(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl. [7]
C09J 7/02
H01L 23/39

(45) 공고일자 2002년12월06일
(11) 등록번호 10-0337410
(24) 등록일자 2002년05월08일

(21) 출원번호 10-1997-0060160
(22) 출원일자 1997년11월14일

(65) 공개번호 특1998-0042451
(43) 공개일자 1998년08월17일

(30) 우선권주장 96-302599 1996년11월14일 일본(JP)

(73) 특허권자 가부시키가이샤 도모에가와 세이시쇼
일본국 도쿄도 츄오구 교바시 1쵸메 5반 15고

(72) 발명자 오까오사무
일본 시즈오까껭 시즈오까시 모찌무네또모에쵸 3방 1고 가부시끼가이샤 도모에가와세이시쇼 덴시사이료오지교오부 나이

(74) 대리인 조영원
특허법인코리아나

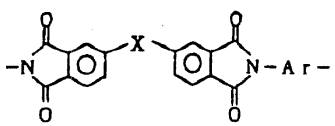
심사관 : 주영식

(54) 전자부품용접착테이프

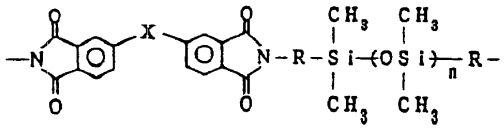
요약

본 발명은 비교적 저온에서 접착시킬 수 있음과 동시에, 충분한 내열성 및 신뢰성 등을 갖는 전자부품용 접착테이프를 제공한다. 본 발명의 전자부품용 접착테이프는, 하기 화학식 (1)로 표시되는 구조단위 100 ~ 40몰% 및 하기 화확식 (2) 로 표시되는 구조단위 0 ~ 60 몰% 로 이루어지는 하나 이상의 폴리이미드를 함유하고, 또, 다른 유리전이온도를 갖는 두 종류의 접착층을 적층하여구성된다.

[화학식 1]



[화학식 2]



(식 중, X는 $-SO_2-$ 및 / 또는 $-C(=O)-OCH_2CH_2O-C(=O)-$ 을 나타내고, Ar 은 방향환을 갖는 특정한 구조에서 선택된 2 가의 기, R 은 탄소수 1 ~ 10 의 알킬렌기 또는 메틸렌기가 Si 에 결합된 $-CH_2OC_6H_4-$ 을 나타낸다. n 은 1 ~ 20의 정수를 의미한다.)

대표도

도 1

명세서

도면의 간단한 설명

도 1 은 본 발명 또는 종래의 접착테이프를 사용한 수지 봉지형 반도체장치의 일례의 단면도이다.

도 2 는 본 발명 또는 종래의 접착테이프를 사용한 수지 봉지형 반도체장치의 다른 일례의 단면도이다.

도 3 은 본 발명 또는 종래의 접착테이프를 사용한 수지 봉지형 반도체장치의 또 다른 일례의 단면도이다.

* 도면의 주요부분에 대한 부호의 설명*

1 : 반도체 칩 2 : 플레인 (금속방열판)

3 : 리드핀 4 : 본딩 와이어

5 : 수지 6 : 접착층

7 : 다이 패드 8 : 전극

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 반도체장치를 구성하는 리드프레임 주변의 부재 간, 예컨대 리드핀, 반도체 칩 탑재용 기반, 방열판, 반도체 칩 자체의 접착 등에 사용하기 위한 전자부품용 접착테이프에 관한 것이다.

종래는, 수지 봉지형 반도체장치 내에서 사용되는 접착테이프 등에는 리드프레임 고정용 접착테이프, TAB 테이프 등이 있고, 예컨대 리드프레임 고정용접착테이프의 경우에는 리드프레임의 리드핀을 고정시켜, 리드프레임 자체 및 반도체 어셈블리 공정 전체의 생산수율 및 생산성 향상을 목적으로 하여 사용되었으며, 일반적으로 리드프레임 메이커에서 리드프레임 상에 테이핑되고, 반도체 메이저에 지입되고, IC 탑재후, 수지 봉지된다. 그 메문에 리드프레임 고정용 접착테이프에는, 반도체 레벨에서의 일반적인 신뢰성 및 테이핑시의 작업성은 물론이고, 테이핑 직후의 충분한 실온 접착력, 반도체 장치 조립 공정에서의 가열에 견딜수 있는 충분한 내열성 등이 요구된다.

종래는 이와 같은 용도에 사용되는 접착테이프로서는, 예컨대 폴리이미드필름 등이 지지체 필름 상에 폴리아크릴로니트릴, 폴리아크릴산에스테르 혹은 아크릴로니트릴-부타디엔 공중합체 등의 합성고무계 수지 등의 단독, 또는 다른 수지로 변성시킨 것, 혹은 다른 수지 또는 다른 경화 성분과 혼합한 것으로 이루어지는 접착제를 도포하여 B 스테이지 상태로 한 것이 사용되고 있다.

근래, 도 1 ~ 도 3 에 표시한 바와 같은 구조의 수지 봉지형 반도체장치(반도체 패키지) 가 개발 제조되고 있다. 도 1 에 있어서, 리드핀 (3)과 플레인 (2) 이 접착층 (6) 에 의해 접속되고, 반도체 칩 (1) 이 플레인 (2) 상에 탑재되고 있으며 , 반도체 칩 (1) 과 리드핀 (3) 사이의 본딩 와이어 (4) 와 함께, 수지 (5) 에 의해 봉지된 구조를 갖고 있다. 도 2 에 있어서는, 리드프레임의 리드핀 (3) 이 반도체 칩(1) 과 접착층 (6) 에 의해 고정되어 있고, 본딩 와이어 (4) 와 함께 수지 (5) 에 의해 봉지된 구조를 갖고 있다. 또한, 도 3 에 있어서는, 다이패드 (7) 상에 반도체 칩 (1) 이 탑재되고, 또 전극 (8) 이 접착층 (6) 에 의해 고정되어 있고, 그리고 반도체 칩 (1) 과 전극 (8) 사이 및 전극 (8) 과 리드핀 (3) 사이는, 각각 본딩 와이어 (4) 에 의해 연결되고, 그것들이 수지 (5) 에 의해 봉지된 구조를 갖고 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

상기 도 1 ~ 도 3 에 표시되는 구조의 수지 봉지형 반도체장치에서의 접착층에 있어서, 종래의 열경화형 접착제를 도포한 접착테이프를 사용한 경우에는, 내열성이 충분치 않으므로, 발생가스가 리드를 오염시켜 접착력의 저하를 초래하거나, 패키지 균열의 발생원인이 되는 등의 문제가 있다. 그 때문에 충분한 내열성, 신뢰성 등을 갖는 전자부품용 접착제 및 그것을 사용한 전자부품용 접착테이프가 요구되고 있다.

본 발명자들은, 앞에서 하기 화학식(1a) 내지 화학식(2b)로 표시되는 구조단위로 이루어지는 폴리이미드를 함유하는 접착제를 사용한 접착테이프의 발명(일본국 공개특허공보 평8-325533 호, 일본국 공개특허공보 평9-67559 호) 을 실시함으로써 상기 문제를 해소시킬 수 있었다.

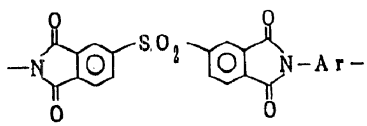
그러나, 이들 집착테이프는, 접착층을 내열성 필름 상에 설치한 접착테이프의 경우에는, 내열성 필름과 접착제층의 계면 박리가 잘 일어나는 문제가 있다. 특히 습열시, 계면 박리는 패키지의 신뢰성을 현저하게 저하시키므로 큰 문제가 되고 있다. 또한, 접착제 단층의 테이프에서는 가열 압착시, 예컨대 리드프레임이 접착층 중으로 매몰 관통되고, 절연성 확보가 곤란해지는 문제가 있다. 또, 도 2 에 나타내는 구조의 것은, 반도체칩의 압착온도를 가능한 한 낮게 하고 싶다는 요구가 있고, 이 때에는 리드프레임측의 접착층은 연화되지 않는 것이 불가피하다.

본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하는 것을 목적으로 이루어진 것이다.즉, 본 발명의 목적은, 비교적 저온에서 접착가능하고, 절연성의 확보를 할수 있음과 동시에, 충분한 신뢰성을 갖는 전자부품용 접착테이프를 제공하는 데에 있다.

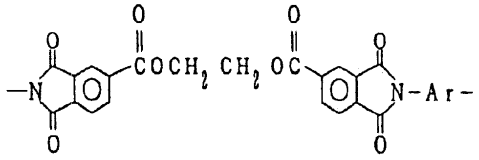
발명의 구성 및 작용

본 발명의 전자부품용 접착테이프는, 하기 화학식 (1a) 로 표시되는 구조단위 및 하기 화학식 (1b) 로 표시되는 구조단위의 1 종 이상의 100 ~ 40 몰% 와, 하기 화학식 (2a)로 표시되는 구조단위 및 하기 화학식 (2b)로 표시되는 구조단위의 1 종 이상의 0 ~ 60 몰% 로 이루어지는 적어도 하나 이상의 폴리이미드를 함유하고, 또, 다른 유리전이온도를 갖는 2종류의 접착층을 적층하여 이루어지는 것을 특징으로 한다,

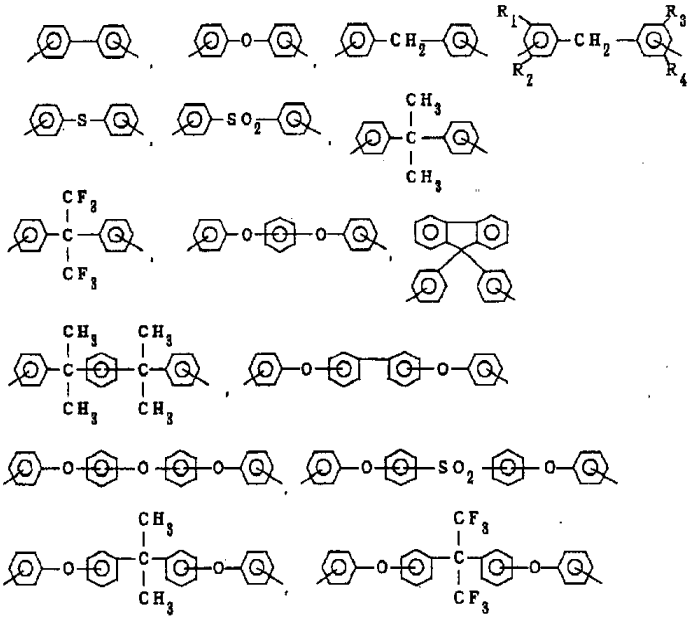
[화학식 1a]



[화학식 1b]

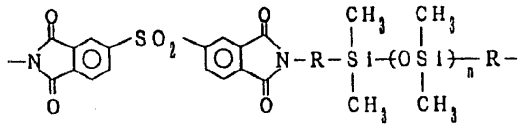


[식 중, Ar 은 방향환을 갖는 하기 구조에서 선택된 2 가의 기를 나타낸다.

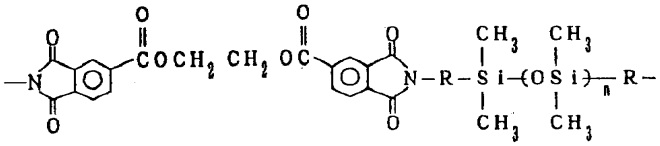


(식 중, R^1, R^2, R^3 및 R^4 는 동일해도 상이해도 되고, 각각 수소원자, 탄소수 1 ~ 4 의 알킬기 또는 탄소수 1 ~ 4 의 알콕시기를 나타내지만, R^1 ~ R^4 의 모두가 동시에 수소원자인 것은 없다.)]

[화학식 2a]



[화학식 2b]



(식 중, R은 탄소수 1 ~ 10의 알킬렌기 또는 메틸렌기가 Si 에 결합된 $-CH_2OC_6H_4-$ 을 나타낸다. n 은 1 ~ 20 의 정수를 의미한다.)

본 발명의 전자부품용 접착테이프에 있어서, 적층하는 다른 유리전이온도를나타내는 두 종류의 접착층이란, 고유리전이온도를 나타내는 접착층 및 저유리전이온도를 나타내는 접착층으로 이루어지는 것으로, 그 두 종류의 접착층은, 유리전이온도에 있어 40 ℃ 이상의 차이를 갖는 것이 바람직하다.

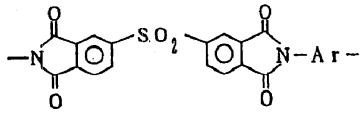
본 발명에서는, 전자부품용 접착테이프의 적어도 일방의 접착층은, 입경 1㎛ 이하의 필러를 0.1 ~ 50 중량부 함유하는 것이 바람직하고, 또한 접착층의 적어도 일방면에 박리성 필름을 설치할 수도 있다.

이하, 본 발명의 실시형태에 관해 상세하게 설명한다.

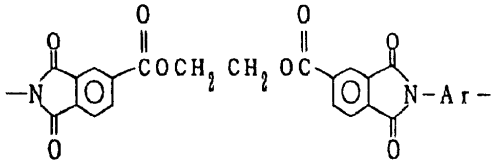
본 발명의 전자부품용 접착테이프는, 하나 이상의 폴리이미드를 함유한 두종류의 접착층을 갖는 것이지만, 먼저 그들 접착층에 사용되는 폴리이미드에 대해 설명한다.

본 발명에 사용되는 폴리이미드는. 하기 화학식 (1a) 로 표시되는 구조단위및 하기 화학식 (1b) 로 표시되는 구조단위의 1 종 이상을 100 ~ 40 몰% 함유하는 것이다. 이 경우 화학식 (1a) 로 표시되는 구조단위 및 하기 화학식(1b) 로 표시되는 1 종 이상이란, 화학식 (1a) 로 표시되는 구조단위 단독으로 이루어지는 것, 화학식 (1b)로 표시되는 구조단위 단독으로 이루어지는 것 및 그양자의 구조단위로 이루어지는 것 중 어느 하나를 함유하는 것이다.

