송으로의 대응을 가능하게 하는 금속 피복 적층판 및 회로 기판을 제공하는 데 있다.

### 과제의 해결 수단

[0010] 본 발명자들은, 두께가 큰 절연 수지층을 마련함과 함께, 해당 절연 수지층을 구성하는 폴리이미드의 유전 특성을 고려함으로써, 상기 과제를 해결할 수 있는 것을 발견하고, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0011] 즉, 본 발명의 금속 피복 적층판은, 복수의 폴리이미드층을 포함하는 수지 적층체와, 상기 수지 적층체의 적어도 편면에 적층된 금속층을 구비한 금속 피복 적층판이다.

[0012] 본 발명의 금속 피복 적층판은, 상기 수지 적층체가, 이하의 i) 내지 iv)의 조건;

[0013] i) 전체의 두께가 40 내지 200㎛의 범위 내이다;

[0014] ii) 상기 금속층에 접하고 있는 제1 폴리이미드층과, 상기 제1 폴리이미드층에 직접 또는 간접적으로 적층된 제2 폴리이미드층을 포함한다;

[0015] iii) 상기 수지 적층체의 전체의 두께에 대한 상기 제2 폴리이미드층의 두께의 비율이, 70 내지 97%의 범위 내이다;

[0016] iv) 하기의 수식 (a),

[0017] $$E_1 = \sqrt{\varepsilon_1} \times \mathrm{Tan}\delta_1 \quad \cdots \quad (a)$$

[0018] [여기서, $\varepsilon_1$은, 스플릿 포스트 유전체 공진기(SPDR)에 의해 측정되는 10GHz에 있어서의 유전율을 나타내고, $\mathrm{Tan}\delta_1$은, 스플릿 포스트 유전체 공진기(SPDR)에 의해 측정되는 10GHz에 있어서의 유전 정접을 나타낸다]

[0019] 에 기초하여 산출되는, 유전 특성을 나타내는 지표인 $E_1$값이 0.009 미만이다;

[0020] 를 만족시키는 것을 특징으로 한다.

[0021] 본 발명의 금속 피복 적층판은, 상기 제2 폴리이미드층을 구성하는 폴리이미드가, 산 무수물 성분과 디아민 성분을 반응시켜서 얻어지는 비열가소성 폴리이미드이며, 테트라카르복실산 잔기 및 디아민 잔기를 포함하는 것이어도 된다. 이 경우, 상기 테트라카르복실산 잔기의 100몰부에 대하여,

[0022] 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산 이무수물(BPDA)로부터 유도되는 테트라카르복실산 잔기(BPDA 잔기) 및 1,4-페닐렌비스(트리멜리트산모노에스테르) 이무수물(TAHQ)로부터 유도되는 테트라카르복실산 잔기(TAHQ 잔기) 중 적어도 1종 그리고 피로멜리트산 이무수물(PMDA)로부터 유도되는 테트라카르복실산 잔기(PMDA 잔기) 및 2,3,6,7-나프탈렌테트라카르복실산 이무수물(NTCDA)로부터 유도되는 테트라카르복실산 잔기(NTCDA 잔기) 중 적어도 1종의 합계가 80몰부 이상이어도 되고,

[0023] 상기 BPDA 잔기 및 상기 TAHQ 잔기 중 적어도 1종과, 상기 PMDA 잔기 및 상기 NTCDA 잔기 중 적어도 1종의 몰비{(BPDA 잔기+TAHQ 잔기)/(PMDA 잔기+NTCDA 잔기)}가 0.4 내지 1.5의 범위 내에 있어도 된다.

[0024] 본 발명의 금속 피복 적층판은, 상기 디아민 성분이, 전체 디아민 성분에 대하여 4,4'-디아미노-2,2'-디메틸비페닐(m-TB)을 80몰% 이상 함유하는 것이어도 된다.

[0025] 본 발명의 금속 피복 적층판에 있어서, 상기 수지 적층체는, 상기 금속층측으로부터, 각각, 적어도 상기 제1 폴리이미드층, 상기 제2 폴리이미드층이 이 순으로 적층된 구조를 갖는 것이어도 된다.

[0026] 본 발명의 금속 피복 적층판에 있어서, 상기 수지 적층체는, 적어도 4층 이상의 폴리이미드층을 포함하는 적층 구조를 갖는 것이어도 된다.

[0027] 본 발명의 회로 기판은, 상기 어느 하나의 금속 피복 적층판의 상기 금속층을 배선 회로 가공하여 이루어지는 것이다.

## 발명의 효과

[0028] 본 발명의 금속 피복 적층판은, 충분한 두께를 가짐과 함께, 우수한 유전 특성을 갖는 폴리이미드에 의해 구성되는 수지 적층체를 구비하고 있기 때문에, 고속 신호 전송을 필요로 하는 전자 재료로서 적합하게 사용할 수 있다.

## 도면의 간단한 설명

[0029] 도 1은, 본 발명의 일 실시 형태에 따른 양면 동장 적층판(양면 CCL)의 구성을 도시하는 모식적 단면도이다.

도 2는, 양면 CCL의 변형예의 구성을 도시하는 모식적 단면도이다.

도 3은, 도 1에 도시한 양면 CCL의 제조 방법의 일 공정을 설명하는 도면이다.

## *발명을 실시하기 위한 구체적인 내용*

[0030] 이하, 본 발명의 실시 형태에 대해서, 적절히 도면을 참조하여 설명한다.

[0031] [금속 피복 적층판]

[0032] 본 실시 형태의 금속 피복 적층판은, 복수의 폴리이미드층을 포함하는 수지 적층체와, 이 수지 적층체의 적어도 편면에 적층된 금속층을 구비하고 있다.

[0033] <수지 적층체>

[0034] 수지 적층체는, 이하의 i) 내지 iv)의 조건을 만족시키는 것이다.

[0035] i) 수지 적층체는, 전체의 두께가 40 내지 200㎛의 범위 내이고, 바람직하게는 40 내지 180㎛의 범위 내, 보다 바람직하게는 50 내지 160㎛의 범위 내이다. 수지 적층체의 전체의 두께가 40㎛에 만족되지 않으면 충분한 고주파 전송 특성이 얻어지지 않게 될 우려가 있고, 200㎛를 초과하면 휨 등의 문제가 발생하는 경우가 있다. 또한, 치수 안정성이나 굴곡성 등에 있어서 문제가 발생할 우려가 있으므로, 수지 적층체의 전체의 두께는 180㎛ 이하로 하는 것이 바람직하다.

[0036] ii) 수지 적층체는, 적어도, 금속층에 접하고 있는 제1 폴리이미드층과, 제1 폴리이미드층에 직접 또는 간접적으로 적층된 제2 폴리이미드층을 포함하고 있다. 제1 폴리이미드층을 구성하는 폴리이미드는 열가소성 폴리이미드이고, 제2 폴리이미드층을 구성하는 폴리이미드는 비열가소성 폴리이미드이다. 수지 적층체는, 금속층측으로부터, 각각, 적어도 제1 폴리이미드층, 제2 폴리이미드층이 이 순으로 적층된 구조를 갖는 것이 바람직하다. 또한, 수지 적층체는, 제1 폴리이미드층, 제2 폴리이미드층 이외의 임의의 수지층을 갖고 있어도 된다. 또한, 수지 적층체는, 그 두께 방향의 중심을 기준으로 해서, 두께 방향에 대칭인 층 구조를 갖는 것이 바람직하지만, 두께 방향에 비대칭인 층 구조를 갖는 것이어도 된다.

[0037] iii) 수지 적층체는, 수지 적층체의 전체의 두께에 대한 제2 폴리이미드층의 두께의 비율이, 70 내지 97%의 범위 내이고, 75 내지 95%의 범위 내인 것이 바람직하다. 후술하는 바와 같이, 제2 폴리이미드층은, 저유전 특성을 갖는 비열가소성 폴리이미드층이기 때문에, 수지 적층체의 전체의 두께에 대한 제2 폴리이미드층의 두께의 비율을 상기 범위 내로 제어함으로써, 우수한 고주파 전송 특성을 갖는 FPC 등의 회로 기판을 제조할 수 있다. 수지 적층체의 전체의 두께에 대한 제2 폴리이미드층의 두께의 비율이 70%에 만족되지 않으면, 절연 수지층에 있어서의 비열가소성 폴리이미드층의 비율이 너무 작아지기 때문에, 유전 특성이 손상될 가능성이 있고, 97%를 초과하면, 제1 폴리이미드층인 열가소성 폴리이미드층이 얇아지기 때문에, 수지 적층체와 금속층의 접착 신뢰성이 저하되기 쉬워진다.

[0038] iv) 수지 적층체는, 하기의 수식 (a),

[0039] $$E_1 = \sqrt{\varepsilon_1} \times \mathrm{Tan}\delta_1 \quad \cdots \quad (a)$$

[0040] [여기서, $\varepsilon_1$은, 스플릿 포스트 유전체 공진기(SPDR)에 의해 측정되는 10GHz에 있어서의 유전율을 나타내고, $\mathrm{Tan}\delta_1$은, 스플릿 포스트 유전체 공진기(SPDR)에 의해 측정되는 10GHz에 있어서의 유전 정접을 나타낸다. 또한, $\sqrt{\varepsilon_1}$은, $\varepsilon_1$의 평방근을 의미한다.]

[0041] 에 기초하여 산출되는, 유전 특성을 나타내는 지표인 $E_1$값이 0.009 미만이고, 바람직하게는 0.0025 내지 0.0085의 범위 내가 좋고, 보다 바람직하게는 0.0025 내지 0.008의 범위 내가 좋다. $E_1$값이, 0.009 미만임으로써, 우수한 고주파 전송 특성을 갖는 FPC 등의 회로 기판을 제조할 수 있다. 한편, $E_1$값이 상기 상한을 초과하면, FPC 등의 회로 기판에 사용했을 때에, 고주파 신호의 전송 경로 상에서 전기 신호의 손실 등의 문제가 발생하기 쉬워진다.

[0042] 또한, 수지 적층체는, 금속 피복 적층판을 형성했을 때의 휨이나 치수 안정성의 저하를 억제하는 관점에서, 수

지 적층체의 전체로서, CTE를 10 내지 30ppm/K의 범위 내로 제어하는 것이 바람직하다. 이 경우, 수지 적층체에 있어서 베이스층(주층)으로서 기능하는 제2 폴리이미드층의 CTE는, 바람직하게는 1 내지 25ppm/K의 범위 내, 보다 바람직하게는 10 내지 20ppm/K의 범위 내가 좋다.

[0043] (제1 폴리이미드층)

[0044] 제1 폴리이미드층을 구성하는 폴리이미드는, 열가소성 폴리이미드이다. 열가소성 폴리이미드는, 유리 전이 온도(Tg)가 360℃ 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 200 내지 320℃의 범위 내이다. 여기서, 열가소성 폴리이미드란, 일반적으로 유리 전이 온도(Tg)를 명확하게 확인할 수 있는 폴리이미드이지만, 본 발명에서는, 동적 점탄성 측정 장치(DMA)를 사용하여 측정한, 30℃에서의 저장 탄성률이 $1.0\times10^{9}$Pa 이상이고, 300℃에서의 저장 탄성률이 $3.0\times10^{8}$Pa 미만인 폴리이미드를 말한다. 수지 적층체는, 1층 또는 2층의 금속층에 각각 인접하는 1층 또는 2층의 제1 폴리이미드층을 갖고 있다. 2개의 제1 폴리이미드층을 갖는 경우, 구성하는 폴리이미드는, 동일한 종류여도 되고, 다른 종류여도 된다. 또한, 열가소성 폴리이미드의 상세에 대해서는 후술한다.

[0045] (제2 폴리이미드층)

[0046] 제2 폴리이미드층을 구성하는 폴리이미드는, 저열 팽창성의 비열가소성 폴리이미드이다. 제2 폴리이미드층을 복수층 갖는 경우, 각 층을 구성하는 폴리이미드는, 동일한 종류여도 되고, 다른 종류여도 된다. 여기서, 비열가소성 폴리이미드란, 일반적으로 가열해도 연화, 접착성을 나타내지 않는 폴리이미드이지만, 본 발명에서는, 동적 점탄성 측정 장치(DMA)를 사용하여 측정한, 30℃에서의 저장 탄성률이 $1.0\times10^{9}$Pa 이상이고, 300℃에서의 저장 탄성률이 $3.0\times10^{8}$Pa 이상인 폴리이미드를 말한다. 또한, 비열가소성 폴리이미드의 상세에 대해서는 후술한다.

[0047] <금속층>

[0048] 금속층으로서는, 금속박을 바람직하게 사용할 수 있다. 금속박의 재질에 특별히 제한은 없지만, 예를 들어 구리, 스테인리스, 철, 니켈, 베릴륨, 알루미늄, 아연, 인듐, 은, 금, 주석, 지르코늄, 탄탈, 티타늄, 납, 마그네슘, 망간 및 이들의 합금 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 특히 구리 또는 구리 합금이 바람직하다. 구리박으로서는, 압연 구리박이어도 전해 구리박이어도 된다.

[0049] 금속층으로서 사용하는 금속박은, 표면에, 예를 들어 방청 처리, 사이딩, 알루미늄 알코올레이트, 알루미늄 킬레이트, 실란 커플링제 등의 표면 처리가 실시되고 있어도 된다.

