



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년04월17일
 (11) 등록번호 10-0823403
 (24) 등록일자 2008년04월11일

(51) Int. Cl.

C08J 5/18 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2003-7009625

(22) 출원일자 2003년07월21일

심사청구일자 2006년12월01일

번역문제출일자 2003년07월21일

(65) 공개번호 10-2003-0071840

(43) 공개일자 2003년09월06일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2002/000392

국제출원일자 2002년01월21일

(87) 국제공개번호 WO 2002/57343

국제공개일자 2002년07월25일

(30) 우선권주장

JP-P-2001-00013139 2001년01월22일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

JP 12200950 A

WO 9937704 A1

WO 8604073 A1

전체 청구항 수 : 총 13 항

심사관 : 박노훈

(54) 폴리아릴케톤수지 필름과 그 금속적층체

(57) 요약

본 발명은 폴리아릴케톤수지 필름과 그 금속적층체에 관한 것으로서,

결정성 폴리아릴에테르케톤수지(A)와 비결정성 폴리에테르이미드수지(B)와의 합계 100중량부에 대해 5~50중량부의 충전제를 함유하는 수지 조성물로 이루어진 필름으로서, 시차주사열량측정법에 의해 가열속도 10℃/분으로 승온했을 때 측정되는 상기 필름의 결정화 피크온도(Tc(A+B)(℃))가 수지(A) 단체의 결정화 피크온도(Tc(A)(℃)) 및 수지(B) 단체 필름의 유리전이온도(Tg(B)(℃))와 하기 식을 만족하는 관계에 있는 것을 특징으로 하는 필름.

$$Tc(A) < Tc(A+B) \leq Tg(B) + 20$$

상기 필름 및 그 위에 금속체가 적층된 금속적층체는 인열저항성, 치수안정성 등이 우수하고, 전자용 부재에 적합한 것을 특징으로 한다.

특허청구의 범위

청구항 1

결정성 폴리아릴케톤수지(A), 비결정성 폴리에테르이미드수지(B), 및 수지(A)와 수지(B)와의 합계 100중량부에 대해 5~50중량부의 충전제를 함유하는 수지 조성물로 이루어진 필름으로서,

상기 필름을 시차주사열량측정에 의해 가열속도 10℃/분으로 승온했을 때 측정되는 결정화 피크온도[Tc(A+B)]가 하기 수학적 1을 만족하는 것을 특징으로 하는 필름:

(수학적 1)

$$Tc(A) < Tc(A+B) \leq Tg(B) - 14.7$$

[상기 수학적 1에서, 각 특성값은 모두 시차주사열량측정에 의해 가열속도 10℃/분으로 승온했을 때 측정되는 값이고, Tc(A)는 결정성 폴리아릴케톤수지(A) 단체의 결정화 피크온도(℃), Tc(A+B)는 상기 필름의 결정화 피크온도(℃), Tg(B)는 비결정성 폴리에테르이미드수지(B) 단체 필름의 유리전이온도(℃)를 나타낸다]

청구항 2

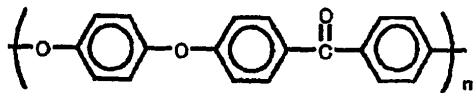
삭제

청구항 3

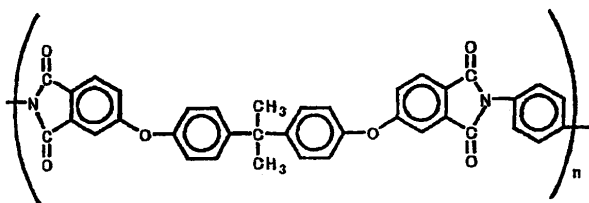
제 1 항에 있어서,

결정성 폴리아릴케톤수지(A)가 하기 화학식 1의 반복 단위를 갖는 폴리에테르에테르케톤수지이고, 비결정성 폴리에테르이미드수지(B)가 하기 화학식 2의 반복 단위를 갖는 폴리에테르이미드수지인 것을 특징으로 하는 필름:

(화학식 1)



(화학식 2)



청구항 4

제 1 항 또는 제 3 항에 있어서,

충전제가 무기충전제이고, 또 결정성 폴리아릴케톤수지(A)와 비결정성 폴리에테르이미드수지(B)와의 합계 100중량부에 대해 10~40중량부로 함유되어 있는 것을 특징으로 하는 필름.