[화학식 1a]



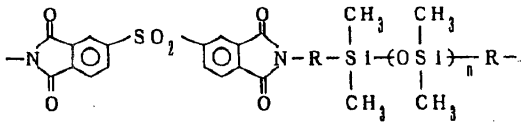
[화학식 1b]



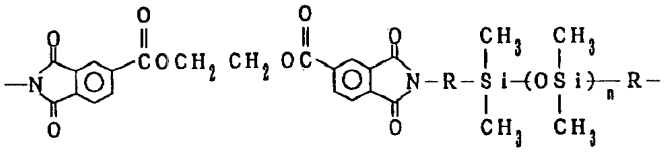
(식 중, Ar 은 상기한 바와 같은 의미를 갖는다.)

또한, 본 발명에 사용되는 폴리이미드는, 화학식 (2a)로 표시되는 구조단위 및 화학식 (2b)로 표시되는 구조단위의 1 종 이상을 0 ~ 60몰% 함유하는 것이다. 이 경우 화학식 (2a) 로 표시되는 구조단위 및 화학식 (2b)로 표시되는 구조단위의 1 종 이상이란, 하기 화학식 (2a) 로 표시되는 구조단위 단독으로 이루어지는 것, 하기 화학식 (2b) 로 표시되는 구조단위 단독으로 이루어지는 것 및 양자의 구조단위로 이루어지는 것 중 어느 하나를 함유하는 것이다

[화학식 2a]



[화학식 2b]



(식 중, R 및 n 은 싱기한 바와 같은 의미를 갖는다.)

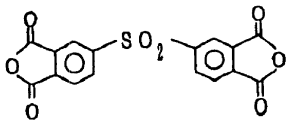
본 발명에서 사용되는 상기 폴리이미드는, 화학식 (1a) 및 화학식 (1b)로 표시되는 구조단위 (이하, 이것을 [(1a) + (1b)] 라고 기재한다.) 가 많을수록 유리전이온도가 높아지고, 한편 화학식 (2a) 및 화학식 (2b)로 표시되는 구조단위 (이하, 이것을 [(2a) + (2b)] 라고 기재한다.) 가 많을수록 유리전이 온도가 낮아진다. 또한, 화학식 (1b) 및 화학식 (2b)로 표시되는 구조단위가 많아질수록 유리전이온도가 낮아진다. 이 때문에 상기 폴리이미드는, 화학식 (1a) 내지 화학식 (2b) 의 함유비율을 여러 번 변경하여 유리전이온도를 제어함으로써 접착층의 압착 가능온도를 제어하는 것이 가능하다.

따라서, 본 발명의 바람직한 폴리이미드는, 상기 화학식 (1a) 및 화학식(1b) 로 표시되는 구조단위의 1 종 이상 100 ~ 40 몰% 와, 상기 화학식 (2a) 및 화학식 (2b) 로 표시되는 구조단위의 1 종 이상 0 ~ 60 몰% 로 이루어져 수평균 분자량 4,000 ~ 400,000 를 갖는 것이다.

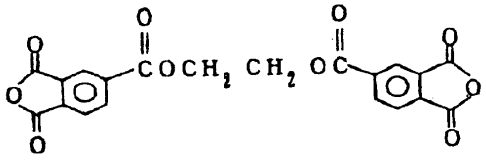
본 발명에 사용되는 폴리이미드는, 일반적인 폴리이미드의 제조방법을 사용함으로써 얻을 수 있다. 즉, 각 반복구조 단위에 대응하는 테트라카르복실산 무수물과, 각 반복 구조단위에 대응하는 디아민 또는 디이소시아네이트로 제조할수 있다.

구체적으로는 상기 폴리이미드는, 하기 화학식 (3a) 로 표시되는 테트라카르복실산 이무수물 및 / 또는 하기 화학식 (3b) 로 표시되는 화합물과, 하기 화학식 (4) 로 표시되는 화합물 및 / 또는 하기 화학식 (5) 로 표시되는 실록산계 화합물을 반응시킴으로써 제조할 수 있다.

[화학식 3a]



[화학식 3b]

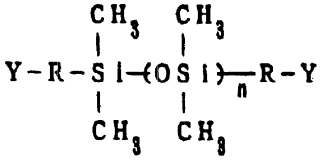


[화학식 4]

$$Y\text{-}Ar\text{-}Y$$

(식 중, Ar은 방향환을 갖는 상기 구조에서 선택된 2 가의 기, Y 는 아미노기 또는 이소시아네이트기를 나타낸다.)

[화학식 5]



(식 중, R 은 탄소수 1 ~ 10 의 알킬렌기 또는 메틸렌기가 Si 에 결합된 $-CH_2OC_6H_4-$ 을 나타낸다. n 은 1 ~ 20 의 정수를 의미한다. Y 는 아미노기 또는 이소시아네이트기를 나타낸다.)

본 발명에서 폴리이미드의 제조원료로서 사용되고, 수득된 폴리이미드의 기본적인 반복 구조단위를 구성하는 상기 화학식 (3a) 및 화학식 (3b) 로 표시되는 테트라카르복실산 이무수물은, 각각 3,3',4,4'-디페닐술폰테트라카르복실산이무수물 및 에틸렌글리콜 비스트리멜리테이트 이무수물이다.

또한, 상기 화학식 (4)로 표시되는 화합물은, Ar 로서는 상기 방향환을 갖는 구조에서 선택된 2 가의 기로 표시되는 것이지만, 관능기 (Y) 가 아미노기인 디아민류로서는, 구체적으로는 다음 것을 들 수 있다.

3,3'-디아미노비페닐, 3,4'-디아미노비페닐, 4,4'-디아미노비페닐, 3,3'디아미노디페닐메탄, 3,4'-디아미노디페닐메

탄, 4,4'-디아미노디페닐메탄, 2,2-(3,3'-디아미노디페닐)프로판, 2,2-(3,4'-디아미노디페닐)프로판, 2,2-(4,4'-디아미노디페닐)프로판, 2,2-(3.3'-디아미노디페닐)헥사플루오로프로판, 2,2-(3,4'-디아미노디페닐)헥사플루오로프로판, 2,2-(4,4'-디아미노디페닐)헥사플루오로프로판, 3,3'-옥시디아닐린, 3,4'-옥시디아닐린, 4,4'-옥시디아닐린, 3,3'-디아미노디페닐술피드, 3,4'-디아미노디페닐술피드, 4,4'-디아미노디페닐술피드, 3,3'-디아미노디페닐술폰, 3,4'-디아미노디페닐술폰, 4,4'-디아미노디페닐술폰, 1,3-비스[1-(3-아미노페닐)-1-메틸에틸]벤젠, 1,3-비스[1-(4-아미노페닐)-1-메틸에틸]벤젠, 1,4-비스[1-(3-아미노페닐)-1-메틸에틸]벤젠, 1,4-비스[1-(4-아미노페닐)-1-메틸에틸]벤젠, 1,3-비스(3-아미노페녹시)벤젠, 1,3-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 1,4-비스(3-아미노페녹시)벤젠, 1,4-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 3,3'-비스(3-아미노페녹시)디페닐에테르, 3,3'-비스(4-아미노페녹시)디페닐에테르, 3,4'-비스(3-아미노페녹시)디페닐에테르, 3,4'-비스(4-아미노페녹시)디페닐에테르, 4,4'-비스(3-아미노페녹시)디페닐에테르, 4,4'-비스(4-아미노페녹시)디페닐에테르, 3,3'-비스(3-아미노페녹시)비페닐, 3,3'-비스(4-아미노페녹시)비페닐, 3,4'-비스(3-아미노페녹시)비페닐, 3,4'-비스(4-아미노페녹시)비페닐, 4,4'-비스(3-이미노페녹시)비페닐, 4.4'-비스(4-아미노페녹시)비페닐, 비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]술폰, 비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]술폰, 2,2-비스[3-(3-아미노페녹시)페닐]프로판, 2,2-비스[3-(4-아미노페녹시)페닐]프로판, 2,2-비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]프로판, 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판, 2,2-비스[3-(3-아미노페녹시)페닐]헥사플루오로프로판, 2,2-비스[3-(4-아미노페녹시)페닐]헥사플루오로프로판, 2,2-비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]헥사플루오로프로판, 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]헥사플루오로프로판, 9,9-비스(3-아미노페닐)플루오렌, 9,9-비스(4-아미노페닐)플루오렌, 3,3'-디아미노-2,2',4,4'-테트라메틸디페닐메탄, 3,3'-디아미노-2,2',4,4'-테트라에틸디페닐메탄, 3,3'-디아미노-2,2',4,4'-테트라프로필디페닐메탄, 3,3'-디아미노-2,2',4,4'-테트라이소프로필디페닐메탄, 3,3'-디아미노-2,2',4,4'-테트라부틸디페닐메탄, 3,4'-디아미노-2,3',4,5'-테트라메틸디페닐메탄, 3,4'-디아미노-2,3',4,5'-테트라에틸디페닐메탄, 3,4'-디아미-2,3',4,5'-테트라프로필디페닐메탄, 3,4'-디아미노-2,3',4,5'-테트라이소프로필디페닐메탄, 3.4'-디아미노-2,3',4,5'-테트라부틸디페닐메탄, 4,4'-디아미노-3,3',5,5'-테트라메틸디페닐메탄, 4,4'-디아미노-3,3',5,5'-테트라에틸디페닐메탄, 4,4'-디아미노-3,3',5,5'-테트라프로필디페닐메 틴, 4,4'-디아미노-3,3',5,5'-테트라이소프필디페닐메탄, 4,4'-디아미노-3,3',5,5'-테트라부틸디페닐메탄, 4,4'-디아미노-3,3'-디에틸-5,5'-디메틸디페닐메탄, 4,4'-디아미노-3,3'-디메틸디페닐메탄, 4,4'-디아미노-3,3'-디에틸디페닐메탄, 4,4'-디아미노-3,3',5,5'-테트라메톡시디페닐메탄, 4,4'-디아미노-3,3',5,5'-테트라에톡시디페닐메탄 4,4'-디아미노-3,3',5,5'-테트라프로폭시디페닐메탄, 4,4'-디아미노-3,3',5,5'-테트라이소프로폭시디페닐메탄, 4,4'-디아미-3,3',5,5'-테트라부톡시디페닐메탄, 4,4'-디아미노-3,3'-디메톡시디페닐메탄, 4,4'-디아미노-3,3'-디에톡시디페닐메탄 등이다.

또한, 화학식 (4)로 표시되는 화합물에 있어서, 관능기 (Y)가 이소시아네이트기인 디이소시아네이트류로서는, 상기에 예시한 디아민류에 있어서, 「아미노」 를 「이소시아네이트」 로 치환한 것을 들 수 있다.

폴리이미드의 제조원료로서 사용되는 화학식 (5) 로 표시되는 실록산계 화합 물에 있어서, 관능기 (Y) 가 아미노기인 디아민류로서는 비스(3-아미노프로필)테트라메틸디실록산, 비스(10-아미노데카메틸렌)테트라메틸디실록산, 아미노프로필말단의 디메틸실록산의 4 량체 및 8 량체, 비스(3-아미노페녹시메틸)테트라메틸디실록산 등을 들 수 있고, 이것들을 병용할 수도 있다.

또한, 화학식 (5) 로 표시되는 화합물에 있어서, 관능기 (Y) 가 이소시아 네이트기인 디이소시아네이트류로서는, 상기에 예시한 디아민류에 있어서 「아미노」 를 「이소시아네이트」 로 치환한 것을 들 수 있다.

상기 화학식 (4) 및 화학식 (5) 로 표시되는 화합물에 있어서, 관능기 (Y)가 이소시아네이트기인 디이소시아네이트류는, 상기에 예시한 대응하는 디아민을 통상 방법에 따라 포스겐과 반응시킴으로써 용이하게 제조할 수 있다.

본 발명에 사용되는 폴리이미드는 다음과 같이 해서 제조할 수 있다.

원료로서 테트라카르복실산 이무수물과 디아민을 사용하는 경우, 이것들을 유기용매 중, 필요에 따라 트리부틸아민, 트리에틸아민, 아인산트리페닐 등의 촉매의 존재 하 (반응물의 20 중량부 이하) 에서, 100 ℃ 이상, 바람직하게는 180 ℃ 이상으로 가열하여, 직접 폴리이미드를 수득하는 방법, 테트라카르복실산 이무수물과 디아민을 유기용매 중, 100 ℃

이하에서 반응시킴으로써 폴리이미드의 전구체인 폴리아미드산을 수득한 후, 필요에 따라 p-톨루엔술폰산 등의 탈수 촉매 (테트라카르복실산 이무수물의 1 ~ 5배몰)을 가하여, 가열하여 이미드화 반응시킴으로써 폴리이미드를 수득하는 방법. 혹은 이 폴리아미드산을 무수 아세트산, 무수 프로피온산, 무수 벤조산 등의 산무수물, 디시클로헥실카르보디이미드 등의 카르보디이미드 화합물 등의 탈수 폐환제와, 필요에 따라 피리딘, 이소퀴놀린, 이미다졸, 트리에틸아민 등의 폐환 촉매 (탈수 폐환제 및 폐환 촉매는 테트라카르복실산 이무수물의 2 ~ 10배몰)을 첨가하여, 비교적 저온 (실온 ~ 100 ℃ 정도) 에서 폐환반응시키는 방법 등이 있다.

상기 반응에 사용되는 유기용매로서는, N-메틸-2-피롤리돈, N,N-디메틸아세트아미드, N,N-디메틸포름아미드, 디메틸술폭시드, 술포란, 헥사메틸인산트리아미드, 1,3-디메틸-2-이미다졸리돈 등의 비프로톤성 극성용매, 페놀, 크레졸, 크실레졸, p-클로로페놀 등의 페놀계 용매 등을 들 수 있다. 또한 필요에 따라 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 메틸에틸케톤, 아세톤, 테트라히드로푸란, 디옥산, 모노클라임, 디글라임, 메틸셀로솔브, 셀로솔브아세테이트, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 염화메틸렌, 클로로포름, 트리클로로에틸렌, 니트로벤젠 등을 상기 용매에 혼합하여 사용할 수도 있다.