[0050] 본 실시 형태의 금속 피복 적층판에 있어서, 예를 들어 FPC의 제조에 사용하는 경우의 금속층의 바람직한 두께는 3 내지 50㎛의 범위 내이고, 보다 바람직하게는 5 내지 30㎛의 범위 내이지만, 회로 패턴의 선 폭을 세선화하기 위해서, 5 내지 20㎛의 범위 내가 가장 바람직하다. 금속층의 두께는, 고주파 전송에 있어서의 도체 손실의 증대를 억제하는 관점에서는 두꺼운 쪽이 바람직하지만, 한편으로, 두께가 너무 커지면 미세화로의 적용이 곤란해짐과 함께, 굴곡성이 저하되어 회로 가공 한 경우의 배선층과 절연 수지층의 접착성이 손상될 우려가 있다. 이러한 트레이드오프의 관계를 고려하여, 금속층의 두께는 상기 범위 내로 하는 것이 좋다.

[0051] 또한, 고주파 전송 특성과, 수지 적층체에 대한 접착성을 양립시키는 관점에서, 금속층의 제1 폴리이미드층과 접하는 표면의 10점 평균 조도(Rz)는, 1.2㎛ 이하이고, 0.05 내지 1.0㎛의 범위 내인 것이 바람직하다. 마찬가지의 관점에서, 금속층의 제1 폴리이미드층과 접하는 표면의 산술 평균 높이(Ra)는, 0.2㎛ 이하인 것이 바람직하다.

[0052] 본 실시 형태의 금속 피복 적층판에서는, 금속층으로서는, 시판되고 있는 구리박을 사용할 수 있다. 그 구체예로서는, 후쿠다 킨조쿠 하쿠훈 고교사제의 구리박 CF-T49A-DS-HD(상품명), 미츠이 긴조쿠 고교 가부시키가이샤제의 구리박 TQ-M4-VSP(상품명), JX 금속 가부시키가이샤제의 구리박 GHY5-HA-V2(상품명), 동 BHY(X)-HA-V2(상품명) 등을 들 수 있다.

[0053] 이어서, 도면을 참조하면서, 본 실시 형태의 금속 피복 적층판의 구조를 구체적으로 설명한다. 도 1은, 본 발명의 일 실시 형태에 따른 양면 동장 적층판(양면 CCL)(100)의 구성을 도시하는 모식적 단면도이다. 양면 CCL(100)은, 금속층으로서의 구리박층(10A, 10B)과, 수지 적층체로서의 수지 적층체(50)를 구비하고 있고, 수지 적층체(50)의 양면에, 구리박층(10A, 10B)이 적층된 구조를 하고 있다. 여기서, 수지 적층체(50)는, 복수의 폴리이미드층에 의해 구성되어 있고, 제1 폴리이미드층으로서의 열가소성 폴리이미드층(20A, 20B)과, 제2 폴리이미드층으로서의 비열가소성 폴리이미드층(30A, 30B)과, 제3 폴리이미드층으로서의 열가소성 폴리이미드층(40A,

40B)을 구비하고 있다.

[0054] 양면 CCL(100)에 있어서, 열가소성 폴리이미드층(20A, 20B)은, 각각 구리박층(10A, 10B)에 직접 접하고 있다. 열가소성 폴리이미드층(20A)과 열가소성 폴리이미드층(20B)은, 동일한 두께여도 다른 두께여도 되고, 이들을 구성하는 폴리이미드는, 동일한 종류여도 되고, 다른 종류여도 된다.

[0055] 또한, 양면 CCL(100)에 있어서, 비열가소성 폴리이미드층(30A, 30B)은, 각각 열가소성 폴리이미드층(20A, 20B)에 접하고 있어도 되지만, 직접 접하고 있지 않고, 간접적으로 적층되어 있어도 된다. 비열가소성 폴리이미드층(30A)과 비열가소성 폴리이미드층(30B)은, 동일한 두께여도 다른 두께여도 되고, 이들을 구성하는 폴리이미드는, 동일한 종류여도 되고, 다른 종류여도 된다.

[0056] 또한, 양면 CCL(100)에 있어서, 열가소성 폴리이미드층(40A, 40B)은, 접착성을 확보하기 위해서, 유리 전이 온도(Tg)가 360℃ 이하, 예를 들어 200 내지 320℃의 범위 내의 열가소성 폴리이미드에 의해 구성되어 있는 것이 바람직하다. 열가소성 폴리이미드층(40A, 40B)은, 열가소성 폴리이미드층(20A, 20B)과 동일한 재질이어도 된다. 열가소성 폴리이미드층(40A)과 열가소성 폴리이미드층(40B)은, 동일한 두께여도 다른 두께여도 되고, 이들을 구성하는 폴리이미드는, 동일한 종류여도 되고, 다른 종류여도 된다.

[0057] 수지 적층체(50)은, 도 1에 도시한 바와 같은 6층 구조에 한정되는 것은 아니다. 수지 적층체(50)은, 적어도, 구리박층(10A, 10B)에 접하고 있는 열가소성 폴리이미드층(20A, 20B)(제1 폴리이미드층)과, 이들의 열가소성 폴리이미드층(20A, 20B)에 각각 직접 또는 간접적으로 적층된 비열가소성 폴리이미드층(30A, 30B)(제2 폴리이미드층)을 포함하고 있으면 된다. 따라서, 양면 CCL의 경우, 수지 적층체(50)는, 적어도 4층 이상의 폴리이미드층을 포함하고 있으면 된다. 예를 들어 도 2에 도시하는 양면 CCL(100A)과 같이, 수지 적층체(50)가, 제1 폴리이미드층으로서의 열가소성 폴리이미드층(20A, 20B)과, 제2 폴리이미드층으로서의 비열가소성 폴리이미드층(30A, 30B)과, 1층의 열가소성 폴리이미드층(40A)을 구비한 5층 구조여도 된다. 또한, 수지 적층체(50)는, 도 1, 도 2에 도시하는 이외의 임의의 층을 포함하고 있어도 된다. 수지 적층체(50)는, 폴리이미드층 이외의 수지층을 포함하고 있어도 되지만, 복수의 폴리이미드층만을 포함하는 것이 바람직하다.

[0058] 수지 적층체(50)를 구성하는 폴리이미드층은, 필요에 따라, 무기 필러를 함유해도 된다. 구체적으로는, 예를 들어 이산화규소, 산화알루미늄, 산화마그네슘, 산화베릴륨, 질화붕소, 질화알루미늄, 질화규소, 불화알루미늄, 불화칼슘 등을 들 수 있다. 이들은 1종 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

[0059] 구리박층(10A, 10B)은, 두께나 재질이 동일한 구성의 구리박이어도 되고, 다른 구성의 구리박이어도 된다.

[0060] <금속 피복 적층판의 제조 방법>

[0061] 양면 CCL(100)은, 예를 들어 이하에 나타내는 제1 방법 또는 제2 방법에 의해 제조하는 것이 바람직하다.

[0062] (제1 방법)

[0063] 먼저, 2개의 편면 동장 적층판(편면 CCL)을 준비한다. 즉, 구리박층(10A), 열가소성 폴리이미드층(20A), 비열가소성 폴리이미드층(30A) 및 열가소성 폴리이미드층(40A)을 갖는 편면 동장 적층판(편면 CCL)(70A)과, 구리박층(10B), 열가소성 폴리이미드층(20B), 비열가소성 폴리이미드층(30B) 및 열가소성 폴리이미드층(40B)을 갖는 편면 CCL(70B)을 각각 제작한다.

[0064] 이어서, 도 3에 도시한 바와 같이, 2개의 편면 CCL(70A, 70B)의 열가소성 폴리이미드층(40A, 40B)측을 마주보게 하여 배치하고, 열 프레스에 의해 접합면(60)에서 열압착함으로써 양면 CCL(100)을 제조할 수 있다. 또한, 접합면(60)은 열압착면이다. 2개의 편면 CCL(70A, 70B)은, 완전히 동일한 구성이어도 되고, 층수, 수지종, 금속층 등이 다른 것이어도 된다. 또한, 편면 CCL(70A, 70B)의 폴리이미드층을 4층 이상으로 하는 경우에는, 열가소성 폴리이미드층과, 이것에 인접하는 비열가소성 폴리이미드층을 적층 단위로서, 해당 적층 단위가 교대로 반복되게 구성하는 것이 바람직하다.

[0065] 편면 CCL(70A, 70B)을 구성하는 각 폴리이미드층은, 두께나 물성의 컨트롤의 용이함으로부터, 폴리이미드의 전구체인 폴리아미드산의 수지 용액을, 구리박층(10A, 10B)의 원료인 구리박 상에 도포하고, 도포막을 형성한 후, 열처리에 의해 건조, 경화하는 소위 캐스트(도포)법에 의해 형성하는 것이 바람직하다. 즉, 편면 CCL(70A, 70B)에 있어서, 구리박층(10A, 10B)에 적층하고 있는 열가소성 폴리이미드층(20A, 20B), 비열가소성 폴리이미드층(30A, 30B), 열가소성 폴리이미드층(40A, 40B)은, 모두 캐스트법에 의해 순차 형성된 것인 것이 바람직하다.

[0066] 캐스트법에 있어서, 도포막은, 폴리아미드산의 수지 용액을 구리박 상에 도포한 후에 건조시킴으로써 형성할 수

있다. 편면 CCL(70A, 70B)의 형성에 있어서는, 폴리아미드산 용액 상에, 다른 구성 성분을 포함하는 기타의 폴리아미드산 용액을 순차 도포하여 형성할 수 있고, 또한, 동일한 구성의 폴리아미드산 용액을 2회 이상 도포해도 된다. 또한, 다층 압출에 의해, 동시에 복수층의 도포막을 적층 형성해도 된다. 또한, 폴리아미드산의 도포막을 일단 이미드화하여 단층 또는 복수층의 폴리이미드층으로 한 후에, 추가로 그 위에 폴리아미드산의 수지 용액을 도포하고, 이미드화하여 폴리이미드층을 형성하는 것도 가능하다. 도포하는 방법은 특별히 제한되지 않고, 예를 들어 콤마, 다이, 나이프, 립 등의 코터로 도포하는 것이 가능하다. 이 경우, 구리박은, 커트 시트상, 롤상의 것, 또는 엔드리스 벨트상 등의 형상의 것을 사용할 수 있다. 생산성을 얻기 위해서는, 롤상 또는 엔드리스 벨트상의 형태로 하고, 연속 생산 가능한 형식으로 하는 것이 효율적이다. 또한, 회로 기판에 있어서의 배선 패턴 정밀도의 개선 효과를 보다 크게 발현시키는 관점에서, 구리박은 긴 형상으로 형성된 롤상의 것이 바람직하다.

[0067] 이미드화의 방법은, 특별히 제한되지 않고, 예를 들어 80 내지 400℃의 범위 내의 온도 조건에서 1 내지 60분간의 범위 내의 시간 가열한다고 하는 열처리가 적합하게 채용된다. 구리박층(10A, 10B)의 산화를 억제하기 위해서, 저산소 분위기 하에서의 열처리가 바람직하고, 구체적으로는 질소 또는 희가스 등의 불활성 가스 분위기 하에서, 수소 등의 환원 가스 분위기 하에서, 혹은 진공 중에서 행하는 것이 바람직하다. 열처리에 의해, 도포막 중의 폴리아미드산이 이미드화하고, 폴리이미드가 형성된다.

[0068] 이상과 같이 하여, 복수층의 폴리이미드층과, 구리박층(10A 또는 10B)을 갖는 편면 CCL(70A, 70B)을 제조할 수 있다. 이와 같이 하여 얻어진 2개의 편면 CCL(70A, 70B)을, 도 3에 도시한 바와 같이, 열가소성 폴리이미드층(40A, 40B)의 표면이 서로 대향하도록 배치하고, 접합면(60)에서 열압착시킴으로써, 양면 CCL(100)을 제조할 수 있다. 열압착은, 2개의 편면 CCL(70A, 70B)을 긴 형상으로 형성하고, 한 쌍의 가열 롤을 사용하여 롤·투·롤 방식으로 반송하면서 실시하는 것이 바람직하고, 이 경우, 편면 CCL의 반송성 및 접합성의 관점에서, 가열 롤간의 반송 속도를 1 내지 10m/분의 범위 내에서 행하는 것이 보다 바람직하다.

[0069] (제2 방법)

[0070] 여기에서는, 캐스트법에 의해, 금속층이 구리박층인 편면 금속 피복 적층판(편면 CCL) 또는 양면 금속 피복 적층판(양면 CCL)(100)을 제조하는 경우를 예로 든다.

[0071] 먼저, 구리박층(10A)이 되는 구리박(도시 생략)을 준비한다. 그리고, 이 구리박 상에 폴리아미드산의 수지 용액을 도포하고, 건조시킴으로써, 1층째의 도포막을 형성한다. 도포막은, 열가소성 폴리이미드의 전구체 수지층이다.

[0072] 이어서, 1층째의 도포막 상에, 추가로 폴리아미드산의 수지 용액을 도포하고, 건조시킴으로써, 2층째의 도포막을 형성한다. 2층째의 도포막은, 비열가소성 폴리이미드의 전구체 수지층이다.

[0073] 이후, 폴리아미드산의 종류를 선택하면서, 마찬가지로 하여, 3층째, 4층째, 5층째, 6층째의 도포막을 순차 형성해 가고, 그 후, 이들을 열처리하고, 각 전구체 수지층의 폴리아미드산을 이미드화한다. 이에 의해, 복수층의 폴리이미드층이 적층한 편면 CCL을 제작한다.