또한, 원료로서 테트라카르복실산 이무수물과 디이소시아네이트를 사용하는 경우에는, 상기 폴리이미드를 직접 수득한 방법에 준하여 제조할 수 있으며, 이 때의 반응온도는 실온 이상, 특히 60 ℃ 이상인 것이 바람직하다. 테트라카르복실산 이무수물과 디아민 또는 디이소시아네이트를 등몰량으로 반응시킴으로써 고중합도의 폴리이미드를 수득할 수 있지만, 필요에 따라 어느 한쪽을 10 몰% 이하의 범위로 과잉량으로 사용하여 폴리이미드를 제조할 수도 있다.

본 발명에 사용되는 상기 폴리이미드 분자량은, 폴리이미드를 구성하는 반 복 구조단위의 종류에 따라 성막성(成膜性)의 발현이 상이하므로, 성막성에 따라 적절하게 설정하는 것이 바람직하다. 본 발명의 전자부품용 접착테이프에 사용되는 경우, 접착층에는 어느 정도의 성막성이 필요하며, 또 내열성도 저하되므로, 저분자량의 것은 그다지 바람직하지 않다. 본 발명에 있어서는 일반적으로는 수평균 분자량이 4,000 이상인 것이 필요하다. 또, 열가소성의 접착 제로서 사용하는 경우, 용융시의 점성이 너무 높으면, 접착성이 현저히 저하된다. 이 용융시의 점성을 규정하는 요인의 하나로서 분자량이 있으나, 본 발명에서 사용되는 폴리이미드는 그 수평균 분자량이 대충 400,000 이하이며, 그 이상이 되면 점성 증가가 커져 접착제 등으로서 사용하는 것이 곤란해진다. 또한, 분자량의 측정에 사용된 GPC 측정조건은 표 1 뒤에 나타냈다.

본 발명에서의 이층 접착층에 함유시키는 폴리이미드는, 상기 폴리이미드에서 선택된 폴리이미드를 단독이라도 좋지만, 유리전이온도(Tg) 를 조절하기 위해 그들의 폴리이미드의 2 종 이상을 적절하게 혼합하여 사용할 수도 있다.

본 발명의 전자부품용 접착테이프는, 상기한 바와 같이 상이한 Tg를 나타 내는 상기 폴리이미드를 함유한 2 종류의 접착층이 적층되어 형성되어 있다. 이 접착테이프에서의 2 종류의 접착층은, 종래 공지된 도포방법을 사용하여 형성하거나, 또는 성형된 폴리이미드 필름을 적층함으로써 수득된다. 예컨대 박리성 필름의 단편에 폴리이미드를 함유한 일방의 도포액을 도공 건조시키고, 이어서. 그것과 Tg가 다른 폴리이미드를 함유하는 다른 도포액을, 형성된 접착층 위에 도공 건조시키는 방법을 들 수 있으며, 또한 폴리이미드 필름을 적층하는 방법으로는, Tg 가 다른 2 종류의 폴리이미드를 함유하는 필름을 열압착하는 방법을 들 수 있다. 또한, 일방의 폴리이미드 필름을 형성한 후, 그것과 Tg가 다른 폴리이미드를 함유하는 도포액을, 그 위에 도공 건조시키는 방법도 채택할 수 있다. 본 발명에서의 전자부품용 접착테이프의 두께는, 필요에 따라 적절하게 채택되지만, 통상 총 두께로 10 ~ 150 ㎛의 범위이고, 각각 층 두께는 최저 한도의 접착력을 유지하기 위해 5 ㎛ 정도 이상이다.

본 발명에서 접착층을 도공에 의해 형성하는 데에는, 상기 폴리이미드를 적당한 용매에 용해시킨 도공용 니스가 사용된다. 본 발명에 사용되는 폴리이미드를 용해시키는 용매로서는, N-메틸-2-피롤리돈, N,N-디메틸아세트아미드, N,N

-디메틸포름아미드, 디메틸술폭시드, 술포란, 헥사메틸인산트리아미드, 1,3-디메틸-2-이미다졸리돈 등의 비프로톤성 극성용매, 페놀, 크레졸, 크실레놀, p-클로로페놀 등의 페놀계 용매, 이소포론, 시클로헥사논, 카르비톨아세테이트, 디글라임, 디옥산, 테트라히드로푸란 등의 광범위한 유기용매를 들 수 있다. 또 이것에 메탄올, 에탄올, 이소프로판올 등의 알콜계 용매, 아세트산메틸, 아세트산에틸, 아세트산부틸 등의 에스테르계 용매, 아세토니트릴, 벤조니트릴 등의 니트릴계 용매, 벤젠, 톨루엔, 크실렌 등의 방향족계 용매, 클로로포름, 디클로로메탄 등의 할로겐계 용매 등을 폴리이미드가 석출되지 않을 정도로 혼합하여 사용할 수도 있다. 도공용 니스의 농도 및 점도는 도공조건에 맞춰 적절하게 변경하는 것이 바람직하다.

본 발명의 2 종류 접착층에는, 각 층의 적층시의 특성을 제어하기 위해 각각 입경 1㎛ 이하의 필러를 함유시켜도 좋다. 필러를 배합시키는 경우의 함유량은, 전체 고형분의 0.1 ~ 50 중량부 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.4 ~ 25 중량부이다. 필러의 양이 50 중량부보다 많아지며, 접착력 저하가 현저해지고, 한편 0.1 중량부 미만에서는 필러 첨가의 효과를 얻을 수 없게 된다. 필러로서는, 예컨대 실리카, 석영분, 마이카, 알루미나, 다이아몬드 가루, 지르곤 가루, 탄산칼슘, 산화마그네슘, 불소 수지 등이 사용된다.

본 발명에 사용되는 박리성 필름은, 막두께 1 ~ 200㎛의 것으로 임시 지지체로 이용되는 것이다. 구체적으로는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 불소계 수지, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리이미드 등의 수지 필름 또는 종이 내지는 그것들의 표면에, 예컨대 실리콘계의 이형제(離型劑)등을 이용하여 이형처리를 한 것이 사용된다.

또한, 본 발명의 어떤 접착테이프에서도, 접착층 위에 상기 박리성 필름을 보호층으로 설치할 수도 있다.

이하, 실시예에 의해 본 발명을 구체적으로 설명한다. 먼저, 본 발명에 사용되는 폴리이미드 및 그것을 함유하는 도공용 니스의 합성 제조예를 나타낸다.

합성예 1

교반기를 구비한 플라스크에 3,4'-디아미노비페닐 12.34 g (67 밀리몰), 1,3-비스(3-아미노프로필)-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 8.20 g (33 밀리몰),3,3',4,4'-디페닐술폰테트라카르복실산 이무수물 35.83 g (100 밀리몰) 및 N-메틸-2-피롤리돈 300 ㎖ 를 빙온 하에 도입하고, 1 시간 교반을 계속하였다. 이어서, 이 용액을 실온에서 3시간 반응시켜 폴리아미드산을 합성하였다. 이어서, 이 용액을 실온에서 3 시간 반응시켜 폴리아미드산을 합성하였다. 수득된 폴리이미드산에 50 ㎖ 의 톨루엔과, 1.0 g 의 p-톨루엔술폰산을 가하여 160 ℃ 로 가열하고, 반응 진행에 따라 톨루엔과 공비해 나온 수분을 분리하면서, 3 시간 이미드화 반응을 실시하였다. 그 후 톨루엔을 증류 제거하고 수득된 폴리이미드 니스를 메탄올 속에 주입하여 수득된 침전물을 분리, 분쇄, 세정 및 건조시키는 공정을 거침으로써, 상기 화학식으로 표시되는 각 구조단위의 몰비가 [(1a) + (1b)] : [(2a) + (2b) = 67 : 33 [(1a) : (1b) = 100 : 0, (2a) : (2b) = 100 : 0] 로 표시되는 폴리이미드 50.0 g (수율 95 %) 을 수득하였다.

수득된 폴리이미드의 적외흡수 스펙트럼을 측정한 바, 1718 cm^{-1} 및 1783cm^{-1} 로 전형적인 이미드의 흡수가 인정되었다. 또한, 그 분자량, 유리전이온도 및 열분해 개시온도를 측정하였다. 그것들의 결과를 표 1에 나타낸다. 이 폴리이미드를 테트라히드로푸란에 25 중량% 의 농도가 되도록 용해시킴으로써 도공용 니스를 수득하였다.

합성예 2

4,4'-옥시디아닐린 13.41 g (67 밀리몰), 1,3-비스(3-아미노프로필)-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 8.20 g (33 밀리몰), 3,3',4,4'-디페닐술폰테트라카르복실산 이무수물 35.83 g (100 밀리몰) 및 N-메틸-2-피롤리돈 300 ㎖ 를 사용하여 합성예 1과 동일한 방법으로 각 구조단위의 몰비가 [(1a) + (1b)] : [(2a) + (2b)] = 67 : 33 [(1a) : (1b) = 100 : 0, (2a) : (2b) = 100 : 0]로 표시되는 폴리이미드 51.0 g (수율 95 %) 을 수득하였다.

수득된 폴리이미드의 적외흡수 스펙트럼을 측정한 바, 1718 cm^{-1} 및 1783 cm^{-1} 로 전형적인 이미드기의 흡수가 인정되었다. 또한, 그 분자량. 유리전이온도 및 열분해 개시온도를 측정하였다. 그것들의 결과를 표 1에 나타낸다. 이 폴리이미드를 테트라히드로푸란에 25 중량%의 농도가 되도록 용해시킴으로써 도공용 니스를 수득하였다.

합성예 3

4,4'-디아미노디페닐메탄 13.29 g (67 밀리몰), 1,3-비스(3-아미노프로필)-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 8.20 g (33 밀리몰), 3,3',4,4'-디페닐술폰테트라카르복실산 이무수물 35.83 g (100 밀리몰) 및 N-메틸-피롤리돈 300 ㎖를 사용하여 합성예 1 과 동일한 방법으로 각 구조단위의 몰비가 [(1a) + (1b)] : [(2a) + (2b)] = 67 : 33 [(1a) : (1b) = 100 : 0, (2a) : (2b) = 100 : 0]로 표시되는 폴리이미드 52.0 g (수율 97 %) 을 수득하였다.

수득된 폴리이미드의 적외흡수 스펙트럼을 측정한 바, 1718 cm^{-1} 및 1783cm^{-1} 로 전형적인 이미드의 흡수가 인정되었다. 또한, 그 분자량, 유리전이온도 및 열분해 개시온도를 측정하였다. 그것들의 결과를 표 1에 나타낸다. 이 폴리이미드를 테트라히드로푸란에 25 중량%의 농도가 되도록 용해시킴으로써 도공용 니스를 수득하였다.

합성예 4

4,4'-디아미노디페닐술피드 14.49 g (67 밀리몰), 1,3-비스(3-아미노프로필)-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 8.20 g (33 밀리몰), 3,3',4,4'-디페닐술폰테트라카르복실산 이무수물 35.83 g (100 밀리몰) 및 N-메틸-피롤리돈 300 ㎖를 사용하여 합성예 1과 동일한 방법으로 각 구조단위의 몰비가 [(1a) + (1b)] : [(2a) + (2b)] = 67 : 33 [(1a) : (1b) = 100 : 0, (2a) : (2b) = 100 : 0] 로 표시되는 폴리이미드 51.0 g (수율 93 %) 을 수득하였다.

수득된 폴리이미드의 적외흡수 스펙트럼을 측정한 바, 1718 cm^{-1} 및 1780 cm^{-1} 로 전형적인 이미드의 흡수가 인정되었다. 또한, 그 분자량, 유리전이온도 및 열분해 개시온도를 측정하였다. 그것들의 결과를 표 1에 나타낸다. 이 폴리이미드를 테트라히드로푸란에 25 중량%의 농도가 되도록 용해시킴으로써 도공용 니스를 수득하였다.

합성예 5

3,3'-디아미노디페닐술폰 1S.64 g (67 밀리몰), 1,3-비스(3-아미노프로필)-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 8.20 g (33 밀리몰), 3,3',4,4'-디페닐술폰테트라카르복실산 이무수물 35.83 g (100 밀리몰) 및 N-메틸-피롤리돈 300 ㎖를 사용하여 합성예 1 과 동일한 방법으로 각 구조단위의 몰비가 [(1a) + (1b)] : [(2a) + (2b)] = 67 : 33 [(1a) : (1b) = 100 : 0, (2a) : (2b) = 100 : 0]로 표시되는 폴리이미드 51.5 g (수율 90 %) 을 수득하였다.

수득된 폴리이미드의 적외흡수 스펙트럼을 측정한 바. 1715 cm^{-1} 및 1783cm^{-1} 로 전형적인 이미드의 흡수가 인정되었다. 또한, 그 분자량, 유리전이온도 및 열분해 개시온도를 측정하였다. 그것들의 결과를 표 1에 나타낸다. 이 폴리이미드를 테트라히드로푸란에 25중량%의 농도가 되도록 용해시킴으로써 도공용 니스를 수득하였다.

합성예 6

2,2-비스(4-아미노페닐)프로판 15.16 g (67 밀리몰), 1,3-비스(3-아미노프로필)-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 8.20 g (33 밀리몰), 3,3',4,4'-디페닐술폰테트라카르복실산 이무수물 35.83 g (100 밀리몰) 및 N-메틸-피롤리돈 300 ㎖를 사용하여 합성예 1과 동일한 방법으로 각 구조단위의 몰비가 [(1a) + (1b)] : [(2a) + (2b)] = 67 : 33 [(1a) : (1b) = 100 : 0, (2a) : (2b) = 100 : 0]로 표시되는 폴리이미드 54.0 g (수율 97 %) 을 수득하였다.

수득된 폴리이미드의 적외흡수 스펙트럼을 측정한 바, 1718 cm^{-1} 및 1783cm^{-1} 로 전형적인 이미드의 흡수가 인정되었다. 또한, 그 분자량, 유리전이온도 및 열분해 개시온도를 측정하였다. 그것들의 결과를 표 1에 나타낸다. 이 폴리이미드를 테트라히드로푸란에 25 중량%의 농도가 되도록 용해시킴으로써 도공용 니스를 수득하였다.

합성예 7

2,2-비스(4-아미노페닐)헥사플루오로프로판 22.40 g (67 밀리몰), 1,3-비스(3-아미노프로필)-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 8.20 g (33 밀리몰), 3,3',4,4'-디페닐술폰테트라카르복실산 이무수물 35.83 g (100 밀리몰) 및 N-메틸-2-피롤리돈 300 ㎖를 사용하여 합성예 1과 동일한 방법으로 각 구조단위의 몰비가 [(1a) + (1b)] : [(2a) + (2b)] = 67 : 33 [(1a) : (1b) = 100 : 0, (2a) : (2b) = 100 : 0]로 표시되는 폴리이미드 60.0 g (수율 95 %)을 수득하였다.

수득된 폴리이미드의 적외흡수 스펙트럼을 측정한 바, 1721cm^{-1} 및 1783cm^{-1}로 전형적인 이미드의 흡수가 인정되었다. 또한, 그 분자량, 유리전이온도 및 열분해 개시온도를 측정하였다. 그것들의 결과를 표 1에 나타낸다. 이 폴리이미드를 테트라히드로푸란에 25 중량% 의 농도가 되도록 용해시킴으로써 도공용 니스를 수득하였다.

합성예 8

1,4-비스(4-아미노페녹시)벤젠 19.58 g (67 밀리몰), 1,3-비스(3-아미노프로필)-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 8.20 g (33 밀리몰), 3,3',4,4'-디페닐술폰테 트라카르복실산 이무수물 35.83 g (100 밀리몰) 및 N-메틸-2-피롤리돈 300 ㎖를 사용하여 합성예 1과 동일한 방법으로 각 구조단위의 몰비가 [(1a) + (1b)] : [(2a) + (2b)] = 67 : 33[(1a) : (1b) = 100 : 0, (2a) : (2b) = 100 : O]로 표시되는 폴리이미드 58.0g (수율 97 %)을 수득하였다.

수득된 폴리이미드의 적외흡수 스펙트럼을 측정한 바, 1718 cm^{-1} 및 1780 cm^{-1}로 전형적인 이미드의 흡수가 인정되었다. 또한, 그 분자량, 유리전이온도 및 열분해 개시온도를 측정하였다. 그것들의 결과를 표 1에 나타낸다, 이 폴리이미드를 테트라히드로푸란에 25 중량%의 농도가 되도록 용해시킴으로써 도공용 니스를 수득하였다.

합성예 9

1,3-비스(4-아미노페녹시)벤젠 19.58 g (67 밀리몰), 1,3-비스(3-아미노프로필)-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 8.20 g (33 밀리몰), 3,3',4,4'-디페닐술폰테트라카르복실산 이무수물 35.83 g (100 밀리몰) 및 N-메틸-2-피롤리돈 300 ㎖를 사용하여 합성예 1과 동일한 방법으로 각 구조단위의 몰비가 [(1a) + (1b)] : [(2a) + (2b)] = 67 : 33 [(1a) : (1b) = 100 : 0, (2a) : (2b) = 100: 0]로 표시되는 폴리이미드 58.0 g (수율 97 %)을 수득하였다.

수득된 폴리이미드의 적외흡수 스펙트럼을 측정한 바, 1718 cm^{-1} 및 1780cm^{-1}로 전형적인 이미드의 흡수가 인정되었다. 또한, 그 분자량, 유리전이온도 및 열분해 개시온도를 측정하였다. 그것들의 결과를 표 1에 나타낸다. 이 폴리이미드를 테트라히드로푸란에 25 중량% 의 농도가 되도록 용해시킴으로써 도공용 니스를 수득하였다.

합성예 10

1,3-비스[1-(4-아미노페닐)-1-메틸에틸]벤젠 23.08 g (67 밀리몰), 1,3-비스(3-아미노프로필)-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 8.20 g (33 밀리몰),3,3',4,4'-디페닐술폰테트라카르복실산 이무수물 35.83 g (100 밀리몰) 및 N-메틸-2-피롤리돈 300 ㎖를 사용하여 합성예 1과 동일한 방법으로 각 구조단위의 몰비가 [(1a) + (1b)] : (2a) + (2b)] = 67 : 33 [(1a) : (1b) = 100 : 0, (2a) : (2b) = 100 : 0]로 표시되는 플리이미드 62.5 g (수율 98 %)을 수득하였다

수득된 폴리이미드의 적외흡수 스펙트럼을 측정한 바, 1718 cm^{-1} 및 1783 cm^{-1}로 전형적인 이미드의 흡수가 인정되었다. 또한, 그 분자량, 유리전이온도 및 열분해 개시온도를 측정하였다. 그것들의 결과를 표 1에 나타낸다. 이 폴리이미드를 테트라히드로푸란에 25 중량%의 농도가 되도록 용해시킴으로써 도공용 니스를 수득하였다.

합성예 11

비스(4-아미노페녹시)비페닐 24.68 g (67 밀리몰), 1,3-비스(3-아미노프로필)-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 8.20 g (33 밀리몰), 3,3',4,4'-디페닐술폰테트라카르복실산 이무수물 35.83 g (100 밀리몰) 및 N-메틸-2-피롤리돈 300 ㎖ 를 사용하여 합성예 1 과 동일한 방법으로 각 구조단위의 몰비가 [(1a) + (1b)] : (2a) + (2b)] = 67 : 33 [(1a) : (1b) = 100 : 0, (2a) : (2b) = 100 : 0] 로 표시되는 폴리이미드 64.0 g (수율 98 %) 을 수득하였다.

수득된 폴리이미드의 적외흡수 스펙트럼을 측정한 바, 1718 cm^{-1} 및 1780 cm^{-1} 로 전형적인 이미드의 흡수가 인정되었다. 또한, 그 분자량, 유리전이온도 및 열분해 개시온도를 측정하였다. 그것들의 결과를 표 1에 나타낸다. 이 폴리이미드를 테트라히드로푸란에 25 중량%의 농도가 되도록 용해시킴으로써 도공용 니스를 수득하였다.

합성예 12

4,4'-비스(4-아미노페녹시)디페닐에테르 25.75 g (67 밀리몰), 1,3-비스(3-아미노프로필)-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 8.20 g (33 밀리몰),3,3',4,4'-디페닐술폰테트라카르복실산 이무수물 35.83 g (100 밀리몰) 및 N-메틸-2-피롤리돈 300 ㎖ 를 사용하여 합성예 1 과 동일한 방법으로 각 구조단위의 몰비가 [(1a) + (1b)] : (2a) + (2b)] = 67 : 33 [(1a) : (1b) = 100 : 0, (2a) : (2b) = 100 : 0] 로 표시되는 폴리이미드 64.0 g (수율 97 %) 을 수득하였다.

수득된 폴리이미드의 적외흡수 스펙트럼을 측정한 바, 1718 cm^{-1} 및 1783 cm^{-1} 로 전형적인 이미드의 흡수가 인정되었다. 또한, 그 분자량, 유리전이온도 및 열분해 개시온도를 측정하였다. 그것들의 결과를 표 1에 나타낸다. 이 폴리이미드를 테트라히드로푸란에 25 중량%의 농도가 되도록 용해시킴으로써 도공용 니스를 수득하였다.

합성예 13

비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]술폰 28.98 g (67 밀리몰), 1,3-비스(3-아미노프로필)-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 8.20 g (33 밀리몰), 3,3',4,4'-디페닐술폰테트라카르복실산 이무수물 35.83 g (100 밀리몰) 및 N-메틸-2-피롤리돈 300 ㎖ 를 사용하여 합성예 1 과 동일한 방법으로 각 구조단위의 몰비가 [(1a) + (1b)] : (2a) + (2b)] = 67 : 33 [(1a) : (1b) = 100 : 0, (2a) : (2b) = 100 : 0] 로 표시되는 폴리이미드 65.0 g (수율 94 %) 을 수득하였다.

수득된 폴리이미드의 적외흡수 스펙트럼을 측정한 바, 1719 cm^{-1} 및 1785 cm^{-1} 로 전형적인 이미드의 흡수가 인정되었다. 또한, 그 분자량, 유리전이온도 및 열분해 개시온도를 측정하였다. 그것들의 결과를 표 1에 나타낸다. 이 폴리이미드를 테트라히드로푸란에 25 중량%의 농도가 되도록 용해시킴으로써 도공용 니스를 수득하였다.

합성예 14

2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판 27.50 g (67 밀리몰), 1,3-비스(3-아미노프로필)-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 8.20 g (33 밀리몰), 3,3',4,4'-디페닐술폰테트라카르복실산 이무수물 35.83 g (100 밀리몰) 및 N-메틸-2-피롤리돈 300 ㎖ 를 사용하여 합성예 1 과 동일한 방법으로 각 구조단위의 몰비가 [(1a) + (1b)] : (2a) + (2b)] = 67 : 33 [(1a) : (1b) = 100 : 0, (2a) : (2b) = 100 : 0] 로 표시되는 폴리이미드 65.0 g (수율 96 %) 을 수득하였다.

수득된 폴리이미드의 적외흡수 스펙트럼을 측정한 바, 1720 cm^{-1} 및 1783 cm^{-1} 로 전형적인 이미드의 흡수가 인정되었다. 또한, 그 분자량, 유리전이온도 및 열분해 개시온도를 측정하였다. 그것들의 결과를 표 1에 나타낸다. 이 폴리이미드를 테트라히드로푸란에 25 중량%의 농도가 되도록 용해시킴으로써 도공용 니스를 수득하였다.

합성예 15

2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]헥사플루오로프로판 34.74 g (67 밀리몰), 1,3-비스(3-아미노프로필)-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 8.20 g (33 밀리몰), 3,3',4,4'-디페닐술폰테트라카르복실산 이무수물 35.83 g (100 밀리몰) 및 N-메틸-2-피롤리돈 300 ㎖ 를 사용하여 합성예 1 과 동일한 방법으로 각 구조단위의 몰비가 [(1a) + (1b)] : (2a) + (2b)] = 67 : 33 [(1a) : (1b) = 100 : 0, (2a) : (2b) = 100 : 0] 로 표시되는 폴리이미드 74.0 g (수율 98 %) 을 수득하였다.

수득된 폴리이미드의 적외흡수 스펙트럼을 측정한 바, 1715 cm^{-1} 및 1786 cm^{-1} 로 전형적인 이미드의 흡수가 인정되었다. 또한, 그 분자량, 유리전이온도 및 열분해 개시온도를 측정하였다. 그것들의 결과를 표 1에 나타낸다. 이 폴리이미드를 테트라히드로푸란에 25 중량%의 농도가 되도록 용해시킴으로써 도공용 니스를 수득하였다.

합성예 16

9,9-비스(4-아미노페녹시)플루오렌 23.35 g (67 밀리몰), 1,3-비스(3-아미노프로필)-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 8.20 g (33 밀리몰), 3,3',4,4'-디페닐술폰테트라카르복실산 이무수물 35.83 g (100 밀리몰) 및 N-메틸-2-피롤리돈 300 ㎖ 를 사용하여 합성예 1 과 동일한 방법으로 각 구조단위의 몰비가 [(1a) + (1b)] : (2a) + (2b)] = 67 : 33 [(1a) : (1b) = 100 : 0, (2a) : (2b) = 100 : 0] 로 표시되는 폴리이미드 60.5 g (수율 98 %) 을 수득하였다.

수득된 폴리이미드의 적외흡수 스펙트럼을 측정한 바, 1720 cm^{-1} 및 1780 cm^{-1} 로 전형적인 이미드의 흡수가 인정되었다. 또한, 그 분자량, 유리전이온도 및 열분해 개시온도를 측정하였다. 그것들의 결과를 표 1에 나타낸다. 이 폴리이미드를 테트라히드로푸란에 25 중량%의 농도가 되도록 용해시킴으로써 도공용 니스를 수득하였다.

합성예 17

3,4'-디아미노비페닐 13.82 g (75 밀리몰), 1,3-비스(3-아미노프로필)-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 6.21 g (25 밀리몰), 에틸렌글리콜 비스트리멜리테이트 이무수물 41.03 g (100 밀리몰) 및 N-메틸-2-피롤리돈 300 ㎖ 를 사용하여 합성예 1 과 동일한 방법으로 각 구조단위의 몰비가 [(1a) + (1b)] : (2a) + (2b)] = 75 : 25 [(1a) : (1b) = 0 : 100, (2a) : (2b) = 0 : 100] 로 표시되는 폴리이미드 54.0 g (수율 94 %) 을 수득하였다.

수득된 폴리이미드의 적외흡수 스펙트럼을 측정한 바, 1718 cm^{-1} 및 1783 cm^{-1} 로 전형적인 이미드의 흡수가 인정되었다. 또한, 그 분자량, 유리전이온도 및 열분해 개시온도를 측정하였다. 그것들의 결과를 표 1에 나타낸다. 이 폴리이미드를 테트라히드로푸란에 25 중량%의 농도가 되도록 용해시킴으로써 도공용 니스를 수득하였다.

합성예 18

4,4'-옥시디아닐린 15.02 g (75 밀리몰), 1,3-비스(3-아미노프로필)-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 6.21 g (25 밀리몰), 에틸렌글리콜 비스트리멜리테이트 이무수물 41.03 g (100 밀리몰) 및 N-메틸-2-피롤리돈 300 ㎖ 를 사용하여 합성예 1 과 동일한 방법으로 각 구조단위의 몰비가 [(1a) + (1b)] : (2a) + (2b)] = 75 : 25 [(1a) : (1b) = 0 : 100, (2a) : (2b) = 0 : 100] 로 표시되는 폴리이미드 52.0 g (수율 89 %) 을 수득하였다.