[0074] 또한, 단층 또는 복수층의 폴리아미드산의 도포막층을 일단 이미드화하여 단층 또는 복수층의 폴리이미드층으로 한 후에, 추가로 그 위에 폴리아미드산의 도포막을 형성하는 것도 가능하다.

[0075] 이상과 같이 하여 얻어지는 편면 CCL은, 구리박층(10A) 상에, 수지 적층체(50)가 적층된 구조를 갖고 있다. 수지 적층체(50)는, 예를 들어 구리박층(10A)의 측으로부터, 열가소성 폴리이미드층(20A), 비열가소성 폴리이미드층(30A), 열가소성 폴리이미드층(40A), 열가소성 폴리이미드층(40B), 비열가소성 폴리이미드층(30B) 및 열가소성 폴리이미드층(20B)이 이 순번으로 적층된 것이다.

[0076] 양면 CCL(100)의 제조를 목적으로 하는 경우에는, 이상의 공정에 더하여, 추가로 구리박의 열압착을 실시할 수 있다.

[0077] 열압착 공정에서는, 편면 CCL에 있어서의 구리박층(10A)과는 반대측의 면(즉, 열가소성 폴리이미드층(20B) 상)에, 새로운 구리박(도시 생략)을 열압착함으로써, 구리박층(10B)을 적층한다. 이에 의해, 도 1에 도시한 구조를 갖는 양면 CCL(100)을 얻을 수 있다. 새로운 구리박과 편면 CCL의 열압착은, 한 쌍의 가열 롤을 사용하여 롤·투·롤 방식으로 반송하면서 실시하는 것이 바람직하다.

[0078] 제2 방법에 있어서, 캐스트법에 의한 도포막의 형성 및 이미드화는, 제1 방법과 마찬가지로 실시할 수 있다.

[0079] [폴리이미드]

[0080] 이어서, 수지 적층체(50)를 구성하는 바람직한 폴리이미드에 대해서, 비열가소성 폴리이미드, 열가소성 폴리이미드의 순으로 설명한다.

[0081] <비열가소성 폴리이미드>

[0082] 제2 폴리이미드층(비열가소성 폴리이미드층)을 구성하는 비열가소성 폴리이미드는, 테트라카르복실산 잔기 및 디아민 잔기를 포함하는 것이다. 또한, 본 발명에 있어서, 테트라카르복실산 잔기란, 테트라카르복실산 이무수물로부터 유도된 4가의 기를 나타내고, 디아민 잔기란, 디아민 화합물로부터 유도된 2가의 기를 나타낸다. 폴리이미드는, 방향족 테트라카르복실산 이무수물로부터 유도되는 방향족 테트라카르복실산 잔기 및 방향족 디아민으로부터 유도되는 방향족 디아민 잔기를 포함하는 것이 바람직하다.

[0083] (테트라카르복실산 잔기)

[0084] 비열가소성 폴리이미드층을 구성하는 비열가소성 폴리이미드는, 테트라카르복실산 잔기로서, 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산 이무수물(BPDA) 및 1,4-페닐렌비스(트리멜리트산모노에스테르) 이무수물(TAHQ) 중 적어도 1종으로부터 유도되는 테트라카르복실산 잔기 그리고 피로멜리트산 이무수물(PMDA) 및 2,3,6,7-나프탈렌테트라카르복실산 이무수물(NTCDA) 중 적어도 1종으로부터 유도되는 테트라카르복실산 잔기를 함유한다.

[0085] BPDA로부터 유도되는 테트라카르복실산 잔기(이하, 「BPDA 잔기」라고도 한다.) 및 TAHQ로부터 유도되는 테트라카르복실산 잔기(이하, 「TAHQ 잔기」라고도 한다.)는, 폴리머의 질서 구조를 형성하기 쉽고, 분자의 운동 억제에 의해 유전 정접이나 흡습성을 저하시킬 수 있다. 그러나, 한편으로 BPDA 잔기는, 폴리이미드 전구체의 폴리아미드산으로서의 겔막의 자기 지지성을 부여할 수 있지만, 이미드화 후의 CTE를 증대시킴과 함께, 유리 전이 온도를 낮게 하여 내열성을 저하시키는 경향이 된다.

[0086] 이러한 관점에서, 비열가소성 폴리이미드층을 구성하는 비열가소성 폴리이미드가, 테트라카르복실산 잔기의 100몰부에 대하여, BPDA 잔기 및 TAHQ 잔기의 합계를 바람직하게는 30몰부 이상 60몰부 이하의 범위 내, 보다 바람직하게는 40몰부 이상 50몰부 이하의 범위 내에서 함유하도록 제어한다. BPDA 잔기 및 TAHQ 잔기의 합계가 30몰부 미만이면, 폴리머의 질서 구조의 형성이 불충분해지고, 내흡습성이 저하되거나, 유전 정접의 저감이 불충분해지고, 60몰부를 초과하면, CTE의 증가나 면 내 리타데이션(RO)의 변화량의 증대 이외에, 내열성이 저하되거나 할 우려가 있다.

[0087] 또한, 피로멜리트산 이무수물로부터 유도되는 테트라카르복실산 잔기(이하, 「PMDA 잔기」라고도 한다.) 및 2,3,6,7-나프탈렌테트라카르복실산 이무수물로부터 유도되는 테트라카르복실산 잔기(이하, 「NTCDA 잔기」라고도 한다.)는, 강직성을 갖기 때문에, 면 내 배향성을 높여, CTE를 낮게 억제함과 함께, 면 내 리타데이션(RO)의 제어나, 유리 전이 온도의 제어 역할을 담당하는 잔기이다. 한편으로, PMDA 잔기는, 분자량이 작기 때문에, 그 양이 너무 많아지면, 폴리머의 이미드기 농도가 높아지고, 극성기가 증가하여 흡습성이 커져 버려, 분자쇄 내부의 수분 영향에 의해 유전 정접이 증가한다. 또한, NTCDA 잔기는, 강직성이 높은 나프탈렌 골격에 의해 필름이 취성이 되기 쉽고, 탄성률을 증대시키는 경향이 된다.

[0088] 그 때문에, 비열가소성 폴리이미드층을 구성하는 비열가소성 폴리이미드는, 테트라카르복실산 잔기의 100몰부에 대하여, PMDA 잔기 및 NTCDA 잔기의 합계를 바람직하게는 40몰부 이상 70몰부 이하의 범위 내, 보다 바람직하게는 50몰부 이상 60몰부 이하의 범위 내, 더욱 바람직하게는 50 내지 55몰부의 범위 내에서 함유한다. PMDA 잔기 및 NTCDA 잔기의 합계가 40몰부 미만이면, CTE가 증가하거나, 내열성이 저하되거나 할 우려가 있고, 70몰부를 초과하면, 폴리머의 이미드기 농도가 높아지고, 극성기가 증가하여 저흡습성이 손상되고, 유전 정접이 증가할 우려나 필름이 취성이 되어 필름의 자기 지지성이 저하될 우려가 있다.

[0089] 또한, BPDA 잔기 및 TAHQ 잔기 중 적어도 1종 그리고 PMDA 잔기 및 NTCDA 잔기 중 적어도 1종의 합계가, 테트라카르복실산 잔기의 100몰부에 대하여 80몰부 이상, 바람직하게는 90몰부 이상인 것이 좋다.

[0090] 또한, BPDA 잔기 및 TAHQ 잔기 중 적어도 1종과, PMDA 잔기 및 NTCDA 잔기 적어도 1종의 몰비{(BPDA 잔기+TAHQ 잔기)/(PMDA 잔기+NTCDA 잔기)}를 0.4 이상 1.5 이하의 범위 내, 바람직하게는 0.6 이상 1.3 이하의 범위 내, 보다 바람직하게는 0.8 이상 1.2 이하의 범위 내로 하고, CTE와 폴리머의 질서 구조의 형성을 제어하는 것이 좋다.

[0091] PMDA 및 NTCDA는, 강직 골격을 갖기 때문에, 기타의 일반적인 산 무수물 성분에 비하여, 폴리이미드 중의 분자의 면 내 배향성의 제어가 가능하고, 열팽창 계수(CTE)의 억제와 유리 전이 온도(Tg)의 향상 효과가 있다. 또

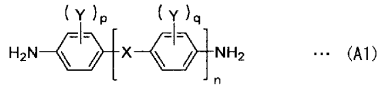
한, BPDA 및 TAHQ는, PMDA와 비교하여 분자량이 크기 때문에, 투입 비율의 증가에 의해 이미드기 농도가 저하됨으로써, 유전 정접의 저하나 흡습률의 저하에 효과가 있다. 한편으로 BPDA 및 TAHQ의 투입 비율이 증가하면, 폴리이미드 중의 분자의 면 내 배향성이 저하되고, CTE의 증가에 연결된다. 또한 분자 내의 질서 구조의 형성이 진행하고, 헤이즈값이 증가한다. 이러한 관점에서, PMDA 및 NTCDA의 합계의 투입량은, 원료의 전체 산 무수물 성분의 100몰부에 대하여, 40 내지 70몰부의 범위 내, 바람직하게는 50 내지 60몰부의 범위 내, 보다 바람직하게는 50 내지 55몰부의 범위 내가 좋다. 원료의 전체 산 무수물 성분의 100몰부에 대하여, PMDA 및 NTCDA의 합계의 투입량이 40몰부 미만이면, 분자의 면 내 배향성이 저하되고, 저CTE화가 곤란해지고, 또한 Tg의 저하에 의한 가열 시에 있어서의 필름의 내열성이나 치수 안정성이 저하된다. 한편, PMDA 및 NTCDA의 합계의 투입량이 70몰부를 초과하면, 이미드기 농도의 증가에 의해 흡습률이 악화되거나, 탄성률을 증대시키는 경향이 된다.

[0092] 또한, BPDA 및 TAHQ는, 분자 운동의 억제나 이미드기 농도의 저하에 의한 저유전 정접화, 흡습률 저하에 효과가 있지만, 이미드화 후의 폴리이미드 필름으로서의 CTE를 증대시킨다. 이러한 관점에서, BPDA 및 TAHQ의 합계의 투입량은, 원료의 전체 산 무수물 성분의 100몰부에 대하여, 30 내지 60몰부의 범위 내, 바람직하게는 40 내지 50몰부의 범위 내, 보다 바람직하게는 40 내지 45몰부의 범위 내가 좋다.

[0093] 비열가소성 폴리이미드층을 구성하는 비열가소성 폴리이미드에 포함되는, 상기 BPDA 잔기, TAHQ 잔기, PMDA 잔기, NTCDA 잔기 이외의 테트라카르복실산 잔기로서는, 예를 들어 3,3',4,4'-디페닐술폰테트라카르복실산 이무수물, 4,4'-옥시디프탈산 무수물, 2,3',3,4'-비페닐테트라카르복실산 이무수물, 2,2',3,3'-, 2,3,3',4'- 또는 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복실산 이무수물, 2,3',3,4'-디페닐에테르테트라카르복실산 이무수물, 비스(2,3-디카르복시페닐)에테르 이무수물, 3,3'',4,4''-, 2,3,3'',4''- 또는 2,2'',3,3''-p-테르페닐테트라카르복실산 이무수물, 2,2-비스(2,3- 또는 3,4-디카르복시페닐)-프로판 이무수물, 비스(2,3- 또는 3,4-디카르복시페닐)메탄 이무수물, 비스(2,3- 또는 3,4-디카르복시페닐)술폰 이무수물, 1,1-비스(2,3- 또는 3,4-디카르복시페닐)에탄 이무수물, 1,2,7,8-, 1,2,6,7- 또는 1,2,9,10-페난트렌-테트라카르복실산 이무수물, 2,3,6,7-안트라센테트라카르복실산 이무수물, 2,2-비스(3,4-디카르복시페닐)테트라플루오로프로판 이무수물, 2,3,5,6-시클로헥산 이무수물, 1,2,5,6-나프탈렌테트라카르복실산 이무수물, 1,4,5,8-나프탈렌테트라카르복실산 이무수물, 4,8-디메틸-1,2,3,5,6,7-헥사히드로나프탈렌-1,2,5,6-테트라카르복실산 이무수물, 2,6- 또는 2,7-디클로로나프탈렌-1,4,5,8-테트라카르복실산 이무수물, 2,3,6,7-(또는 1,4,5,8-)테트라클로로나프탈렌-1,4,5,8-(또는 2,3,6,7-)테트라카르복실산 이무수물, 2,3,8,9-, 3,4,9,10-, 4,5,10,11- 또는 5,6,11,12-페릴렌-테트라카르복실산 이무수물, 시클로펜탄-1,2,3,4-테트라카르복실산 이무수물, 피라진-2,3,5,6-테트라카르복실산 이무수물, 피롤리딘-2,3,4,5-테트라카르복실산 이무수물, 티오펜-2,3,4,5-테트라카르복실산 이무수물, 4,4'-비스(2,3-디카르복시페녹시)디페닐메탄 이무수물, 에틸렌글리콜 비스안히드로트리멜리테이트 등의 방향족 테트라카르복실산 이무수물로부터 유도되는 테트라카르복실산 잔기를 들 수 있다.

[0094] (디아민 잔기)

[0095] 비열가소성 폴리이미드층을 구성하는 비열가소성 폴리이미드에 포함되는 디아민 잔기로서는, 일반식 (A1)로 표시되는 디아민 화합물로부터 유도되는 디아민 잔기가 바람직하다.