수득된 폴리이미드의 적외흡수 스펙트럼을 측정한 바, 1718 cm^{-1} 및 1783 cm^{-1} 로 전형적인 이미드의 흡수가 인정되었다. 또한, 그 분자량, 유리전이온도 및 열분해 개시온도를 측정하였다. 그것들의 결과를 표 1에 나타낸다. 이 폴리이미드를 테트라히드로푸란에 25 중량%의 농도가 되도록 용해시킴으로써 도공용 니스를 수득하였다.

합성예 19

4,4'-디아미노디페닐메탄 14.87 g (75 밀리몰), 1,3-비스(3-아미노프로필)-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 6.21 g (25 밀리몰), 에틸렌글리콜 비스트리멜리테이트 이무수물 41.03 g (100 밀리몰) 및 N-메틸-2-피롤리돈 300 ㎖ 를 사용하여 합성예 1 과 동일한 방법으로 각 구조단위의 몰비가 [(1a) + (1b)] : (2a) + (2b)] = 75 : 25 [(1a) : (1b) = 0 : 100, (2a) : (2b) = 0 : 100] 로 표시되는 폴리이미드 55.0 g (수율 94 %) 을 수득하였다.

수득된 폴리이미드의 적외흡수 스펙트럼을 측정한 바, 1718 cm^{-1} 및 1783 cm^{-1} 로 전형적인 이미드의 흡수가 인정되었다. 또한, 그 분자량, 유리전이온도 및 열분해 개시온도를 측정하였다. 그것들의 결과를 표 1에 나타낸다. 이 폴리이미드를 테트라히드로푸란에 25 중량%의 농도가 되도록 용해시킴으로써 도공용 니스를 수득하였다.

합성예 20

4,4'-디아미노디페닐술피드 16.22 g (75 밀리몰), 1,3-비스(3-아미노프로필)-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 6.21 g (25 밀리몰), 에틸렌글리콜 비스트리멜리테이트 이무수물 41.03 g (100 밀리몰) 및 N-메틸-2-피롤리돈 300 ㎖ 를 사용하여 합성예 1 과 동일한 방법으로 각 구조단위의 몰비가 [(1a) + (1b)] : (2a) + (2b)] = 75 : 25 [(1a) : (1b) = 0 : 100, (2a) : (2b) = 0 : 100] 로 표시되는 폴리이미드 54.0 g (수율 90 %) 을 수득하였다.

수득된 폴리이미드의 적외흡수 스펙트럼을 측정한 바, 1718 cm^{-1} 및 1780 cm^{-} 로 전형적인 이미드의 흡수가 인정되었다. 또한, 그 분자량, 유리전이온도 및 열분해 개시온도를 측정하였다. 그것들의 결과를 표 1에 나타낸다. 이 폴리이미드를 테트라히드로푸란에 25 중량%의 농도가 되도록 용해시킴으로써 도공용 니스를 수득하였다.

합성예 21

3,3'-디아미노디페닐술폰 18.63 g (75 밀리몰), 1,3-비스(3-아미노프로필)-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 6.21 g (25 밀리몰), 에틸렌글리콜 비스트리멜리테이트 이무수물 41.03 g (100 밀리몰) 및 N-메틸-2-피롤리돈 300 ㎖ 를 사용하여 합성예 1 과 동일한 방법으로 각 구조단위의 몰비가 [(1a) + (1b)] : (2a) + (2b)] = 75 : 25 [(1a) : (1b) = 0 : 100, (2a) : (2b) = 0 : 100] 로 표시되는 폴리이미드 55.5 g (수율 89 %) 을 수득하였다.

수득된 폴리이미드의 적외흡수 스펙트럼을 측정한 바, 1718 cm^{-1} 및 1783 cm^{-1} 로 전형적인 이미드의 흡수가 인정되었다. 또한, 그 분자량, 유리전이온도 및 열분해 개시온도를 측정하였다. 그것들의 결과를 표 1에 나타낸다. 이 폴리이미드를 테트라히드로푸란에 25 중량%의 농도가 되도록 용해시킴으로써 도공용 니스를 수득하였다.

합성예 22

2,2-비스(4-아미노페닐)프로판 16.97 g (75 밀리몰), 1,3-비스(3-아미노프로필)-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 6.21 g (25 밀리몰), 에틸렌글리콜 비스트리멜리테이트 이무수물 41.03 g (100 밀리몰) 및 N-메틸-2-피롤리돈 300 ㎖ 를 사용하여 합성예 1 과 동일한 방법으로 각 구조단위의 몰비가 [(1a) + (1b)] : (2a) + (2b)] = 75 : 25 [(1a) : (1b) = 0 : 100, (2a) : (2b) = 0 : 100] 로 표시되는 폴리이미드 57.0 g (수율 94 %) 을 수득하였다.

수득된 폴리이미드의 적외흡수 스펙트럼을 측정한 바, 1718 cm^{-1} 및 1783 cm^{-1} 로 전형적인 이미드의 흡수가 인정되었다. 또한, 그 분자량, 유리전이온도 및 열분해 개시온도를 측정하였다. 그것들의 결과를 표 1에 나타낸다. 이 폴리이미드를 테트라히드로푸란에 25 중량%의 농도가 되도록 용해시킴으로써 도공용 니스를 수득하였다.

합성예 23

2,2-비스(4-아미노페닐)헥사플루오로프로판 25.07 g (75 밀리몰), 1,3-비스(3-아미노프로필)-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 6.21 g (25 밀리몰), 에틸렌글리콜 비스트리멜리테이트 이무수물 41.03 g (100 밀리몰) 및 N-메틸-2-피롤리돈 300 ㎖ 를 사용하여 합성예 1 과 동일한 방법으로 각 구조단위의 몰비가 [(1a) + (1b)] : (2a) + (2b)] = 75 : 25 [(1a) : (1b) = 0 : 100, (2a) : (2b) = 0 : 100] 로 표시되는 폴리이미드 67.0 g (수율 98 %) 을 수득하였다.

수득된 폴리이미드의 적외흡수 스펙트럼을 측정한 바, 1721 cm^{-1} 및 1783 cm^{-1} 로 전형적인 이미드의 흡수가 인정되었다. 또한, 그 분자량, 유리전이온도 및 열분해 개시온도를 측정하였다. 그것들의 결과를 표 1에 나타낸다. 이 폴리이미드를 테트라히드로푸란에 25 중량%의 농도가 되도록 용해시킴으로써 도공용 니스를 수득하였다.

합성예 24

1,4-비스(4-아미노페녹시)벤젠 21.92 g (75 밀리몰), 1,3-비스(3-아미노프로필)-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 6.21 g (25 밀리몰), 에틸렌글리콜 비스트리멜리테이트 이무수물 41.03 g (100 밀리몰) 및 N-메틸-2-피롤리돈 300 ㎖ 를 사용하여 합성예 1 과 동일한 방법으로 각 구조단위의 몰비가 [(1a) + (1b)] : (2a) + (2b)] = 75 : 25 [(1a) : (1b) = 0 : 100, (2a) : (2b) = 0 : 100] 로 표시되는 폴리이미드 62.0 g (수율 95 %) 을 수득하였다.

수득된 폴리이미드의 적외흡수 스펙트럼을 측정한 바, 1718 cm^{-1} 및 1780 cm^{-1} 로 전형적인 이미드의 흡수가 인정되었다. 또한, 그 분자량, 유리전이온도 및 열분해 개시온도를 측정하였다. 그것들의 결과를 표 1에 나타낸다. 이 폴리이미드를 테트라히드로푸란에 25 중량%의 농도가 되도록 용해시킴으로써 도공용 니스를 수득하였다.

합성예 25

1,3-비스(4-아미노페녹시)벤젠 21.92 g (75 밀리몰), 1,3-비스(3-아미노프로필)-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 6.21 g (25 밀리몰), 에틸렌글리콜 비스트리멜리테이트 이무수물 41.03 g (100 밀리몰) 및 N-메틸-2-피롤리돈 300 ㎖ 를 사용하여 합성예 1 과 동일한 방법으로 각 구조단위의 몰비가 [(1a) + (1b)] : (2a) + (2b)] = 75 : 25 [(1a) : (1b) = 0 : 100, (2a) : (2b) = 0 : 100] 로 표시되는 폴리이미드 64.0 g (수율 97 %) 을 수득하였다.

수득된 폴리이미드의 적외흡수 스펙트럼을 측정한 바, 1718 cm^{-1} 및 1780 cm^{-1} 로 전형적인 이미드의 흡수가 인정되었다. 또한, 그 분자량, 유리전이온도 및 열분해 개시온도를 측정하였다. 그것들의 결과를 표 1에 나타낸다. 이 폴리이미드를 테트라히드로푸란에 25 중량%의 농도가 되도록 용해시킴으로써 도공용 니스를 수득하였다.

합성예 26

1,3-비스[1-(4-아미노페닐)-1-메틸에틸]벤젠 25.84 g (75 밀리몰), 1,3-비스(3-아미노프로필)-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 6.21 g (25 밀리몰), 에틸렌글리콜 비스트리멜리테이트 이무수물 41.03 g (100 밀리몰) 및 N-메틸-2-피롤리돈 300 ㎖ 를 사용하여 합성예 1 과 동일한 방법으로 각 구조단위의 몰비가 [(1a) + (1b)] : (2a) + (2b)] = 75 : 25 [(1a) : (1b) = 0 : 100, (2a) : (2b) = 0 : 100] 로 표시되는 폴리이미드 67.0 g (수율 96 %) 을 수득하였다.

수득된 폴리이미드의 적외흡수 스펙트럼을 측정한 바, 1718 cm^{-1} 및 1783 cm^{-1} 로 전형적인 이미드의 흡수가 인정되었다. 또한, 그 분자량, 유리전이온도 및 열분해 개시온도를 측정하였다. 그것들의 결과를 표 1에 나타낸다. 이 폴리이미드를 테트라히드로푸란에 25 중량%의 농도가 되도록 용해시킴으로써 도공용 니스를 수득하였다.

합성예 27

비스(4-아미노페녹시)비페닐 27.63 g (75 밀리몰), 1,3-비스(3-아미노프로필)-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 6.21 g (25 밀리몰), 에틸렌글리콜 비스트리멜리테이트 이무수물 41.03 g (100 밀리몰) 및 N-메틸-2-피롤리돈 300 ㎖ 를 사용하여 합성예 1 과 동일한 방법으로 각 구조단위의 몰비가 [(1a) + (1b)] : (2a) + (2b)] = 75 : 25 [(1a) : (1b) = 0 : 100, (2a) : (2b) = 0 : 100] 로 표시되는 폴리이미드 69.5 g (수율 98 %) 을 수득하였다.

수득된 폴리이미드의 적외흡수 스펙트럼을 측정한 바, 1718 cm^{-1} 및 1780 cm^{-1} 로 전형적인 이미드의 흡수가 인정되었다. 또한, 그 분자량, 유리전이온도 및 열분해 개시온도를 측정하였다. 그것들의 결과를 표 1에 나타낸다. 이 폴리이미드를 테트라히드로푸란에 25 중량%의 농도가 되도록 용해시킴으로써 도공용 니스를 수득하였다.

합성예 28

4,4'-비스(4-아미노페녹시)디페닐에테르 28.82 g (75 밀리몰), 1,3-비스(3-아미노프로필)-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 6.21 g (25 밀리몰), 에틸렌글리콜 비스트리멜리테이트 이무수물 41.03 g (100 밀리몰) 및 N-메틸-2-피롤리돈 300 ㎖ 를 사용하여 합성예 1 과 동일한 방법으로 각 구조단위의 몰비가 [(1a) + (1b)] : (2a) + (2b)] = 75 : 25 [(1a) : (1b) = 0 : 100, (2a) : (2b) = 0 : 100] 로 표시되는 폴리이미드 70.0 g (수율 97 %) 을 수득하였다.

수득된 폴리이미드의 적외흡수 스펙트럼을 측정한 바, 1718 cm^{-1} 및 1783 cm^{-1} 로 전형적인 이미드의 흡수가 인정되었다. 또한, 그 분자량, 유리전이온도 및 열분해 개시온도를 측정하였다. 그것들의 결과를 표 1에 나타낸다. 이 폴리이미드를 테트라히드로푸란에 25 중량%의 농도가 되도록 용해시킴으로써 도공용 니스를 수득하였다.

합성예 29

비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]술폰 32.08 g (75 밀리몰), 1,3-비스(3-아미노프로필)-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 6.21 g (25 밀리몰), 에틸렌글리콜 비스트리멜리테이트 이무수물 41.03 g (100 밀리몰) 및 N-메틸-2-피롤리돈 300 ㎖ 를 사용하여 합성예 1 과 동일한 방법으로 각 구조단위의 몰비가 [(1a) + (1b)] : (2a) + (2b)] = 75 : 25 [(1a) : (1b) = 0 : 100, (2a) : (2b) = 0 : 100] 로 표시되는 폴리이미드 74.0 g (수율 97 %) 을 수득하였다.

수득된 폴리이미드의 적외흡수 스펙트럼을 측정한 바, 1719 cm^{-1} 및 1785 cm^{-1} 로 전형적인 이미드의 흡수가 인정되었다. 또한, 그 분자량, 유리전이온도 및 열분해 개시온도를 측정하였다. 그것들의 결과를 표 1에 나타낸다. 이 폴리이미드를 테트라히드로푸란에 25 중량%의 농도가 되도록 용해시킴으로써 도공용 니스를 수득하였다.

합성예 30

2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판 30.78 g (75 밀리몰), 1,3-비스(3-아미노프로필)-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 6.21 g (25 밀리몰), 에틸렌글리콜 비스트리멜리테이트 이무수물 41.03 g (100 밀리몰) 및 N-메틸-2-피롤리돈 300 ㎖ 를 사용하여 합성예 1 과 동일한 방법으로 각 구조단위의 몰비가 [(1a) + (1b)] : (2a) + (2b)] = 75 : 25 [(1a) : (1b) = 0 : 100, (2a) : (2b) = 0 : 100] 로 표시되는 폴리이미드 73.0 g (수율 98 %) 을 수득하였다.

수득된 폴리이미드의 적외흡수 스펙트럼을 측정한 바, 1720 cm^{-1} 및 1783 cm^{-1} 로 전형적인 이미드의 흡수가 인정되었다. 또한, 그 분자량, 유리전이온도 및 열분해 개시온도를 측정하였다. 그것들의 결과를 표 1에 나타낸다. 이 폴리이미드를 테트라히드로푸란에 25 중량%의 농도가 되도록 용해시킴으로써 도공용 니스를 수득하였다.

합성에 31

2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]헥사플루오로프로판 38.89 g (75 밀리몰), 1,3-비스(3-아미노프로필)-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 6.21 g (25 밀리몰), 에틸렌글리콜 비스트리멜리테이트 이무수물 41.03 g (100 밀리몰) 및 N-메틸-2-피롤리돈 300 ㎖ 를 사용하여 합성예 1 과 동일한 방법으로 각 구조단위의 몰비가 [(1a) + (1b)] : (2a) + (2b)] = 75 : 25 [(1a) : (1b) = 0 : 100, (2a) : (2b) = 0 : 100] 로 표시되는 폴리이미드 80.0 g (수율 97 %) 을 수득하였다.

수득된 폴리이미드의 적외흡수 스펙트럼을 측정한 바, 1715 cm^{-1} 및 1786 cm^{-1} 로 전형적인 이미드의 흡수가 인정되었다. 또한, 그 분자량, 유리전이온도 및 열분해 개시온도를 측정하였다. 그것들의 결과를 표 1에 나타낸다. 이 폴리이미드를 테트라히드로푸란에 25 중량%의 농도가 되도록 용해시킴으로써 도공용 니스를 수득하였다.

합성예 32

9,9-비스(4-아미노페녹시)플루오렌 26.14 g (75 밀리몰), 1,3-비스(3-아미노프로필)-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 6.21 g (25 밀리몰), 에틸렌글리콜 비스트리멜리테이트 이무수물 41.03 g (100 밀리몰) 및 N-메틸-2-피롤리돈 300 ㎖ 를 사용하여 합성예 1 과 동일한 방법으로 각 구조단위의 몰비가 [(1a) + (1b)] : (2a) + (2b)] = 75 : 25 [(1a) : (1b) = 0 : 100, (2a) : (2b) = 0 : 100] 로 표시되는 폴리이미드 66.0 g (수율 95 %) 을 수득하였다.

수득된 폴리이미드의 적외흡수 스펙트럼을 측정한 바, 1720 cm^{-1} 및 1780 cm^{-1} 로 전형적인 이미드의 흡수가 인정되었다. 또한, 그 분자량, 유리전이온도 및 열분해 개시온도를 측정하였다. 그것들의 결과를 표 1에 나타낸다. 이 폴리이미드를 테트라히드로푸란에 25 중량%의 농도가 되도록 용해시킴으로써 도공용 니스를 수득하였다.

합성예 33

2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판 20.53 g (50 밀리몰), 1,3-비스(3-아미노프로필)-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 12.43 g (50 밀리몰), 3,3',4,4'-디페닐술폰테트라카르복실산 이무수물 35.83 g (100 밀리몰) 및 N-메틸-2-피롤리돈 300 ㎖ 를 사용하여 합성예 1 과 동일한 방법으로 각 구조단위의 몰비가 [(1a) + (1b)] : (2a) + (2b)] = 50 : 50 [(1a) : (1b) = 100 : 0, (2a) : (2b) = 100 : 0] 로 표시되는 폴리이미드 61.0 g (수율 93 %) 을 수득하였다.

수득된 폴리이미드의 적외흡수 스펙트럼을 측정한 바, 1715 cm^{-1} 및 1786 cm^{-1} 로 전형적인 이미드의 흡수가 인정되었다. 또한, 그 분자량, 유리전이온도 및 열분해 개시온도를 측정하였다. 그것들의 결과를 표 1에 나타낸다. 이 폴리이미드를 테트라히드로푸란에 25 중량%의 농도가 되도록 용해시킴으로써 도공용 니스를 수득하였다.

합성예 34

2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판 30.79 g (75 밀리몰), 1,3-비스(3-아미노프로필)-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 6.21 g (25 밀리몰), 3,3',4,4'-디페닐술폰테트라카르복실산 이무수물 35.83 g (100 밀리몰) 및 N-메틸-2-피롤리돈 300 ㎖ 를 사용하여 합성예 1 과 동일한 방법으로 각 구조단위의 몰비가 [(1a) + (1b)] : (2a) + (2b)] = 75 : 25 [(1a) : (1b) = 100 : 0, (2a) : (2b) = 100 : 0] 로 표시되는 폴리이미드 65.0 g (수율 94 %) 을 수득하였다.

수득된 폴리이미드의 적외흡수 스펙트럼을 측정한 바, 1720 cm^{-1} 및 1783 cm^{-1} 로 전형적인 이미드의 흡수가 인정되었다. 또한, 그 분자량, 유리전이온도 및 열분해 개시온도를 측정하였다. 그것들의 결과를 표 1에 나타낸다. 이 폴리이미드를 테트라히드로푸란에 25 중량%의 농도가 되도록 용해시킴으로써 도공용 니스를 수득하였다.

합성예 35

2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판 32.84 g (80 밀리몰), 1,3-비스(3-아미노프로필)-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 4.97 g (20 밀리몰), 3,3',4,4'-디페닐술폰테트라카르복실산 이무수물 35.83 g (100 밀리몰) 및 N-메틸-2-피롤리돈 300 ㎖ 를 사용하여 합성예 1 과 동일한 방법으로 각 구조단위의 몰비가 [(1a) + (1b)] : (2a) + (2b)] = 80 : 20 [(1a) : (1b) = 100 : 0, (2a) : (2b) = 100 : 0] 로 표시되는 폴리이미드 68.0 g (수율 97 %) 을

수득하였다.

수득된 폴리이미드의 적외흡수 스펙트럼을 측정한 바, 1720 cm^{-1} 및 1783 cm^{-1} 로 전형적인 이미드의 흡수가 인정되었다. 또한, 그 분자량, 유리전이온도 및 열분해 개시온도를 측정하였다. 그것들의 결과를 표 1에 나타낸다. 이 폴리이미드를 테트라히드로푸란에 25 중량%의 농도가 되도록 용해시킴으로써 도공용 니스를 수득하였다.

합성예 36

2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판 36.95 g (90 밀리몰), 1,3-비스(3-아미노프로필)-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 2.49 g (10 밀리몰), 3,3',4,4'-디페닐술폰테트라카르복실산 이무수물 35.83 g (100 밀리몰) 및 N-메틸-2-피롤리돈 300 ㎖ 를 사용하여 합성예 1 과 동일한 방법으로 각 구조단위의 몰비가 [(1a) + (1b)] : (2a) + (2b)] = 90 : 10 [(1a) : (1b) = 100 : 0, (2a) : (2b) = 100 : 0] 로 표시되는 폴리이미드 69.0 g (수율 97 %) 을 수득하였다.

수득된 폴리이미드의 적외흡수 스펙트럼을 측정한 바, 1720 cm^{-1} 및 1783 cm^{-1} 로 전형적인 이미드의 흡수가 인정되었다. 또한, 그 분자량, 유리전이온도 및 열분해 개시온도를 측정하였다. 그것들의 결과를 표 1에 나타낸다. 이 폴리이미드를 테트라히드로푸란에 25 중량%의 농도가 되도록 용해시킴으로써 도공용 니스를 수득하였다.

합성예 37

2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판 30.79 g (75 밀리몰), 1,3-비스(3-아미노프로필)-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 6.21 g (25 밀리몰), 3,3',4,4'-디페닐술폰테트라카르복실산 이무수물 17.91 g (50 밀리몰), 에틸렌글리콜 비스트리멜리테이트 이무수물 20.53 g (50 밀리몰) 및 N-메틸-2-피롤리돈 300 ㎖ 를 사용하여 합성예 1 과 동일한 방법으로 각 구조단위의 몰비가 [(1a) + (1b)] : (2a) + (2b)] = 75 : 25 [(1a) : (1b) = 50 : 50, (2a) : (2b) = 50 : 50] 로 표시되는 폴리이미드 68.5 g (수율 95 %) 을 수득하였다.

수득된 폴리이미드의 적외흡수 스펙트럼을 측정한 바, 1715 cm^{-1} 및 1786 cm^{-1} 로 전형적인 이미드의 흡수가 인정되었다. 또한, 그 분자량, 유리전이온도 및 열분해 개시온도를 측정하였다. 그것들의 결과를 표 1에 나타낸다. 이 폴리이미드를 테트라히드로푸란에 25 중량%의 농도가 되도록 용해시킴으로써 도공용 니스를 수득하였다.

합성예 38

2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판 30.79 g (75 밀리몰), 1,3-비스(3-아미노프로필)-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 6.21 g (25 밀리몰), 3,3',4,4'-디페닐술폰테트라카르복실산 이무수물 8.96 g (25 밀리몰), 에틸렌글리콜 비스트리멜리테이트 이무수물 30.77 g (75 밀리몰) 및 N-메틸-2-피롤리돈 300 ㎖ 를 사용하여 합성예 1 과 동일한 방법으로 각 구조단위의 몰비가 [(1a) + (1b)] : (2a) + (2b)] = 75 : 25 [(1a) : (1b) = 25 : 75, (2a) : (2b) = 25 : 75] 로 표시되는 폴리이미드 69.5 g (수율 95 %) 을 수득하였다.

수득된 폴리이미드의 적외흡수 스펙트럼을 측정한 바, 1715 cm^{-1} 및 1786 cm^{-1} 로 전형적인 이미드의 흡수가 인정되었다. 또한, 그 분자량, 유리전이온도 및 열분해 개시온도를 측정하였다. 그것들의 결과를 표 1에 나타낸다. 이 폴리이미드를 테트라히드로푸란에 25 중량%의 농도가 되도록 용해시킴으로써 도공용 니스를 수득하였다.

합성예 39

2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판 30.79 g (75 밀리몰), 1,3-비스(3-아미노프로필)-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 6.21 g (25 밀리몰), 3,3',4,4'-디페닐술폰테트라카르복실산 이무수물 26.87 g (75 밀리몰), 에틸렌글리콜 비스트리멜리테이트 이무수물 10.26 g (25 밀리몰) 및 N-메틸-2-피롤리돈 300 ㎖ 를 사용하여 합성예 1 과 동일한 방법으로 각 구조단위의 몰비가 [(1a) + (1b)] : (2a) + (2b)] = 75 : 25 [(1a) : (1b) = 75 : 25, (2a) : (2b) = 75 : 25] 로 표시되는 폴리이미드 66.0 g (수율 94 %) 을 수득하였다.

수득된 폴리이미드의 적외흡수 스펙트럼을 측정한 바, 1715 cm^{-1} 및 1786 cm^{-1} 로 전형적인 이미드의 흡수가 인정되었다. 또한, 그 분자량, 유리전이온도 및 열분해 개시온도를 측정하였다. 그것들의 결과를 표 1에 나타낸다. 이 폴리이미드를 테트라히드로푸란에 25 중량%의 농도가 되도록 용해시킴으로써 도공용 니스를 수득하였다.

합성예 40

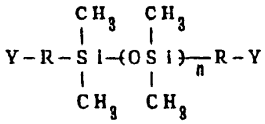
2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판 30.79 g (75 밀리몰), 1,3-비스(3-아미노프로필)-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 9.42 g (25 밀리몰), 3,3',4,4'-디페닐술폰테트라카르복실산 이무수물 35.83 g (100 밀리몰) 및 N-메틸-2-피롤리돈 300 ㎖ 를 사용하여 합성예 1 과 동일한 방법으로 각 구조단위의 몰비가 [(1a) + (1b)] : (2a) + (2b)] = 75 : 25 [(1a) : (1b) = 100 : 0, (2a) : (2b) = 100 : 0] 로 표시되는 폴리이미드 69.0 g (수율 95 %) 을 수득하였다.

수득된 폴리이미드의 적외흡수 스펙트럼을 측정한 바, 1720 cm^{-1} 및 1783 cm^{-1} 로 전형적인 이미드의 흡수가 인정되었다. 또한, 그 분자량, 유리전이온도 및 열분해 개시온도를 측정하였다. 그것들의 결과를 표 1에 나타낸다. 이 폴리이미드를 테트라히드로푸란에 25 중량%의 농도가 되도록 용해시킴으로써 도공용 니스를 수득하였다.

합성예 41

2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판 30.79 g (75 밀리몰), 하기 일반화학식 (5) 로 표시되는 아미노프로필 말단의 디메틸실록산 4 량체 (Y = NH_2, R = 프로필렌, n =3) 10.72 g (25 밀리몰),

[화학식 5]



3,3',4,4'-디페닐술폰테트라카르복실산 이무수물 35.83 g (100 밀리몰) 및 N-메틸-2-피롤리돈 300 ㎖ 를 사용하여 합성예 1 과 동일한 방법으로 각 구조단위의 몰비가 [(1a) + (1b)] : [(2a) + (2b)] = 75 : 25 [(1a) : (1b) = 100 : 0, (2a) : (2b) = 100 : 0] 로 표시되는 폴리이미드 67.0 g (수율 91 %) 을 수득하였다.

수득된 플리이미드의 적외흡수 스펙트럼을 측정한 바, 1712 cm^{-1} 및 1783cm^{-1} 로 전형적인 이미드의 흡수가 인정되었다. 또한, 그 분자량, 유리전이온도 및 열분해 개시온도를 측정하였다. 그것들의 결과를 표 1에 나타낸다. 이 폴리이미드를 테트라히드로푸란에 25 중량%의 농도가 되도록 용해시킴으로써 도공용 니스를 수득하였다.