[0096] 

··· (A1)

[0097] 식 (A1)에 있어서, 연결기 X는 단결합 혹은 -COO-로부터 선택되는 2가의 기를 나타내고, Y는 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 3의 1가의 탄화수소기, 혹은 알콕시기를 나타내고, n은 0 내지 2의 정수를 나타내고, p 및 q는 독립적으로 0 내지 4의 정수를 나타낸다. 여기서, 「독립적으로」란, 상기 식 (A1)에 있어서, 복수의 치환기 Y, 또한 정수 p, q가, 동일해도 되고, 달라도 되는 것을 의미한다. 또한, 상기 식 (A1)에 있어서, 말단의 2개의 아미노기에 있어서의 수소 원자는 치환되어 있어도 되고, 예를 들어 $-NR_3R_4$(여기서, $R_3$, $R_4$는, 독립적으로 알킬기 등의 임의의 치환기를 의미한다)여도 된다.

[0098] 일반식 (A1)로 표시되는 디아민 화합물(이하, 「디아민(A1)」이라고 기재하는 경우가 있다)은, 적어도 하나의 벤젠환을 갖는 방향족 디아민이다. 디아민(A1)은, 강직 구조를 갖고 있기 때문에, 폴리머 전체에 질서 구조를 부여하는 작용을 갖고 있다. 그 때문에, 가스 투과성이 낮고, 저흡습성의 폴리이미드가 얻어지고, 분자쇄 내부의 수분을 저감할 수 있기 때문에, 유전 정접을 낮출 수 있다. 여기서, 연결기 X로서는, 단결합이 바람직하다.

[0099] 디아민(A1)으로서는, 예를 들어 1,4-디아미노벤젠(p-PDA; 파라페닐렌디아민), 2,2'-디메틸-4,4'-디아미노비페닐

(m-TB), 2,2'-n-프로필-4,4'-디아미노비페닐(m-NPB), 4-아미노페닐-4'-아미노벤조에이트(APAB) 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 강직 구조에 의해 폴리머 전체에 질서 구조를 부여하는 효과가 큰 2,2'-디메틸-4,4'-디아미노비페닐(m-TB)이 가장 바람직하다.

[0100] 비열가소성 폴리이미드층을 구성하는 비열가소성 폴리이미드는, 디아민(A1)으로부터 유도되는 디아민 잔기를, 디아민 잔기의 100몰부에 대하여, 바람직하게는 80몰부 이상, 보다 바람직하게는 85몰부 이상 함유하는 것이 좋다. 디아민(A1)을 상기 범위 내의 양으로 사용함으로써, 모노머 유래의 강직 구조에 의해, 폴리머 전체에 질서 구조가 형성되기 쉬워지고, 가스 투과성이 낮고, 저흡습성, 또한 저유전 정접인 비열가소성 폴리이미드가 얻어지기 쉽다.

[0101] 또한, 비열가소성 폴리이미드에 있어서의 디아민 잔기의 100몰부에 대하여, 디아민(A1)으로부터 유도되는 디아민 잔기가 80몰부 이상 85몰부 이하의 범위 내인 경우에는, 보다 강직하고, 면 내 배향성이 우수한 구조라고 하는 관점에서, 디아민(A1)으로서, 1,4-디아미노벤젠을 사용하는 것이 바람직하다.

[0102] 비열가소성 폴리이미드층을 구성하는 비열가소성 폴리이미드에 포함되는 기타의 디아민 잔기로서는, 예를 들어 2,2-비스-[4-(3-아미노페녹시)페닐]프로판, 비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]술폰, 비스[4-(3-아미노페녹시)비페닐, 비스[1-(3-아미노페녹시)]비페닐, 비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]메탄, 비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]에테르, 비스[4-(3-아미노페녹시)]벤조페논, 9,9-비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]플루오렌, 2,2-비스-[4-(4-아미노페녹시)페닐]헥사플루오로프로판, 2,2-비스-[4-(3-아미노페녹시)페닐]헥사플루오로프로판, 3,3'-디메틸-4,4'-디아미노비페닐, 4,4'-메틸렌디-o-톨루이딘, 4,4'-메틸렌디-2,6-크실리딘, 4,4'-메틸렌-2,6-디에틸아닐린, 3,3'-디아미노디페닐에탄, 3,3'-디아미노비페닐, 3,3'-디메톡시벤지딘, 3,3''-디아미노-p-테르페닐, 4,4'-[1,4-페닐렌비스(1-메틸에틸리덴)]비스아닐린, 4,4'-[1,3-페닐렌비스(1-메틸에틸리덴)]비스아닐린, 비스(p-아미노시클로헥실)메탄, 비스(p-β-아미노-t-부틸페닐)에테르, 비스(p-β-메틸-δ-아미노펜틸)벤젠, p-비스(2-메틸-4-아미노펜틸)벤젠, p-비스(1,1-디메틸-5-아미노펜틸)벤젠, 1,5-디아미노나프탈렌, 2,6-디아미노나프탈렌, 2,4-비스(β-아미노-t-부틸)톨루엔, 2,4-디아미노톨루엔, m-크실렌-2,5-디아민, p-크실렌-2,5-디아민, m-크실릴렌디아민, p-크실릴렌디아민, 2,6-디아미노피리딘, 2,5-디아미노피리딘, 2,5-디아미노-1,3,4-옥사디아졸, 피페라진, 2'-메톡시-4,4'-디아미노벤즈아닐리드, 4,4'-디아미노벤즈아닐리드, 1,3-비스[2-(4-아미노페닐)-2-프로필]벤젠, 6-아미노-2-(4-아미노페녹시)벤조옥사졸 등의 방향족 디아민 화합물로부터 유도되는 디아민 잔기, 다이머산의 2개의 말단 카르복실산기가 1급의 아미노메틸기 또는 아미노기로 치환되어 이루어지는 다이머산형 디아민 등의 지방족 디아민 화합물로부터 유도되는 디아민 잔기를 들 수 있다.

[0103] 비열가소성 폴리이미드에 있어서, 상기 테트라카르복실산 잔기 및 디아민 잔기의 종류나, 2종 이상의 테트라카르복실산 잔기 또는 디아민 잔기를 적용하는 경우의 각각의 몰비를 선정함으로써, 열팽창 계수, 저장 탄성률, 인장 탄성률 등을 제어할 수 있다. 또한, 비열가소성 폴리이미드에 있어서, 폴리이미드의 구조 단위를 복수 갖는 경우에는, 블록으로서 존재해도, 랜덤하게 존재하고 있어도 되지만, 면 내 리타데이션(RO)의 변동을 억제하는 관점에서, 랜덤하게 존재하는 것이 바람직하다.

[0104] 또한, 비열가소성 폴리이미드에 포함되는 테트라카르복실산 잔기 및 디아민 잔기를, 모두 방향족기로 함으로서, 폴리이미드 필름의 고온 환경 하에서의 치수 정밀도를 향상시켜, 면 내 리타데이션(RO)의 변화량을 작게 할 수 있기 때문에 바람직하다.

[0105] 비열가소성 폴리이미드의 이미드기 농도는, 33중량% 이하인 것이 바람직하다. 여기서, 「이미드기 농도」는, 폴리이미드 중의 이미드기부(-$(CO)_2$-N-)의 분자량을, 폴리이미드의 구조 전체의 분자량으로 나눈 값을 의미한다. 이미드기 농도가 33중량%를 초과하면, 수지 자체의 분자량이 작아짐과 함께, 극성기의 증가에 의해 저흡습성도 악화된다. 상기 산 무수물과 디아민 화합물의 조합을 선택함으로써, 비열가소성 폴리이미드 중의 분자의 배향성을 제어함으로써, 이미드기 농도 저하에 수반하는 CTE의 증가를 억제하고, 저흡습성을 담보하고 있다.

[0106] 비열가소성 폴리이미드의 중량 평균 분자량은, 예를 들어 10,000 내지 400,000의 범위 내가 바람직하고, 50,000 내지 350,000의 범위 내가 보다 바람직하다. 중량 평균 분자량이 10,000 미만이면, 필름의 강도가 저하되어서 취화되기 쉬운 경향이 된다. 한편, 중량 평균 분자량이 400,000을 초과하면, 과도하게 점도가 증가하여 도공 작업 시에 필름에 두께 불균일, 줄무늬 등의 불량이 발생하기 쉬운 경향이 된다.

[0107] <열가소성 폴리이미드>

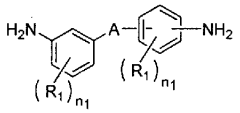
[0108] 제1 폴리이미드층(열가소성 폴리이미드층)을 구성하는 열가소성 폴리이미드는, 테트라카르복실산 잔기 및 디아민 잔기를 포함하는 것이고, 방향족 테트라카르복실산 이무수물로부터 유도되는 방향족 테트라카르복실산 잔기 및 방향족 디아민으로부터 유도되는 방향족 디아민 잔기를 포함하는 것이 바람직하다.

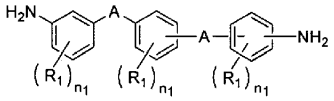
[0109] (테트라카르복실산 잔기)

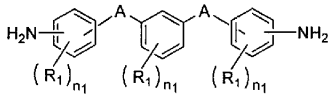
[0110] 열가소성 폴리이미드층을 구성하는 열가소성 폴리이미드에 사용하는 테트라카르복실산 잔기로서는, 상기 비열가소성 폴리이미드층을 구성하는 비열가소성 폴리이미드에 있어서의 테트라카르복실산 잔기로서 예시한 것과 마찬가지의 것을 사용할 수 있다.

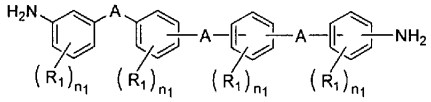
[0111] (디아민 잔기)

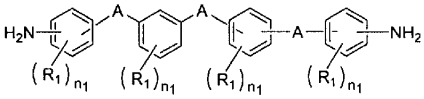
[0112] 열가소성 폴리이미드층을 구성하는 열가소성 폴리이미드에 포함되는 디아민 잔기로서는, 일반식 (B1) 내지 (B7)로 표시되는 디아민 화합물로부터 유도되는 디아민 잔기가 바람직하다.

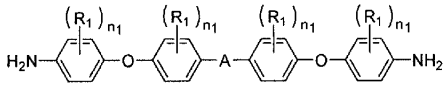

··· (B1)

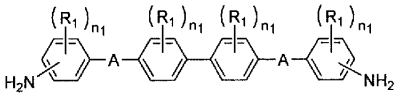

··· (B2)


··· (B3)


··· (B4)


··· (B5)


··· (B6)


··· (B7)

[0113]

[0114] 식 (B1) 내지 (B7)에 있어서, $R_1$은 독립적으로 탄소수 1 내지 6의 1가의 탄화수소기 또는 알콕시기를 나타내고, 연결기 A는 독립적으로 -O-, -S-, -CO-, -SO-, $-SO_2-$, -COO-, $-CH_2-$, $-C(CH_3)_2-$, -NH- 혹은 -CONH-로부터 선택되는 2가의 기를 나타내고, $n_1$은 독립적으로 0 내지 4의 정수를 나타낸다. 단, 식 (B3) 중에서 식 (B2)와 중복하는 것은 제외하고, 식 (B5) 중에서 식 (B4)와 중복하는 것은 제외하는 것으로 한다. 여기서, 「독립적으로」란, 상기 식 (B1) 내지 (B7) 중 하나에 있어서, 또는 2개 이상에 있어서, 복수의 연결기 A, 복수의 $R_1$ 혹은 복수의 $n_1$이, 동일해도 되고, 달라도 되는 것을 의미한다. 또한, 상기 식 (B1) 내지 (B7)에 있어서, 말단에 2개의 아미노기에 있어서의 수소 원자는 치환되어 있어도 되고, 예를 들어 $-NR_3R_4$(여기서, $R_3$, $R_4$는, 독립적으로 알킬기 등의 임의의 치환기를 의미한다)여도 된다.

[0115] 식 (B1)로 표시되는 디아민(이하, 「디아민(B1)」이라고 기재하는 경우가 있다)은, 2개의 벤젠환을 갖는 방향족 디아민이다. 이 디아민(B1)은, 적어도 하나의 벤젠환에 직결한 아미노기와 2가의 연결기 A가 메타 위치에 있음으로써, 폴리이미드 분자쇄가 갖는 자유도가 증가하여 높은 굴곡성을 갖고 있고, 폴리이미드 분자쇄의 유연성의 향상에 기여한다고 생각된다. 따라서, 디아민(B1)을 사용함으로써, 폴리이미드의 열가소성이 높아진다. 여기

서, 연결기 A로서는, -O-, $-CH_2-$, $-C(CH_3)_2-$, -CO-, $-SO_2-$, -S-가 바람직하다.

[0116] 디아민(B1)으로서는, 예를 들어 3,3'-디아미노디페닐메탄, 3,3'-디아미노디페닐프로판, 3,3'-디아미노디페닐술피드, 3,3'-디아미노디페닐술폰, 3,3'-디아미노디페닐에테르, 3,4'-디아미노디페닐에테르, 3,4'-디아미노디페닐메탄, 3,4'-디아미노디페닐프로판, 3,4'-디아미노디페닐술피드, 3,3'-디아미노벤조페논, (3,3'-비스아미노)디페닐아민 등을 들 수 있다.