합성예 42

4,4'-디아미노-3,3',5,5'-테트라에틸디페닐메탄 31.04 g (100 밀리몰), 3,3',4,4'-디페닐술폰테트라카르복실산 이무수물 35.83 g (100 밀리몰), N-메틸-2-피롤리돈 300 ㎖ 를 사용하여 합성예 1 과 동일한 방법으로 각 구조단위의 몰비가 [(1a) + (1b)] : (2a) + (2b)] = 100 : 0 [(1a) : (1b) = 100 : 0, (2a) : (2b) = 0 : 0] 로 표시되는 폴리이미드 58.8 g (수율 93 %) 을 수득하였다.

수득된 폴리이미드의 적외흡수 스펙트럼을 측정한 바, 1720 cm^{-1} 및 1780 cm^{-1} 로 전형적인 이미드의 흡수가 인정되었다. 또한, 그 분자량, 유리전이온도 및 열분해 개시온도를 측정하였다. 그것들의 결과를 표 1에 나타낸다. 이 폴리이미드를 테트라히드로푸란에 25 중량%의 농도가 되도록 용해시킴으로써 도공용 니스를 수득하였다.

합성예 43

4,4'-디아미노-3,3',5,5'-테트라에틸디페닐메탄 15.52 g (50 밀리몰), 3,3',4,4'-디페닐술폰테트라카르복실산 이무수물 13.34 g (37.5 밀리몰), 에틸렌글리콜 비스트리멜리테이트산 이무수물 5.13 g(12.5 밀리몰) 및 N-메틸-2-피롤리돈 150 ㎖ 를 사용하여 합성예 1 과 동일한 방법으로 각 구조단위의 몰비가 [(1a) + (1b)] : (2a) + (2b)] = 100 : 0 [(1a) : (1b) = 75 : 25, (2a) : (2b) = 0 : 0] 로 표시되는 폴리이미드 29.6 g (수율 92 %) 을 수득하였다.

수득된 폴리이미드의 적외흡수 스펙트럼을 측정한 바, 1720 cm^{-1} 및 1780 cm^{-1} 로 전형적인 이미드의 흡수가 인정되었다. 또한, 그 분자량, 유리전이온도 및 열분해 개시온도를 측정하였다. 그것들의 결과를 표 1에 나타낸다. 이 폴리이미드를 테트라히드로푸란에 25 중량%의 농도가 되도록 용해시킴으로써 도공용 니스를 수득하였다.

합성예 44

4,4'-디아미노-3,3',5,5'-테트라에틸디페닐메탄 15.52 g (50 밀리몰), 3,3',4,4'-디페닐술폰테트라카르복실산 이무수물 8.89 g (25 밀리몰), 에틸렌글리콜 비스트리멜리테이트산 이무수물 10.26 g (25 밀리몰) 및 N-메틸-2-피롤리돈 150 ㎖ 를 사용하여 합성예 1 과 동일한 방법으로 각 구조단위의 몰비가 [(1a) + (1b)] : (2a) + (2b)] = 100 : 0 [(1a) : (1b) = 50 : 50, (2a) : (2b) = 0 : 0] 로 표시되는 폴리이미드 29.6 g (수율 92 %) 을 수득하였다.

수득된 폴리이미드의 적외흡수 스펙트럼을 측정한 바, 1720 cm^{-1} 및 1780 cm^{-1} 로 전형적인 이미드의 흡수가 인정되었다. 또한, 그 분자량, 유리전이온도 및 열분해 개시온도를 측정하였다. 그것들의 결과를 표 1에 나타낸다. 이 폴리이미드를 테트라히드로푸란에 25 중량%의 농도가 되도록 용해시킴으로써 도공용 니스를 수득하였다.

합성예 45

4,4'-디아미노-3,3',5,5'-테트라에틸디페닐메탄 7.76 g (25 밀리몰), 1,3-비스(3-아미노프로필)-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 6.21 g (25 밀리몰), 3,3',4,4'-디페닐술폰테트라카르복실산 이무수물 17.91 g (50 밀리몰) 및 N-메틸-2-피롤리돈 150 ㎖ 를 사용하여 합성예 1 과 동일한 방법으로 각 구조단위의 몰비가 [(1a) + (1b)] : (2a) + (2b)] = 50 : 50 [(1a) : (1b) = 100 : 0, (2a) : (2b) = 100 : 0] 로 표시되는 폴리이미드 27.4 g (수율 91 %) 을 수득하였다.

수득된 폴리이미드의 적외흡수 스펙트럼을 측정한 바, 1720 cm^{-1} 및 1780 cm^{-1} 로 전형적인 이미드의 흡수가 인정되었다. 또한, 그 분자량, 유리전이온도 및 열분해 개시온도를 측정하였다. 그것들의 결과를 표 1에 나타낸다. 이 폴리이미드를 테트라히드로푸란에 25 중량%의 농도가 되도록 용해시킴으로써 도공용 니스를 수득하였다.

합성예 46

4,4'-디아미노-3,3',5,5'-테트라에틸디페닐메탄 11.64 g (37.5 밀리몰), 1,3-비스(3-아미노프로필)-1,1,3,3-테

트라메틸디실록산 3.11 g (12.5 밀리몰), 3,3',4,4'-디페닐술폰테트라카르복실산 이무수물 17.91 g (50 밀리몰) 및 N-메틸-2-피롤리돈 150 ㎖ 를 사용하여 합성예 1 과 동일한 방법으로 각 구조단위의 몰비가 [(1a) + (1b)] : (2a) + (2b)] = 75 : 25 [(1a) : (1b) = 100 : 0, (2a) : (2b) = 100 : 0] 로 표시되는 폴리이미드 29.6 g (수율 92 %) 을 수득하였다.

수득된 폴리이미드의 적외흡수 스펙트럼을 측정한 바, 1720 cm^{-1} 및 1780 cm^{-1} 로 전형적인 이미드의 흡수가 인정되었다. 또한, 그 분자량, 유리전이온도 및 열분해 개시온도를 측정하였다. 그것들의 결과를 표 1에 나타낸다. 이 폴리이미드를 테트라히드로푸란에 25 중량%의 농도가 되도록 용해시킴으로써 도공용 니스를 수득하였다.

합성예 47

4,4'-디아미노-3,3',5,5'-테트라에틸디페닐메탄 12.72 g (50 밀리몰), 에틸렌글리콜 비스트리멜리테이트산 이무수물 20.51 g (50 밀리몰), N-메틸-2-피롤리돈 150 ㎖ 를 사용하여 합성예 1 과 동일한 방법으로 각 구조단위의 몰비가 [(1a) + (1b)] : [(2a) + (2b)] = 100 : 0 [(1a) : (1b) = 0 : 100, (2a) : (2b) = 0 : 0] 로 표시되는 폴리이미드 29.5 g (수율 94 %) 을 수득하였다.

수득된 폴리이미드의 적외흡수 스펙트럼을 측정한 바, 1720 cm^{-1} 및 1780 cm^{-1} 로 전형적인 이미드의 흡수가 인정되었다. 또한, 그 분자량, 유리전이온도 및 열분해 개시온도를 측정하였다. 그것들의 결과를 표 1에 나타낸다. 이 폴리이미드를 테트라히드로푸란에 25 중량%의 농도가 되도록 용해시킴으로써 도공용 니스를 수득하였다.

합성예 48

4,4'-디아미노-3,3',5,5'-테트라에틸디페닐메탄 15.52 g (50 밀리몰), 에틸렌글리콜 비스트리멜리테이트산 이무수물 20.51 g (50 밀리몰), N-메틸-2-피롤리돈 150 ㎖ 를 사용하여 합성예 1 과 동일한 방법으로 각 구조단위의 몰비가 [(1a) + (1b)] : [(2a) + (2b)] = 100 : 0 [(1a) : (1b) = 0 : 100, (2a) : (2b) = 0 : 0] 로 표시되는 폴리이미드 31.8 g (수율 93 %) 을 수득하였다.

수득된 폴리이미드의 적외흡수 스펙트럼을 측정한 바, 1720 cm^{-1} 및 1780 cm^{-1} 로 전형적인 이미드의 흡수가 인정되었다. 또한, 그 분자량, 유리전이온도 및 열분해 개시온도를 측정하였다. 그것들의 결과를 표 1에 나타낸다. 이 폴리이미드를 테트라히드로푸란에 25 중량%의 농도가 되도록 용해시킴으로써 도공용 니스를 수득하였다.

합성예	분자량	유리전이온도 (℃)	열분해 개시온도 (℃)
1	39000	230	452
2	14000	217	456
3	37000	180	450
4	13000	220	451
5	48000	190	450
6	68000	190	450
7	40000	190	455
8	39000	230	450
9	25000	192	450
10	38000	160	450
11	53000	232	450
12	25000	230	453
13	12000	170	450
14	26000	211	458
15	23000	201	451
16	36000	241	452
17	29000	190	452
18	12000	177	456
19	27000	140	455
20	13000	180	451
21	38000	150	453
22	58000	153	453
23	38000	149	455
24	29000	190	453

합성예	분자량	유리전이온도 (℃)	열분해 개시온도 (℃)
25	15000	152	454
26	28000	130	453
27	43000	182	452
28	22000	190	453
29	11000	134	451
30	22000	171	448
31	21000	161	454
32	26000	201	455
33	23000	180	451
34	45000	226	465
35	46000	236	464
36	48000	248	460
37	34000	199	458
38	31000	183	455
39	43000	220	465
40	44000	230	455
41	43000	180	440
42	49000	282	446
43	81000	252	420
44	89000	226	410
45	26000	186	458
46	69000	224	421
47	37000	232	400
48	31000	200	421

표 1 에서 폴리이미드의 분자량 측정은, 테트라히드로푸란을 용리액으로하고, 칼럼은 Shodex 80M × 2를 사용하여 실시하였다. 분자량 값은 GPC에 따른 수평균 분자량이며, 폴리스티렌 환산에 따른 것이다. 유리전이온도는 시차열분석 (질소 중, 10 ℃/분으로 승온) 에 의해 측정되고, 또 열분해 개시온도는 열중량 분석 (질소 중, 10 ℃/분으로 승온) 에 의해 측정된 것이다.

실시예 1

상기 합성예 42 에서 수득된 폴리이미드를 함유하는 도공용 니스를 도포액으로 하고, 박리성의 막두께 50 ㎛ 의 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름 (300 × 500cm)위에 바코터를 사용하여 건조시 층두께가 20 ㎛가 되도록 도포하고, 그 도포층을 열풍순환형 건조기 안에서 150 ℃ 로 5분간 건조시켜 제 1 접착층을 형성시킨다. 이어서, 그 제 1 접착층 위에 합성예 2 에서 수득된 폴리이미드를 함유하는 도공용 니스 (제 1 접착층에 사용된 폴리이미드와는 Tg 가 다른 폴리이미드를 함유하는 도공용 니스)를 도포액으로 하여, 건조시 층두께가 20 ㎛가 되도록 도포하고, 그 도포층을 열풍순환형 건조기 안에서 150℃ 로 10 분간 건조시킴으로써, 제 1 접착층 위에 제 2 접착층을 적층 형성한 두께 40 ㎛의 접착테이프를 제조하였다.

실시예 2 ~ 40

실시예 1 에서, 각 합성예에서 수득된 폴리이미드를 함유하는 도공용 니스 단독 또는 그들 두 종류 이상을 혼합한 것, 또는 그것들에 필터를 첨가한 것으로, Tg 가 다른 이층의 접착층을 형성하는 각종 도포액을 사용한 것 이외에는, 실시예 1 과 완전히 동일하게 하여 각각 접착테이프를 제조하였다.

비교예 1

합성예 10 에서 수득된 도공용 니스를 사용하고 실시예 1 과 동일하게 하여동일한 Tg 의 접착층을 이층 적층한 두께 40 ㎛ 의 접착테이프를 제조하였다.

비교예 2

합성예 10 에서 수득된 도공용 니스를 사용하고. 막두께 25 ㎛ 의 폴리이미드 필름의 양면에 각 접착층의 건조시의 층두께가 20 ㎛ 가 되도록 도포하고, 열풍순환형 건조기 안에서 150 ℃ 로 15 분간 건조시키고, 접착테이프를 제조하였다.

비교예 3

폴리이미드계 니스 (라크 TPI, 미쓰이도아쓰가가꾸샤 제) 의 N-메틸-2-피롤리돈 20 중량% 용액을 준비하였다. 이 용액을 박리성 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름에 도포하고, 열풍순환형 건조기 안에서 150 ℃ 로 120 분간 건조시켰다. 그 위에 동일한 용액을 동일하게 도포하여 150 ℃에서 120 분간 건조하였다. 각 접착층의 건조시의 층두께가 20 ㎛가 되도록 도공시에 조정하였다. 이어서, 그 필름을 깎아서 250 ℃로 60 분간 건조시켜 접착테이프를 제조하였다.

비교예 4

폴리이미드계 니스 (라크 TPI, 미쓰이도아쓰가가꾸샤 제) 의 N-메틸-2-피롤리돈 20중량% 용액을 준비하였다. 이 용액을 사용하여 비교예 2와 동일하게 폴리이미드 필름의 양면에 각 접착층의 건조시의 층두께가 20 ㎛가 되도록 도포하고, 열풍순환형 건조기 안에서 150 ℃ 로 120분간 건조시키고, 추가로 250 ℃ 에서 60 분간 건조시켜 접착테이프를 제조하였다.

각 실시예 및 비교예에 사용된 접착층의 도공용 니스, 필러 종류와 첨가량 및 형성된 접착층의 접착온도를 각각 표 2 에 나타낸다.