[0117] 식 (B2)로 표시되는 디아민(이하, 「디아민(B2)」이라고 기재하는 경우가 있다)은, 3개의 벤젠환을 갖는 방향족 디아민이다. 이 디아민(B2)은, 적어도 하나의 벤젠환에 직결한 아미노기와 2가의 연결기 A가 메타 위치에 있음으로써, 폴리이미드 분자쇄가 갖는 자유도가 증가하여 높은 굴곡성을 갖고 있고, 폴리이미드 분자쇄의 유연성의 향상에 기여한다고 생각된다. 따라서, 디아민(B2)을 사용함으로써, 폴리이미드의 열가소성이 높아진다. 여기서, 연결기 A로서는, -O-가 바람직하다.

[0118] 디아민(B2)으로서는, 예를 들어 1,4-비스(3-아미노페녹시)벤젠, 3-[4-(4-아미노페녹시)페녹시]벤젠아민, 3-[3-(4-아미노페녹시)페녹시]벤젠아민 등을 들 수 있다.

[0119] 식 (B3)으로 표시되는 디아민(이하, 「디아민(B3)」이라고 기재하는 경우가 있다)은, 3개의 벤젠환을 갖는 방향족 디아민이다. 이 디아민(B3)은, 1개의 벤젠환에 직결한, 2개의 2가의 연결기 A가 서로 메타 위치에 있음으로써, 폴리이미드 분자쇄가 갖는 자유도가 증가하여 높은 굴곡성을 갖고 있고, 폴리이미드 분자쇄의 유연성의 향상에 기여한다고 생각된다. 따라서, 디아민(B3)을 사용함으로써, 폴리이미드의 열가소성이 높아진다. 여기서, 연결기 A로서는, -O-가 바람직하다.

[0120] 디아민(B3)으로서는, 예를 들어 1,3-비스(4-아미노페녹시)벤젠(TPE-R), 1,3-비스(3-아미노페녹시)벤젠(APB), 4,4'-[2-메틸-(1,3-페닐렌)비스옥시]비스아닐린, 4,4'-[4-메틸-(1,3-페닐렌)비스옥시]비스아닐린, 4,4'-[5-메틸-(1,3-페닐렌)비스옥시]비스아닐린 등을 들 수 있다.

[0121] 식 (B4)로 표시되는 디아민(이하, 「디아민(B4)」이라고 기재하는 경우가 있다)은, 4개의 벤젠환을 갖는 방향족 디아민이다. 이 디아민(B4)은, 적어도 하나의 벤젠환에 직결한 아미노기와 2가의 연결기 A가 메타 위치에 있음으로써 높은 굴곡성을 갖고 있고, 폴리이미드 분자쇄의 유연성의 향상에 기여한다고 생각된다. 따라서, 디아민(B4)을 사용함으로써, 폴리이미드의 열가소성이 높아진다. 여기서, 연결기 A로서는, -O-, $-CH_2-$, $-C(CH_3)_2-$, $-SO_2-$, -CO-, -CONH-가 바람직하다.

[0122] 디아민(B4)으로서는, 비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]메탄, 비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]프로판, 비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]에테르, 비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]술폰, 비스[4-(3-아미노페녹시)]벤조페논, 비스[4,4'-(3-아미노페녹시)]벤즈아닐리드 등을 들 수 있다.

[0123] 식 (B5)로 표시되는 디아민(이하, 「디아민(B5)」이라고 기재하는 경우가 있다)은, 4개의 벤젠환을 갖는 방향족 디아민이다. 이 디아민(B5)은, 적어도 하나의 벤젠환에 직결한, 2개의 2가의 연결기 A가 서로 메타 위치에 있음으로써, 폴리이미드 분자쇄가 갖는 자유도가 증가하여 높은 굴곡성을 갖고 있고, 폴리이미드 분자쇄의 유연성의 향상에 기여한다고 생각된다. 따라서, 디아민(B5)을 사용함으로써, 폴리이미드의 열가소성이 높아진다. 여기서, 연결기 A로서는, -O-가 바람직하다.

[0124] 디아민(B5)으로서는, 4-[3-[4-(4-아미노페녹시)페녹시]페녹시]아닐린, 4,4'-[옥시비스(3,1-페닐렌옥시)]비스아닐린 등을 들 수 있다.

[0125] 식 (B6)으로 표시되는 디아민(이하, 「디아민(B6)」이라고 기재하는 경우가 있다)은, 4개의 벤젠환을 갖는 방향족 디아민이다. 이 디아민(B6)은, 적어도 2개의 에테르 결합을 가짐으로써 높은 굴곡성을 갖고 있고, 폴리이미드 분자쇄의 유연성의 향상에 기여한다고 생각된다. 따라서, 디아민(B6)을 사용함으로써, 폴리이미드의 열가소성이 높아진다. 여기서, 연결기 A로서는, $-C(CH_3)_2-$, -O-, $-SO_2-$, -CO-가 바람직하다.

[0126] 디아민(B6)으로서는, 예를 들어 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판(BAPP), 비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]에테르(BAPE), 비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]술폰(BAPS), 비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]케톤(BAPK) 등을 들 수 있다.

[0127] 식 (B7)로 표시되는 디아민(이하, 「디아민(B7)」이라고 기재하는 경우가 있다)은, 4개의 벤젠환을 갖는 방향족 디아민이다. 이 디아민(B7)은, 디페닐 골격의 양측에, 각각 굴곡성이 높은 2가의 연결기 A를 갖기 때문에, 폴리이미드 분자쇄의 유연성의 향상에 기여한다고 생각된다. 따라서, 디아민(B7)을 사용함으로써, 폴리이미드의

열가소성이 높아진다. 여기서, 연결기 A로서는, -O-가 바람직하다.

[0128] 디아민(B7)으로서는, 예를 들어 비스[4-(3-아미노페녹시)]비페닐, 비스[4-(4-아미노페녹시)]비페닐 등을 들 수 있다.

[0129] 열가소성 폴리이미드층을 구성하는 열가소성 폴리이미드는, 디아민 잔기의 100몰부에 대하여, 디아민(B1) 내지 디아민(B7)으로부터 선택되는 적어도 1종의 디아민 화합물로부터 유도되는 디아민 잔기를 60몰부 이상, 바람직하게는 60몰부 이상 99몰부 이하의 범위 내, 보다 바람직하게는 70몰부 이상 95몰부 이하의 범위 내에서 함유하는 것이 좋다. 디아민(B1) 내지 디아민(B7)은, 굴곡성을 갖는 분자 구조를 갖기 때문에, 이들로부터 선택되는 적어도 1종의 디아민 화합물을 상기 범위 내의 양으로 사용함으로써, 폴리이미드 분자쇄의 유연성을 향상시켜, 열가소성을 부여할 수 있다. 디아민(B1) 내지 디아민(B7)의 합계량이 전체 디아민 성분의 100몰부에 대하여 60몰부 미만이면 폴리이미드 수지의 유연성 부족으로 충분한 열가소성이 얻어지지 않는다.

[0130] 또한, 열가소성 폴리이미드층을 구성하는 열가소성 폴리이미드에 포함되는 디아민 잔기로서는, 일반식 (A1)로 표시되는 디아민 화합물로부터 유도되는 디아민 잔기도 바람직하다. 식 (A1)로 표시되는 디아민 화합물[디아민(A1)]에 대해서는, 비열가소성 폴리이미드의 설명에서 설명한 대로이다. 디아민(A1)은, 강직 구조를 갖고, 폴리머 전체에 질서 구조를 부여하는 작용을 갖고 있기 때문에, 분자의 운동 억제에 의해 유전 정접이나 흡습성을 저하시킬 수 있다. 또한, 열가소성 폴리이미드의 원료로서 사용함으로써, 가스 투과성이 낮고, 장기 내열 접착성이 우수한 폴리이미드가 얻어진다.

[0131] 열가소성 폴리이미드층을 구성하는 열가소성 폴리이미드는, 디아민(A1)으로부터 유도되는 디아민 잔기를, 바람직하게는 1몰부 이상 40몰부 이하의 범위 내, 보다 바람직하게는 5몰부 이상 30몰부 이하의 범위 내에서 함유해도 된다. 디아민(A1)을 상기 범위 내의 양으로 사용함으로써, 모노머 유래의 강직 구조에 의해, 폴리머 전체에 질서 구조가 형성되므로, 열가소성이면서, 가스 투과성 및 흡습성이 낮고, 장기 내열 접착성이 우수한 폴리이미드가 얻어진다.

[0132] 열가소성 폴리이미드층을 구성하는 열가소성 폴리이미드는, 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서, 디아민(A1), (B1) 내지 (B7) 이외의 디아민 화합물로부터 유도되는 디아민 잔기를 포함할 수 있다.

[0133] 열가소성 폴리이미드에 있어서, 상기 테트라카르복실산 잔기 및 디아민 잔기의 종류나, 2종 이상의 테트라카르복실산 잔기 또는 디아민 잔기를 적용하는 경우의 각각의 몰비를 선정함으로써, 열팽창 계수, 인장 탄성률, 유리 전이 온도 등을 제어할 수 있다. 또한, 열가소성 폴리이미드에 있어서, 폴리이미드의 구조 단위를 복수 갖는 경우에는, 블록으로서 존재해도, 랜덤하게 존재하고 있어도 되지만, 랜덤하게 존재하는 것이 바람직하다.

[0134] 또한, 열가소성 폴리이미드에 포함되는 테트라카르복실산 잔기 및 디아민 잔기를, 모두 방향족기로 함으로서, 폴리이미드 필름의 고온 환경 하에서의 치수 정밀도를 향상시켜, 면 내 리타데이션(RO)의 변화량을 억제할 수 있다.

[0135] 열가소성 폴리이미드의 이미드기 농도는, 33중량% 이하인 것이 바람직하다. 여기서, 「이미드기 농도」는, 폴리이미드 중의 이미드기부(-$(CO)_2$-N-)의 분자량을, 폴리이미드의 구조 전체의 분자량으로 나눈 값을 의미한다.

이미드기 농도가 33중량%를 초과하면, 수지 자체의 분자량이 작아짐과 함께, 극성기의 증가에 의해 저흡습성도 악화된다. 상기 디아민 화합물의 조합을 선택함으로써, 열가소성 폴리이미드 중의 분자의 배향성을 제어함으로써, 이미드기 농도 저하에 수반하는 CTE의 증가를 억제하고, 저흡습성을 담보하고 있다.

[0136] 열가소성 폴리이미드의 중량 평균 분자량은, 예를 들어 10,000 내지 400,000의 범위 내가 바람직하고, 50,000 내지 350,000의 범위 내가 보다 바람직하다. 중량 평균 분자량이 10,000 미만이면, 필름의 강도가 저하되어서 취화되기 쉬운 경향이 된다. 한편, 중량 평균 분자량이 400,000을 초과하면, 과도하게 점도가 증가하여 도공 작업 시에 필름 두께 불균일, 줄무늬 등의 불량이 발생하기 쉬운 경향이 된다.

[0137] 열가소성 폴리이미드층을 구성하는 열가소성 폴리이미드는, 예를 들어 회로 기판의 절연 수지에 있어서의 접착층이 되기 때문에, 구리의 확산을 억제하기 위하여 완전히 이미드화된 구조가 가장 바람직하다. 단, 폴리이미드의 일부가 아미드산이 되고 있어도 된다. 그 이미드화율은, 푸리에 변환 적외 분광 광도계(시판품: 니혼 분코제 FT/IR620)를 사용하여, 1회 반사 ATR법으로 폴리이미드 박막의 적외선 흡수 스펙트럼을 측정함으로써, 1015$cm^{-1}$ 부근의 벤젠환 흡수체를 기준으로 하여, 1780$cm^{-1}$의 이미드기에서 유래되는 C=O 신축의 흡광도로부터 산출된다.

[0138] (폴리이미드의 합성)

[0139] 수지 적층체(50)를 구성하는 폴리이미드는, 상기 산 무수물 및 디아민을 용매 중에서 반응시켜, 전구체 수지를 생성한 뒤 가열 폐환 시킴으로써 제조할 수 있다. 예를 들어, 산 무수물 성분과 디아민 성분을 거의 등몰로 유기 용매 중에 용해시켜서, 0 내지 100℃의 범위 내의 온도에서 30분 내지 24시간 교반하여 중합 반응시킴으로써 폴리이미드의 전구체인 폴리아미드산이 얻어진다. 반응에 있어서는, 생성하는 전구체가 유기 용매 중에 5 내지 30중량%의 범위 내, 바람직하게는 10 내지 20중량%의 범위 내로 되도록 반응 성분을 용해한다. 중합 반응에 사용하는 유기 용매로서는, 예를 들어 N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드(DMAC), N-메틸-2-피롤리돈, 2-부타논, 디메틸술폭시드, 황산디메틸, 시클로헥사논, 디옥산, 테트라히드로푸란, 디글라임, 트리글라임 등을 들 수 있다. 이들 용매를 2종 이상 병용하여 사용할 수도 있고, 또한 크실렌, 톨루엔과 같은 방향족 탄화수소의 병용도 가능하다. 또한, 이러한 유기 용제의 사용량으로서는 특별히 제한되는 것은 아니지만, 중합 반응에 의해 얻어지는 폴리아미드산 용액(폴리이미드 전구체 용액)의 농도가 5 내지 30중량% 정도가 되는 것과 같은 사용량으로 조정하여 사용하는 것이 바람직하다.

[0140] 폴리이미드의 합성에 있어서, 상기 산 무수물 및 디아민은 각각, 그 1종만을 사용해도 되고 2종 이상을 병용하여 사용할 수도 있다. 산 무수물 및 디아민의 종류나, 2종 이상의 산 무수물 또는 디아민을 사용하는 경우의 각각의 몰비를 선정함으로써, 열팽창성, 접착성, 유리 전이 온도 등을 제어할 수 있다.