접착 테이프	고 Tg 의 접착층		고 Tg 측의 접착온도 (℃)	저 Tg 의 접착층		저 Tg 측의 접착온도 (℃)
	도공용 니스	필러 (중량%)		도공용 니스	필러 (중량%)	
실시예 1	합성예 42	0	370	합성예 2	0	300
실시예 2	합성예 1	0	310	합성예 3	0	260
실시예 3	합성예 11	0	320	합성예 5	0	270
실시예 4	합성예 8	0	310	합성예 6	0	270
실시예 5	합성예 11	0	320	합성예 7	0	270
실시예 6	합성예 43	0	340	합성예 9	0	280
실시예 7	합성예 4	0	300	합성예 10	0	240
실시예 8	합성예 12	0	310	합성예 13	0	250
실시예 9	합성예 16	0	350	합성예 14	0	300
실시예 10	합성예 43	0	340	합성예 15	0	290
실시예 11	합성예 43	0	340	합성예 17	0	270
실시예 12	합성예 34	0	320	합성예 18	0	260
실시예 13	합성예 35	0	320	합성예 19	0	220
실시예 14	합성예 36	0	330	합성예 20	0	260
실시예 15	합성예 39	0	300	합성예 21	0	230
실시예 16	합성예 40	0	310	합성예 22	0	240
실시예 17	합성예 42	0	370	합성예 23	0	230
실시예 18	합성예 43	0	340	합성예 24	0	270
실시예 19	합성예 44	0	310	합성예 25	0	240
실시예 20	합성예 46	0	330	합성예 26	0	210
실시예 21	합성예 47	0	320	합성예 27	0	240
실시예 22	합성예 34	0	320	합성예 28	0	260
실시예 23	합성예 34	0	320	합성예 29	0	250
실시예 24	합성예 43	0	340	합성예 30	0	290
실시예 25	합성예 46	0	330	합성예 31	0	260

접착 테이프	고 Tg 의 접착층		고 Tg 측의 접착온도 (℃)	저 Tg 의 접착층		저 Tg 측의 접착온도 (℃)
	도공용 니스	필러 (중량%)		도공용 니스	필러 (중량%)	
실시예 1	합성예 42	0	370	합성예 2	0	300
실시예 2	합성예 1	0	310	합성예 3	0	260
실시예 3	합성예 11	0	320	합성예 5	0	270
실시예 4	합성예 8	0	310	합성예 6	0	270
실시예 5	합성예 11	0	320	합성예 7	0	270
실시예 6	합성예 43	0	340	합성예 9	0	280
실시예 7	합성예 4	0	300	합성예 10	0	240
실시예 8	합성예 12	0	310	합성예 13	0	250
실시예 9	합성예 16	0	350	합성예 14	0	300
실시예 10	합성예 43	0	340	합성예 15	0	290
실시예 11	합성예 43	0	340	합성예 17	0	270
실시예 12	합성예 34	0	320	합성예 18	0	260
실시예 13	합성예 35	0	320	합성예 19	0	220
실시예 14	합성예 36	0	330	합성예 20	0	260
실시예 15	합성예 39	0	300	합성예 21	0	230
실시예 16	합성예 40	0	310	합성예 22	0	240
실시예 17	합성예 42	0	370	합성예 23	0	230
실시예 18	합성예 43	0	340	합성예 24	0	270
실시예 19	합성예 44	0	310	합성예 25	0	240
실시예 20	합성예 46	0	330	합성예 26	0	210
실시예 21	합성예 47	0	320	합성예 27	0	240
실시예 22	합성예 34	0	320	합성예 28	0	260
실시예 23	합성예 34	0	320	합성예 29	0	250
실시예 24	합성예 43	0	340	합성예 30	0	290
실시예 25	합성예 46	0	330	합성예 31	0	260

또한, 표 중 「실리카」 는, 실리카 필러 (아라가와가가꾸샤 제, 입경 0.07 ㎛)이고, 또, 「알루미나」 는, 알루미나 필러 (쇼와덴꼬샤 제, 입경 0.05 ㎛) 이다.

상기 각 실시예 및 비교예에서 수득된 접착테이프를 평가하기 위해 이하 작업을 실시하였다. 또한, 박리성 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름은 접착테이프 타발(打拔) 전에 박리하고, 리드프레임의 조립을 실시하였다.

(리드프레임의 조립)

도 1에 나타낸 반도체 패키지에 사용되는 리드프레임을 다음에 표시한 순서로 조립하였다.

(a) 접착테이프의 타발

금형에 의한 접착테이프의 링형 타발

(b) 접착테이프의 가접착

열판 위에 금속방열판을 놓고 링형으로 타발한 테이프를 금속방열판에 금속로드로 접착테이프의 고 Tg 측의 면을 눌러서 (4kgf/㎠/1초) 접착하였다. 이 때 접착온도는 고 Tg 측의 접착온도로 표 2 에 나타냈다.

(c) 리드프레임의 조립

상기 공정에서 접착테이프를 접착한 금속방열판과 리드프레임 본체를 위치 맞추고, 가열한 열판 위에서 가열 가압하여, 리드프레임과 금속방열판을 접착테이프를 사이에 두고 맞붙임으로써 (4kgf/㎠/1초) 리드프레임을 조립하였다. 이 때 접착온도는 고 Tg 측의 접착온도로 표 2 에 나타냈다.

(반도체 패키지의 조립)

이어서, 상기에서 수득된 리드프레임을 사용하여 이하 순서로 반도체 패키지를 조립하였다. 리드프레임 조립시에 접착조건 및 경화조건이 다른 것은, 각 접착테이프의 특성이 다르기 때문이다. 여기에서는 각 접착테이프에 최적의 접착조건을 선정하여 그것에 의거하여 접착시켰다.

(a) 다이 본딩 (Die bonding)

반도체 칩을 다이 본딩용 은 페이스트를 사용하여 금속방열판부에 접착하여 , 150 ℃ 에서 2 시간 경화시켰다.

(b) 와이어 본딩 (Wire Bonding)

와이어 본더에 의해 금선으로 반도체 칩 위의 와이어패드와 이너리드 선단부의 은도금 부분을 배선한다.

(c) 몰딩 (Molding)

에폭시계 몰드제로 트랜스퍼 몰딩한다.

(d) 마무리 공정

포밍 (forming), 댐 컷, 아우터 리드부의 도금 등의 공정을 포함하여 패키 지로 마무리 한다.

(접착테이프 및 반도체 패키지의 평가 결과)

(a) 접착력

동판에 리드프레임 조립시의 조건으로 접착테이프를 점착 (테이핑) 한후, 그 10 mm 폭의 테이프의 실온에서의 90 ℃ 박리 강도를 측정하였다. 그 결과, 실시예 1 ~ 40 의 접착테이프의 강도는, 35 ~ 50 g/10mm 인 것에 대해 비교예 2 및 비교예 4의 것은 10 ~ 40 g/10mm 로 변동폭이 크고, 박리 모드는 베이스 필름과 접착층간에서 박리되었다. 또한 비교예 1 및 비교예 3의 접착테이프는 35 ~ 50 g/10mm로 문제가 없었다.

(b) 리드의 매몰상태

리드프레임의 조립시, 접착테이프에 리드핀이 매몰되는 상태를 관찰하였다. 실시예 1 ~ 40 의 접착테이프로는 저 Tg 측에 매몰된 리드핀은 고 Tg 측 층에서 멈추었지만, 비교예 1 및 비교예 3 의 것에서는 매몰된 상태가 핀마다 다르고, 금속방열판과 접촉하는 것도 존재하였다.

(c) 반도체 패키지의 평가

상술한 바와 같이 해서 수득된 패키지에 대해, PCBT 시험 (Pressure Cooker Biased Test) 을 실시하였다. 이 시험 조건은 5 볼트로 인가하고, 121 ℃, 2 기압 100 % RH 에서 실시하여 전기적 신뢰성 시험을 실시하였다. 그 결과 실시예 1 ~ 40 의 접착테이프는, 1000 시간 경과해도 쇼트가 생기지 않았다. 이것에 대해 비교예 4의 것에서는, 쇼트 발생은 없었지만 베이스 필름과 접착제층의 계면에서 박리가 발생하였다.

이상의 결과에서 본 발명의 접착테이프를 사용한 경우에는, 양호한 반도체 패키지를 제작할 수 있는 것에 대해, 비교예의 접착테이프를 사용한 경우엔, 리드가 매몰되거나, 계면에 박리가 발생하는 등 문제가 있어, 비교예의 접착테이프는 전자부품의 제작에 적합하지 않다는 것은 명확하다.

발명의 효과

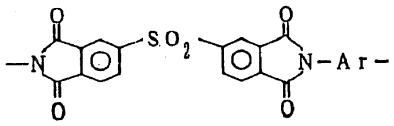
본 발명의 전자부품용 접착테이프는, 상기 시험결과에서 알 수 있듯이 충분한 내열성 및 접착성을 갖고 있어, 전자부품 접착에 매우 신뢰성이 높은 양호한 것으로, 예컨대 리드프레임 고정용 테이프 및 TAB 테이프 등으로서 반도체장치를 구성하는 리드프레임 주변의 부재간, 예컨대 리드핀, 반도체 칩 탑재용 기판, 방열판 및 반도체 칩 자체 등의 접착에 적합하게 사용할 수 있다.

(57) 청구의 범위

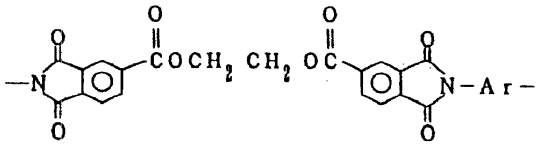
청구항 1.

하기 화학식 (1a)로 표시되는 구조단위 및 하기 화학식 (1b)로 표시되는 구조단위의 1 종 이상 100 ~ 40 몰%와, 하기 화학식 (2a) 로 표시되는 구조단위 및 하기 화학식 (2b) 로 표시되는 구조단위의 1 종 이상 0 ~ 60 몰%로 이루어지는 하나 이상의 폴리이미드를 함유하고, 또, 다른 유리전이온도를 갖는 두 종류의 접착층을 적층하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 전자부품용 접착 테이프:

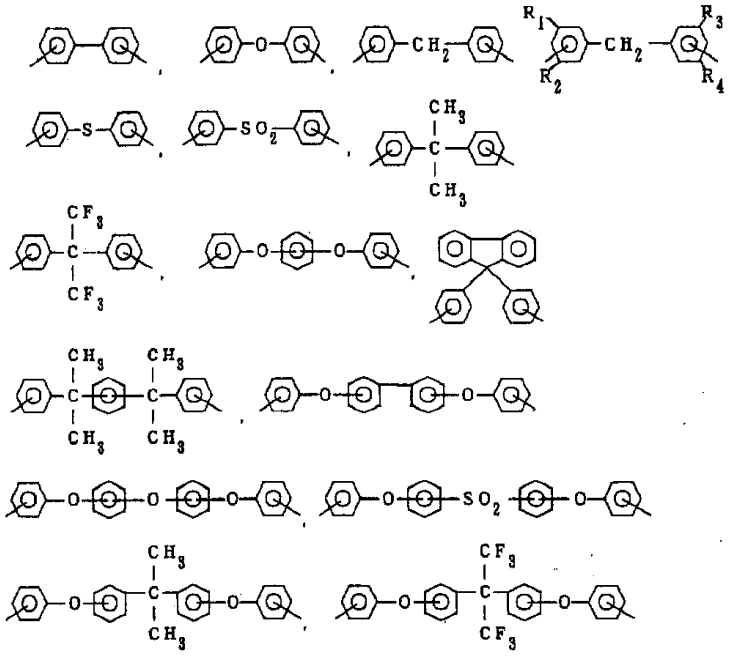
[화학식 1a]



[화학식 1b]

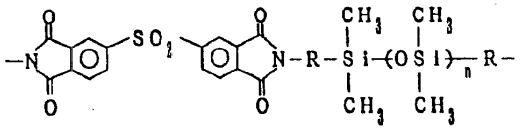


[식 중, Ar 은 방향환을 갖는 하기 구조에서 선택된 2 가의 기를 나타낸다:

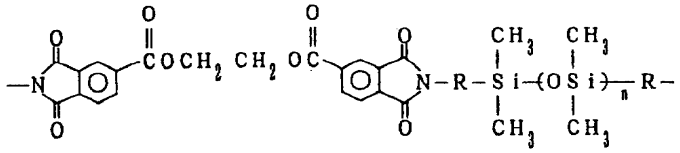


(식 중, R^1, R^2, R^3 및 R^4는 동일하거나 상이할 수 있고, 각각 수소원자, 탄소수 1 ~ 4의 알킬기 또는 탄소수 1 ~ 4의 알콕시기를 나타내지만, R^1 ~ R^4의 모두가 동시에 수소원자인 것은 없다.)];

[화학식 2a]



[화학식 2b]



(식 중, R 은 탄소수 1 ~ 10 의 알킬렌기 또는 메틸렌기가 Si 에 결합된 $-CH_2OC_6H_4-$ 을 나타낸다. n 은 1 ~ 20 의 정수를 의미한다.).

청구항 2.

제 1 항에 있어서, 두 종류의 접착층이 유리전이온도에 있어 40 ℃ 이상의 차이를 갖는 것을 특징으로 하는 전자부품용 접착테이프.

청구항 3.

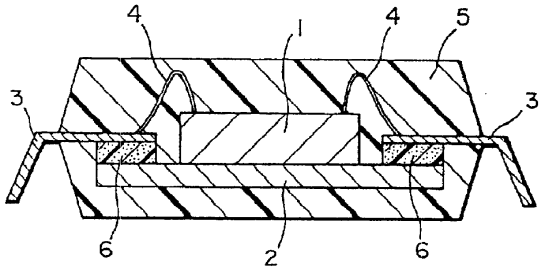
제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 한쪽 또는 양쪽 접착층이 입경 1 ㎛ 이하의 필러를 0.1 ~ 50 중량부 함유하는 것을 특징으로 하는 전자부품용 접착테이프.

청구항 4.

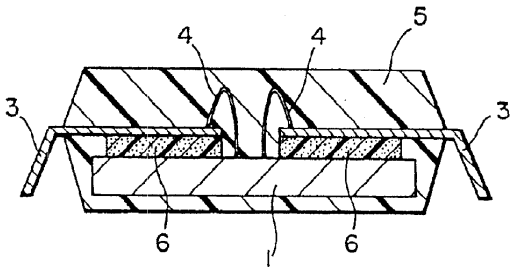
제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 한쪽 또는 양쪽 접착층의 표면에 박리성 필름을 설치한 것을 특징으로 하는 전자부품용 접착테이프.

도면

도면 1



도면 2



도면 3