[0141] 합성된 전구체는, 통상, 반응 용매 용액으로서 사용하는 것이 유리하지만, 필요에 따라 농축, 희석 또는 다른 유기 용매로 치환할 수 있다. 또한, 전구체는 일반적으로 용매 가용성이 우수하므로, 유리하게 사용된다. 전구체를 이미드화시키는 방법은, 특별히 제한되지 않고, 예를 들어 상기 용매 중에서, 80 내지 400℃의 범위 내의 온도 조건에서 1 내지 24시간에 걸쳐 가열한다고 하는 열처리가 적합하게 채용된다.

[0142] <회로 기판>

[0143] 본 실시 형태의 회로 기판은, 금속 피복 적층판의 금속층을 통상의 방법에 의해 패턴상으로 가공하여 배선층을 형성함으로써 제조할 수 있다. 금속층의 패터닝은, 예를 들어 포토리소그래피 기술과 에칭 등을 이용하는 임의의 방법으로 행할 수 있다.

[0144] 또한, 회로 기판을 제조할 때에, 통상 행하여지는 공정으로서, 예를 들어 전공정에서의 스루홀 가공이나, 후공정의 단자 도금, 외형 가공 등의 공정은, 통상법에 따라 행할 수 있다.

[0145] 이상과 같이, 본 실시 형태의 금속 피복 적층판은, FPC로 대표되는 회로 기판 재료로서 사용함으로써, 회로 기판에 우수한 임피던스 정합성을 부여하고, 전기 신호의 전송 특성을 개선할 수 있기 때문에, 전자 기기의 신뢰성을 향상시킬 수 있다.

[0146] **실시예**

[0147] 이하에 실시예를 나타내어, 본 발명의 특징을 보다 구체적으로 설명한다. 단, 본 발명의 범위는, 실시예에 한정되지 않는다. 또한, 이하의 실시예에 있어서, 특별히 언급하지 않는 한 각종 측정, 평가는 하기에 의한 것이다.

[0148] [점도의 측정]

[0149] 점도의 측정은, E형 점도계(브룩필드사제, 상품명; DV-II+Pro)를 사용하여, 25℃에서의 점도를 측정하였다. 토크가 10% 내지 90%가 되도록 회전수를 설정하고, 측정을 개시하고 나서 2분 경과 후, 점도가 안정되었을 때의 값을 판독하였다.

[0150] [유리 전이 온도(Tg)의 측정]

[0151] 유리 전이 온도는, 5㎜×20㎜의 사이즈의 폴리이미드 필름을, 동적 점탄성 측정 장치(DMA: 유·비·엠사제, 상품명; E4000F)를 사용하여, 30℃로부터 400℃까지 승온 속도 4℃/분, 주파수 1Hz로 측정을 행하고, 탄성률 변화(tanδ)가 최대가 되는 온도를 유리 전이 온도로 하였다. 또한, DMA를 사용하여 측정된 30℃에서의 저장 탄성률이 $1.0\times10^{9}$Pa 이상이고, 300℃에서의 저장 탄성률이 $3.0\times10^{8}$Pa 미만을 나타내는 것을 「열가소성」으로 하고, 30℃에서의 저장 탄성률이 $1.0\times10^{9}$Pa 이상이고, 300℃에서의 저장 탄성률이 $3.0\times10^{8}$Pa 이상을 나타내는 것을 「비열가소성」으로 하였다.

[0152] [열팽창 계수(CTE)의 측정]

[0153] 3mm×20mm의 사이즈의 폴리이미드 필름을, 서모 메커니컬 애널라이저(Bruker사제, 상품명; 4000SA)를 사용하여, 5.0g의 하중을 가하면서 일정한 승온 속도로 30℃로부터 265℃까지 승온시키고, 또한 그 온도에서 10분 유지한 후, 5℃/분의 속도로 냉각하여, 250℃로부터 100℃까지의 평균 열팽창 계수(열팽창 계수)를 구하였다.

[0154] [흡습률의 측정]

[0155] 폴리이미드 필름의 시험편(폭 4cm×길이 25cm)을 2매 준비하고, 80℃에서 1시간 건조하였다. 건조 후 즉시 23℃/50% RH의 항온 항습실에 넣고, 24시간 이상 정치하고, 그 전후의 중량 변화로부터 다음 식에 의해 구하였다.

[0156] 흡습률(중량%)=[(흡습 후 중량-건조 후 중량)/건조 후 중량]×100

[0157] [유전율 및 유전 정접의 측정]

[0158] 유전율 및 유전 정접은, 벡터 네트워크 애널라이저(Agilent사제, 상품명; 벡터 네트워크 애널라이저 E8363C) 및 SPDR 공진기를 사용하여, 주파수 10GHz에 있어서의 수지 시트(경화 후의 수지 시트)의 유전율($\varepsilon_1$) 및 유전 정접($\mathrm{Tan}\,\delta_1$)을 측정하였다. 또한, 측정에 사용한 수지 시트는, 온도; 24 내지 26℃, 습도; 45 내지 55%의 조건하에서, 24시간 방치한 것이다.

[0159] 또한, 수지 적층체의 유전 특성을 나타내는 지표인 $E_1$은, 상기 수식 (a)에 기초하여 산출하였다.

[0160] [구리박의 표면 조도 측정]

[0161] 10점 평균 조도(Rz) 및 산술 평균 높이(Ra)의 측정:

[0162] 촉침식 표면 조도계(가부시키가이샤 고사카 겡큐쇼제, 상품명; 서프코더 ET-3000)를 사용하여, Force; 100μN, Speed; 20㎛, Range; 800㎛의 측정 조건에 의해 구하였다. 또한, 표면 조도의 산출은, JIS-B0601: 1994에 준거한 방법에 의해 산출하였다.

[0163] [필 강도의 측정]

[0164] 금속 피복 적층판을 폭 1.0mm로 가공한 후, 폭; 8cm×길이; 4cm로 절단하고, 측정 샘플을 조제하였다. 텐실론 테스터(도요 세이키 세이사쿠쇼제, 상품명; 스트로그래프 VE-1D)를 사용하여, 측정 샘플의 한쪽 면을 양면 테이프에 의해 알루미늄판에 고정하고, 다른 한쪽 면을 90° 방향으로 50mm/분의 속도로, 10mm 박리했을 때의 중앙 강도를 구하였다. 「구리박 필 강도」는, 캐스트측의 구리박층과 수지 적층체의 계면에서 박리했을 때의 필 강도이고, 「열압착면의 필 강도」는, 열압착시킨 2개의 수지층의 접합면에서 박리했을 때의 필 강도이다.

[0165] 합성예에 사용한 약호는, 이하의 화합물을 나타낸다.

[0166] BTDA: 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복실산 이무수물

[0167] PMDA: 피로멜리트산 이무수물

[0168] BPDA: 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산 이무수물

[0169] DSDA: 3,3',4,4'-디페닐술폰테트라카르복실산 이무수물

[0170] DAPE: 4,4'-디아미노디페닐에테르

[0171] BAPP: 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판

[0172] m-TB: 2,2'-디메틸-4,4'-디아미노비페닐

[0173] TPE-R: 1,3-비스(4-아미노페녹시)벤젠

[0174] DMAc: N,N-디메틸아세트아미드

[0175] (합성예 1)

[0176] 열전대 및 교반기를 구비함과 함께 질소 도입이 가능한 반응 용기에, 312g의 DMAc를 넣었다. 이 반응 용기에 14.67g의 DAPE(0.073몰)을 용기 중에서 교반하면서 용해시켰다. 이어서, 23.13g의 BTDA(0.072몰)를 첨가하였다. 그 후, 3시간 교반을 계속하고, 용액 점도 2,960mPa·s의 폴리아미드산의 수지 용액 a를 조제하였다.

[0177] 이어서, 두께 12㎛의 전해 구리박의 편면(Rz; 2.1㎛)에, 폴리아미드산의 수지 용액 a를 경화 후의 두께가 약 25

㎛가 되도록 균일하게 도포한 후, 120℃에서 가열 건조하고 용매를 제거하였다. 또한, 120℃로부터 360℃까지 단계적인 열처리를 30분 이내로 행하고, 이미드화를 완결하였다. 염화제2철 수용액을 사용하여 구리박을 에칭 제거하고, 폴리이미드 필름 a(열가소성, Tg; 283℃, CTE; 53ppm/K, 흡습률; 1.30중량%)를 조제하였다.

[0178] (합성예 2)

[0179] 열전대 및 교반기를 구비함과 함께 질소 도입이 가능한 반응 용기에, 312g의 DMAc를 넣었다. 이 반응 용기에 구상 필러(실리카, 평균 입경 1.2㎛, 애드마텍스사제, 「SE4050」)를 6.60g 첨가하고, 초음파 분산 장치에서 3시간 분산시켰다. 이 용액에 14.67g의 DAPE(0.073몰)를 용기 중에서 교반하면서 용해시켰다. 이어서, 23.13g의 BTDA(0.072몰)를 첨가하였다. 그 후, 3시간 교반을 계속하고, 용액 점도 3,160mPa·s의 폴리아미드산의 수지 용액 b(실리카 함유량; 10체적%)를 조제하였다.

[0180] (합성예 3)

[0181] 열전대 및 교반기를 구비함과 함께 질소 도입이 가능한 반응 용기에, 308g의 DMAc를 넣었다. 이 반응 용기에 27.14g의 BAPP(0.066몰)를 용기 중에서 교반하면서 용해시켰다. 이어서, 14.86g의 PMDA(0.068몰)를 첨가하였다. 그 후, 3시간 교반을 계속하고, 용액 점도 2,850mPa·s의 폴리아미드산의 수지 용액 c를 조제하였다. 수지 용액 c를 사용하여, 합성예 1과 마찬가지로 하여, 폴리이미드 필름 c(열가소성, Tg; 312℃, CTE; 55ppm/K, 흡습률; 0.54중량%)를 조제하였다.

[0182] (합성예 4)

[0183] 열전대 및 교반기를 구비함과 함께 질소 도입이 가능한 반응 용기에, 308g의 DMAc를 넣었다. 이 반응 용기에 22.57g의 m-TB(0.106몰)를 용기 중에서 교반하면서 용해시켰다. 이어서, 6.20g의 BPDA(0.021몰) 및 18.37g의 PMDA(0.084몰)를 첨가하였다. 그 후, 3시간 교반을 계속하고, 용액 점도 20,000mPa·s의 폴리아미드산의 수지 용액 d를 조제하였다. 수지 용액 d를 사용하여, 합성예 1과 마찬가지로 하여, 폴리이미드 필름 d(비열가소성, Tg; 385℃, CTE; 15ppm/K)를 조제하였다.

[0184] (합성예 5)

[0185] 열전대 및 교반기를 구비함과 함께 질소 도입이 가능한 반응 용기에, 255g의 DMAc를 넣었다. 이 반응 용기에 22.13g의 TPE-R(0.076몰)을 용기 중에서 교반하면서 용해시켰다. 이어서, 16.17g의 DSDA(0.047몰) 및 6.78g의 PMDA(0.031몰)를 첨가하였다. 그 후, 2시간 교반을 계속하고, 용액 점도 2,640mPa·s의 폴리아미드산의 수지 용액 e를 조제하였다. 수지 용액 e를 사용하여, 합성예 1과 마찬가지로 하여, 폴리이미드 필름 e(열가소성, Tg; 277℃, CTE; 61ppm/K, 흡습률; 0.90중량%)를 조제하였다.

[0186] (합성예 6)

[0187] 열전대 및 교반기를 구비함과 함께 질소 도입이 가능한 반응 용기에, 200g의 DMAc를 넣었다. 이 반응 용기에 1.335g의 m-TB(0.0063몰) 및 10.414g의 TPE-R(0.0356몰)을 용기 중에서 교반하면서 용해시켰다. 이어서, 0.932g의 PMDA(0.0043몰) 및 11.319g의 BPDA(0.0385몰)를 첨가하였다. 그 후, 2시간 교반을 계속하고, 용액 점도 1,420mPa·s의 폴리아미드산의 수지 용액 f를 조제하였다. 수지 용액 f를 사용하여, 합성예 1과 마찬가지로 하여, 폴리이미드 필름 f(열가소성, Tg; 220℃, CTE; 52ppm/K, 흡습률; 0.36중량%)를 조제하였다.

[0188] (합성예 7)

[0189] 열전대 및 교반기를 구비함과 함께 질소 도입이 가능한 반응 용기에, 250g의 DMAc를 넣었다. 이 반응 용기에 12.323g의 m-TB(0.0580몰) 및 1.886g의 TPE-R(0.0064몰)을 용기 중에서 교반하면서 용해시켰다. 이어서, 8.314g의 PMDA(0.0381몰) 및 7.477g의 BPDA(0.0254몰)를 첨가하였다. 그 후, 3시간 교반을 계속하고, 용액 점도 31,500mPa·s의 폴리아미드산의 수지 용액 g를 조제하였다. 수지 용액 g를 사용하여, 합성예 1과 마찬가지로 하여, 폴리이미드 필름 g(비열가소성, Tg; 303℃, CTE; 15.6ppm/K, 흡습률; 0.61중량%)를 조제하였다.

[0190] [실시예 1]

[0191] 긴 형상의 전해 구리박(Rz; 0.8㎛, Ra; 0.2㎛)의 표면에, 수지 용액 f를 경화 후의 두께가 약 2 내지 3㎛가 되도록 균일하게 도포한 후, 120℃에서 가열 건조하고, 용매를 제거하였다. 이어서, 그 위에 수지 용액 g를 경화 후의 두께가 약 21㎛가 되도록 균일하게 도포한 후, 120℃에서 가열 건조하고, 용매를 제거하였다. 또한, 그 위에 수지 용액 b를 경화 후의 두께가 약 2 내지 3㎛가 되도록 균일하게 도포한 후, 120℃에서 가열 건조하고 용매를 제거하였다. 또한, 그 위에 수지 용액 f를 경화 후의 두께가 약 2 내지 3㎛가 되도록 균일하게 도포한

후, 120℃에서 가열 건조하고, 용매를 제거하였다. 이어서, 그 위에 수지 용액 g를 경화 후의 두께가 약 21㎛가 되도록 균일하게 도포한 후, 120℃에서 가열 건조하고, 용매를 제거하였다. 또한, 그 위에 수지 용액 f를 경화 후의 두께가 약 2 내지 3㎛가 되도록 균일하게 도포한 후, 120℃에서 가열 건조하고 용매를 제거하였다. 이와 같이 하여, 6층의 폴리아미드산층을 형성한 후, 120℃로부터 360℃까지 단계적인 열처리를 행하여, 이미드화를 완결하고, 수지 적층체의 두께가 50㎛로, 수지 적층체 전체에 대한 비열가소성 폴리이미드층(수지 용액 g에 의해 형성된 폴리이미드층)의 두께의 비율이 82%의 편면 동장 적층판(1B)을 조제하였다.

[0192] 편면 동장 적층판(1B)의 폴리이미드층과 전해 구리박(Rz; 0.8㎛, Ra; 0.2㎛)을, 동시에 한 쌍의 가열 롤간에 4m/분의 속도로 연속적으로 공급하여 열압착(롤 표면 온도; 320℃, 롤간의 선압; 134kN/m)함으로써, 수지 적층체의 두께가 50㎛의 양면 동장 적층판(1)을 조제하였다. 양면 동장 적층판(1)에 있어서의 구리박 필 강도는 1.0kN/m을 초과하고 있었다. 이 양면 동장 적층판(1)의 구리박을 에칭 제거함으로써, 폴리이미드 필름(1)을 조제하였다. 이 폴리이미드 필름(1)의 유전율 $\varepsilon_1$; 3.45, 유전 정접 $\mathrm{Tan}\delta_1$; 0.0039, 이들 유전 특성으로부터 계산되는 $E_1$은 0.0072였다.

[0193] [실시예 2]

[0194] 수지 용액 b 대신에, 수지 용액 a를 사용한 것 이외에, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 수지 적층체의 두께가 50㎛로, 수지 적층체 전체에 대한 비열가소성 폴리이미드층(수지 용액 g에 의해 형성된 폴리이미드층)의 두께의 비율이 82%의 편면 동장 적층판(2B)을 조제하였다.

[0195] 편면 동장 적층판(2B) 및 전해 구리박(Rz; 0.8㎛, Ra; 0.2㎛)을 준비하고, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 폴리이미드층의 두께가 50㎛의 양면 동장 적층판(2)을 조제하였다. 양면 동장 적층판(2)에 있어서의 구리박 필 강도는 1.0kN/m을 초과하고 있었다. 이 양면 동장 적층판(2)의 구리박을 에칭 제거함으로써, 폴리이미드 필름(2)을 조제하였다. 이 폴리이미드 필름(2)의 유전율 $\varepsilon_1$; 3.45, 유전 정접 $\mathrm{Tan}\delta_1$; 0.0038, 이들 유전 특성으로부터 계산되는 $E_1$은 0.0071이었다.

[0196] [실시예 3]

[0197] 수지 용액 b 대신에, 수지 용액 f를 사용한 것 이외에, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 폴리이미드층의 두께가 50㎛로, 수지 적층체 전체에 대한 비열가소성 폴리이미드층(수지 용액 g에 의해 형성된 폴리이미드층)의 두께의 비율이 82%의 편면 동장 적층판(3B)을 조제하였다.

[0198] 편면 동장 적층판(3B) 및 전해 구리박(Rz; 0.8㎛, Ra; 0.2㎛)을 준비하고, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 폴리이미드층의 두께가 50㎛의 양면 동장 적층판(3)을 조제하였다. 양면 동장 적층판(3)에 있어서의 구리박 필 강도는 1.0kN/m을 초과하고 있었다. 이 양면 동장 적층판(3)의 구리박을 에칭 제거함으로써, 폴리이미드 필름(3)을 조제하였다. 이 폴리이미드 필름(3)의 유전율 $\varepsilon_1$; 3.43, 유전 정접 $\mathrm{Tan}\delta_1$; 0.0032, 이들 유전 특성으로부터 계산되는 $E_1$은 0.0059였다.

[0199] [실시예 4]

[0200] 긴 형상의 전해 구리박(Rz; 0.8㎛, Ra; 0.2㎛)의 표면에, 수지 용액 f를 경화 후의 두께가 약 2 내지 3㎛가 되도록 균일하게 도포한 후, 120℃에서 가열 건조하고, 용매를 제거하였다. 이어서, 그 위에 수지 용액 g를 경화 후의 두께가 약 34㎛가 되도록 균일하게 도포한 후, 120℃에서 가열 건조하고, 용매를 제거하였다. 또한, 그 위에 수지 용액 c를 경화 후의 두께가 약 2 내지 3㎛가 되도록 균일하게 도포한 후, 120℃에서 가열 건조하고, 용매를 제거하였다. 또한, 그 위에 수지 용액 c를 경화 후의 두께가 약 2 내지 3㎛가 되도록 균일하게 도포한 후, 120℃에서 가열 건조하고, 용매를 제거하였다. 이어서, 그 위에 수지 용액 g를 경화 후의 두께가 약 34㎛가 되도록 균일하게 도포한 후, 120℃에서 가열 건조하고, 용매를 제거하였다. 또한, 그 위에 수지 용액 f를 경화 후의 두께가 약 2 내지 3㎛가 되도록 균일하게 도포한 후, 120℃에서 가열 건조하여 용매를 제거하였다. 이와 같이 하여, 6층의 폴리아미드산층을 형성한 후, 120℃로부터 360℃까지 단계적인 열처리를 행하여, 이미드화를 완결하고, 수지 적층체의 두께가 76㎛로, 수지 적층체 전체에 대한 비열가소성 폴리이미드층(수지 용액 g에 의해 형성된 폴리이미드층)의 두께의 비율이 87%의 편면 동장 적층판(4B)을 조제하였다.

[0201] 편면 동장 적층판(4B) 및 전해 구리박(Rz; 0.8㎛, Ra; 0.2㎛)을 준비하고, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 수지 적층체의 두께가 76㎛의 양면 동장 적층판(4)을 조제하였다. 양면 동장 적층판(4)에 있어서의 구리박 필 강도는 1.0kN/m을 초과하고 있었다. 이 양면 동장 적층판(4)의 구리박을 에칭 제거함으로써, 폴리이미드 필름(4)을

조제하였다. 이 폴리이미드 필름(4)의 유전율 $\varepsilon_1$; 3.20, 유전 정접 Tan$\delta_1$; 0.0032, 이들 유전 특성으로부터 계산되는 $E_1$은 0.0057이었다.

[0202] [실시예 5]

[0203] 긴 형상의 전해 구리박(Rz; 0.8㎛, Ra; 0.2㎛)의 표면에, 수지 용액 f를 경화 후의 두께가 약 2 내지 3㎛가 되도록 균일하게 도포한 후, 120℃에서 가열 건조하고, 용매를 제거하였다. 이어서, 그 위에 수지 용액 g를 경화 후의 두께가 약 35㎛가 되도록 균일하게 도포한 후, 120℃에서 가열 건조하고, 용매를 제거하였다. 또한, 그 위에 수지 용액 f를 경화 후의 두께가 약 2 내지 3㎛가 되도록 균일하게 도포한 후, 120℃에서 가열 건조하고, 용매를 제거하였다. 이어서, 그 위에 수지 용액 g를 경화 후의 두께가 약 34㎛가 되도록 균일하게 도포한 후, 120℃에서 가열 건조하고, 용매를 제거하였다. 또한, 그 위에 수지 용액 f를 경화 후의 두께가 약 2 내지 3㎛가 되도록 균일하게 도포한 후, 120℃에서 가열 건조하고 용매를 제거하였다. 이와 같이 하여, 5층의 폴리아미드산층을 형성한 후, 120℃로부터 360℃까지 단계적인 열처리를 행하여, 이미드화를 완결하고, 수지 적층체의 두께가 76㎛로, 수지 적층체 전체에 대한 비열가소성 폴리이미드층(수지 용액 g에 의해 형성된 폴리이미드층)의 두께의 비율이 90%의 편면 동장 적층판(5B)을 조제하였다.

[0204] 편면 동장 적층판(5B) 및 전해 구리박(Rz; 0.8㎛, Ra; 0.2㎛)을 준비하고, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 수지 적층체의 두께가 76㎛의 양면 동장 적층판(5)을 조제하였다. 양면 동장 적층판(5)에 있어서의 구리박 필 강도는 1.0kN/m을 초과하고 있었다. 이 양면 동장 적층판(5)의 구리박을 에칭 제거함으로써, 폴리이미드 필름(5)을 조제하였다. 이 폴리이미드 필름(5)의 유전율 $\varepsilon_1$; 3.41, 유전 정접 Tan$\delta_1$; 0.0033, 이들 유전 특성으로부터 계산되는 $E_1$은 0.0061이었다.

[0205] [실시예 6]

[0206] 긴 형상의 전해 구리박(Rz; 0.8㎛, Ra; 0.2㎛)의 표면에, 수지 용액 f를 경화 후의 두께가 약 2 내지 3㎛가 되도록 균일하게 도포한 후, 120℃에서 가열 건조하고, 용매를 제거하였다. 이어서, 그 위에 수지 용액 g를 경화 후의 두께가 약 21㎛가 되도록 균일하게 도포한 후, 120℃에서 가열 건조하고, 용매를 제거하였다. 또한, 그 위에 수지 용액 b를 경화 후의 두께가 약 2 내지 3㎛가 되도록 균일하게 도포한 후, 120℃에서 가열 건조하고, 용매를 제거하였다. 또한, 그 위에 수지 용액 g를 경화 후의 두께가 약 23㎛가 되도록 균일하게 도포한 후, 120℃에서 가열 건조하고, 용매를 제거하였다. 또한, 그 위에 수지 용액 f를 경화 후의 두께가 약 2 내지 3㎛가 되도록 균일하게 도포한 후, 120℃에서 가열 건조하고 용매를 제거하였다. 이와 같이 하여, 5층의 폴리아미드산층을 형성한 후, 120℃로부터 360℃까지 단계적인 열처리를 행하여, 이미드화를 완결하고, 수지 적층체의 두께가 50㎛로, 수지 적층체 전체에 대한 비열가소성 폴리이미드층(수지 용액 g에 의해 형성된 폴리이미드층)의 두께의 비율이 86%의 편면 동장 적층판(6B)을 조제하였다.

[0207] 편면 동장 적층판(6B) 및 전해 구리박(Rz; 0.8㎛, Ra; 0.2㎛)을 준비하고, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 수지 적층체의 두께가 50㎛의 양면 동장 적층판(6)을 조제하였다. 양면 동장 적층판(6)에 있어서의 구리박 필 강도는 1.0kN/m을 초과하고 있었다. 이 양면 동장 적층판(6)의 구리박을 에칭 제거함으로써, 폴리이미드 필름(6)을 조제하였다. 이 폴리이미드 필름(6)의 유전율 $\varepsilon_1$; 3.45, 유전 정접 Tan$\delta_1$; 0.0039, 이들 유전 특성으로부터 계산되는 $E_1$은 0.0072였다.

[0208] [실시예 7]

[0209] 수지 용액 b 대신에, 수지 용액 e를 사용한 것 이외에, 실시예 6과 마찬가지로 하여, 수지 적층체의 두께가 50㎛로, 수지 적층체 전체에 대한 비열가소성 폴리이미드층(수지 용액 g에 의해 형성된 폴리이미드층)의 두께의 비율이 86%의 편면 동장 적층판(7B)을 조제하였다.

[0210] 편면 동장 적층판(7B) 및 전해 구리박(Rz; 0.8㎛, Ra; 0.2㎛)을 준비하고, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 수지 적층체의 두께가 50㎛의 양면 동장 적층판(7)을 조제하였다. 양면 동장 적층판(7)에 있어서의 구리박 필 강도는 1.0kN/m을 초과하고 있었다. 이 양면 동장 적층판(7)의 구리박을 에칭 제거함으로써, 폴리이미드 필름(7)을 조제하였다. 이 폴리이미드 필름(7)의 유전율 $\varepsilon_1$; 3.42, 유전 정접 Tan$\delta_1$; 0.0041, 이들 유전 특성으로부터 계산되는 $E_1$은 0.0076이었다.

[0211] [실시예 8]

[0212] 긴 형상의 전해 구리박(Rz; 0.8㎛, Ra; 0.2㎛)의 표면에, 수지 용액 g를 경화 후의 두께가 약 35㎛가 되도록 균일하게 도포한 후, 120℃에서 가열 건조하고, 용매를 제거하였다. 또한, 그 위에 수지 용액 b를 경화 후의 두께가 약 2 내지 3㎛가 되도록 균일하게 도포한 후, 120℃에서 가열 건조하고 용매를 제거하였다. 또한, 그 위에 수지 용액 g를 경화 후의 두께가 약 35㎛가 되도록 균일하게 도포한 후, 120℃에서 가열 건조하고, 용매를 제거하였다. 또한, 그 위에 수지 용액 f를 경화 후의 두께가 약 2 내지 3㎛가 되도록 균일하게 도포한 후, 120℃에서 가열 건조하고 용매를 제거하였다. 이와 같이 하여, 4층의 폴리아미드산층을 형성한 후, 120℃로부터 360℃까지 단계적인 열처리를 행하여, 이미드화를 완결하고, 수지 적층체의 두께가 76㎛로, 수지 적층체 전체에 대한 비열가소성 폴리이미드층(수지 용액 g에 의해 형성된 폴리이미드층)의 두께의 비율이 93%의 편면 동장 적층판(8B)을 조제하였다.

[0213] 편면 동장 적층판(8B) 및 전해 구리박(Rz; 0.8㎛, Ra; 0.2㎛)을 준비하고, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 수지 적층체의 두께가 76㎛의 양면 동장 적층판(8)을 조제하였다. 양면 동장 적층판(8)에 있어서의 구리박 필 강도는 1.0kN/m을 초과하고 있었다. 이 양면 동장 적층판(8)의 구리박을 에칭 제거함으로써, 폴리이미드 필름(8)을 조제하였다. 이 폴리이미드 필름(8)의 유전율 $\varepsilon_1$; 3.34, 유전 정접 $\mathrm{Tan}\delta_1$; 0.0037, 이들 유전 특성으로부터 계산되는 $E_1$은 0.0068이었다.

[0214] [실시예 9]

[0215] 긴 형상의 전해 구리박(Rz; 0.8㎛, Ra; 0.2㎛)의 표면에, 수지 용액 f를 경화 후의 두께가 약 2 내지 3㎛가 되도록 균일하게 도포한 후, 120℃에서 가열 건조하고, 용매를 제거하였다. 이어서, 그 위에 수지 용액 g를 경화 후의 두께가 약 21㎛가 되도록 균일하게 도포한 후, 120℃에서 가열 건조하고, 용매를 제거하였다. 또한, 그 위에 수지 용액 b를 경화 후의 두께가 약 2 내지 3㎛가 되도록 균일하게 도포한 후, 120℃에서 가열 건조하고 용매를 제거하였다. 또한, 그 위에 수지 용액 g를 경화 후의 두께가 약 23㎛가 되도록 균일하게 도포한 후, 120℃에서 가열 건조하고, 용매를 제거하였다. 또한, 그 위에 수지 용액 b를 경화 후의 두께가 약 2 내지 3㎛가 되도록 균일하게 도포한 후, 120℃에서 가열 건조하고 용매를 제거하였다. 이와 같이 하여, 5층의 폴리아미드산층을 형성한 후, 120℃로부터 360℃까지 단계적인 열처리를 행하여, 이미드화를 완결하고, 수지 적층체의 두께가 50㎛로, 수지 적층체 전체에 대한 비열가소성 폴리이미드층(수지 용액 g에 의해 형성된 폴리이미드층)의 두께의 비율이 86%의 편면 동장 적층판(9B)을 조제하였다.

[0216] 편면 동장 적층판(9B)에 있어서의 구리박 필 강도는 1.0kN/m을 초과하고 있었다. 이 편면 동장 적층판(9B)의 구리박을 에칭 제거함으로써, 폴리이미드 필름(9)을 조제하였다. 이 폴리이미드 필름(9)의 유전율 $\varepsilon_1$; 3.44, 유전 정접 $\mathrm{Tan}\delta_1$; 0.0043, 이들 유전 특성으로부터 계산되는 $E_1$은 0.0080이었다.

[0217] [실시예 10]

[0218] 실시예 4와 마찬가지로 하여, 편면 동장 적층판(4B)을 2개 준비하고, 폴리이미드층면끼리 접합하고, 동시에 한 쌍의 가열 롤간에 1m/분의 속도로 연속적으로 공급하여 열압착(롤 표면 온도; 390℃, 롤간의 선압; 134kN/m)함으로써, 수지 적층체의 두께가 152㎛의 양면 동장 적층판(10)을 조제하였다. 양면 동장 적층판(10)에 있어서의 열압착면의 필 강도는 1.0kN/m을 초과하고 있었다. 이 양면 동장 적층판(10)의 구리박을 에칭 제거함으로써, 폴리이미드 필름(10)을 조제하였다. 이 폴리이미드 필름(10)의 유전율 $\varepsilon_1$; 3.20, 유전 정접 $\mathrm{Tan}\delta_1$; 0.0032, 이들 유전 특성으로부터 계산되는 $E_1$은 0.0057이었다.

[0219] [비교예 1]

[0220] 긴 형상의 전해 구리박(Rz; 0.8㎛, Ra; 0.2㎛)의 표면에, 수지 용액 c를 경화 후의 두께가 약 2 내지 3㎛가 되도록 균일하게 도포한 후, 120℃에서 가열 건조하고, 용매를 제거하였다. 이어서, 그 위에 수지 용액 d를 경화 후의 두께가 약 21㎛가 되도록 균일하게 도포한 후, 120℃에서 가열 건조하고, 용매를 제거하였다. 또한, 그 위에 수지 용액 e를 경화 후의 두께가 약 2 내지 3㎛가 되도록 균일하게 도포한 후, 120℃에서 가열 건조하고 용매를 제거하였다. 또한, 그 위에 수지 용액 e를 경화 후의 두께가 약 2 내지 3㎛가 되도록 균일하게 도포한 후, 120℃에서 가열 건조하고, 용매를 제거하였다. 이어서, 그 위에 수지 용액 d를 경화 후의 두께가 약 21㎛가 되도록 균일하게 도포한 후, 120℃에서 가열 건조하고, 용매를 제거하였다. 또한, 그 위에 수지 용액 c를 경화 후의 두께가 약 2 내지 3㎛가 되도록 균일하게 도포한 후, 120℃에서 가열 건조하고 용매를 제거하였다. 이와 같이 하여, 6층의 폴리아미드산층을 형성한 후, 120℃로부터 360℃까지 단계적인 열처리를 행하여, 이미드화를 완결하고, 수지 적층체의 두께가 50㎛로, 수지 적층체 전체에 대한 비열가소성 폴리이미드층(수지 용액 d

에 의해 형성된 폴리이미드층)의 두께의 비율이 82%의 편면 동장 적층판(1'B)을 조제하였다.

[0221] 편면 동장 적층판(1'B)의 폴리이미드층과 전해 구리박(Rz; 0.8㎛, Ra; 0.2㎛)을, 동시에 한 쌍의 가열 롤간에 4m/분의 속도로 연속적으로 공급하여 열압착(롤 표면 온도; 390℃, 롤간의 선압; 134kN/m)함으로써, 수지 적층체의 두께가 50㎛의 양면 동장 적층판(1')을 조제하였다. 이 양면 동장 적층판(1')의 구리박을 에칭 제거함으로써, 폴리이미드 필름(1')을 조제하였다. 이 폴리이미드 필름(1')의 유전율 $\varepsilon_1$; 3.08, 유전 정접 $\mathrm{Tan}\,\delta_1$; 0.0071, 이들 유전 특성으로부터 계산되는 $E_1$은 0.0125였다.

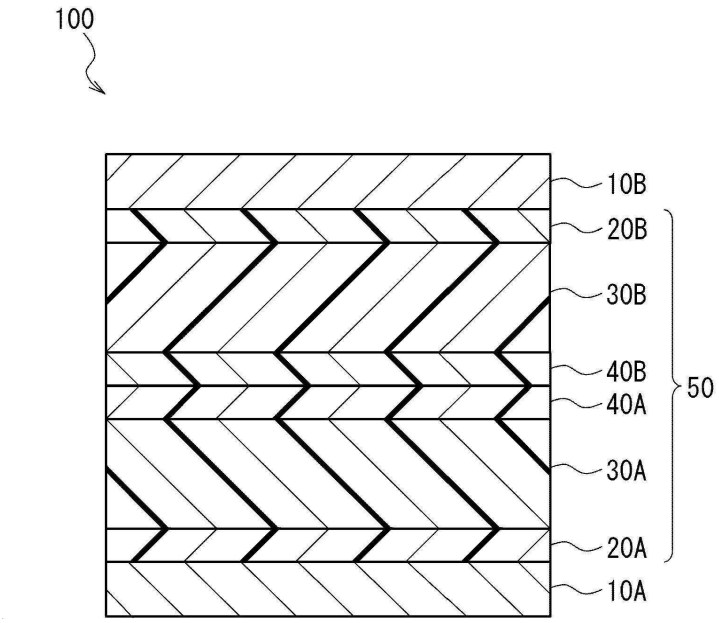
[0222] 이상, 본 발명의 실시 형태를 예시의 목적으로 상세하게 설명했지만, 본 발명은 상기 실시 형태에 제약되는 일은 없다.

## 부호의 설명

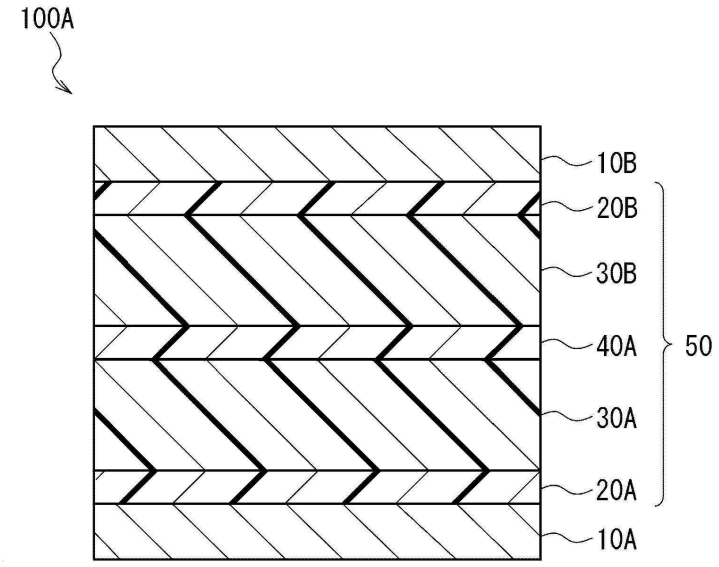
[0223] 10A, 10B: 구리박층, 20A, 20B: 열가소성 폴리이미드층, 30A, 30B: 비열가소성 폴리이미드층, 40A, 40B: 열가소성 폴리이미드층, 50: 수지 적층체, 60: 접합면, 70A, 70B: 편면 CCL, 100, 100A: 양면 CCL

## 도면

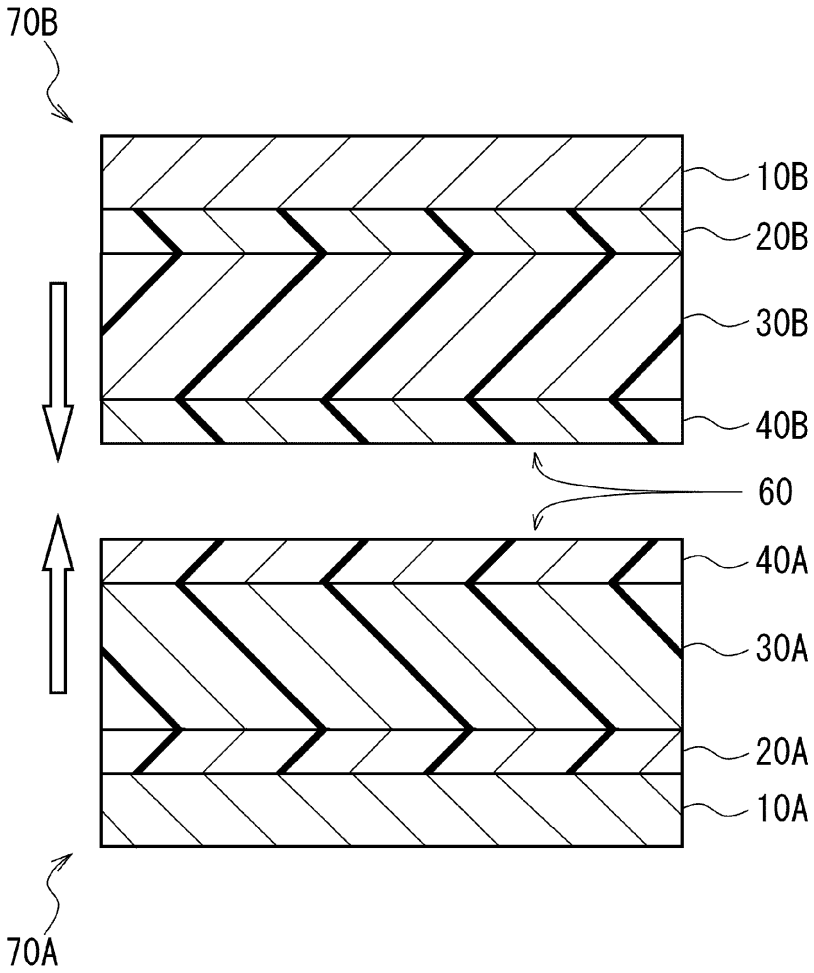
### 도면1



도면2


100A
10B
20B
30B
40A
50
30A
20A
10A

도면3


70B
10B
20B
30B
40B
60
40A
30A
20A
10A
70A