청구항 5

제 1 항 또는 제 3 항에 있어서,

결정성 폴리아릴케톤 수지(A)와 비결정성 폴리에테르이미드 수지(B)로 이루어진 혼합 수지의 결정 용해 피크 온도가 260℃ 이상이고, 또 혼합 중량비가 A/B=70~30/30~70인 것을 특징으로 하는 필름.

청구항 6

제 1 항에 기재된 필름을 결정화 처리하여 수득되는 것을 특징으로 하는 필름.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

결정화 처리가 아우트라인(out-line) 결정화법에 의해 실시되는 것을 특징으로 하는 필름.

청구항 8

제 6 항 또는 제 7 항에 있어서,

선팽창계수가 $30 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 이하이고, 또 인열저항값(JIS C2151에 준거)이 종방향 및 횡방향 모두 50MPa이상인 것을 특징으로 하는 필름.

청구항 9

제 1 항, 제 3 항, 제 6 항 및 제 7 항 중 어느 한 항에 기재된 필름의 한면 이상에 접착층을 통하지 않고 금속체가 적층되는 것을 특징으로 하는 금속적층체.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

금속체가 구리, 알루미늄 또는 스테인레스인 것을 특징으로 하는 금속적층체.

청구항 11

제 9 항에 있어서,

금속체가 열융착에 의해 필름에 적층되어 있는 것을 특징으로 하는 금속적층체.

청구항 12

결정성 폴리아릴케톤수지(A), 비결정성 폴리에테르이미드수지(B), 및 수지(A)와 수지(B)의 합계 100중량부에 대해 5~50중량부의 충전제를 함유하는 결정화처리된 필름으로서, $30 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 이하의 선팽창계수와, 종방향 및 횡방향 모두 50MPa 이상의 인열저항값(JIS C2151에 준거)을 갖는 것을 특징으로 하는 필름.

청구항 13

제 12 항에 기재된 필름에 금속체가 적층되어 이루어진 것을 특징으로 하는 금속적층체.

청구항 14

제 13 항에 있어서,

금속체가 구리, 알루미늄 또는 스테인레스인 것을 특징으로 하는 금속적층체.

명세서

기술분야

<1> 본 발명은 인열저항값(tear resistance)이 향상되고, 프린트배선기판 등의 전자용 부재등으로서 적합하게 사용할 수 있는 폴리아릴케톤수지 필름 및 상기 필름상의 적어도 한면에 금속체가 적층되어 이루어진 금속적층체에 관한 것이다.

배경기술

<2> 폴리에테르에테르케톤수지로 대표되는 결정성 폴리아릴케톤수지는 내열성, 난연성, 내가수분해성, 내약품성 등이 우수하기 때문에 항공기 부품, 전기·전자부품을 중심으로 많이 채용되고 있다. 그러나, 폴리아릴케톤수지

는 원료가격이 매우 고가이고, 수지 자체의 유리 전이 온도가 약 140~170℃ 정도로 비교적 낮기 때문에 내열성 등의 개량 검토가 여러가지 실시되어 왔다. 그 중에서도 양호한 상용성을 나타내는 계(系)로서 비결정성 폴리에테르이미드수지와와의 혼합이 주목되어 왔다.

- <3> 예를 들면 일본 특개소59-187054호 공보나 일본 특표소61-500023호 공보에는 결정성 폴리아릴케톤수지와 비결정성 폴리에테르이미드수지와의 혼합 조성물이 개시되어 있고, 또 일본 특개소59-115353호 공보에는 이것들의 조성물이 회로판 기체에 사용되는 것도 개시되어 있다. 또, 본 발명자들도 일본 특개2000-38464호 공보, 일본 특개2000-200950호 공보 등에서 상기 혼합 조성물을 이용한 프린트배선기판과 그 제조방법을 제안하고 있다.
- <4> 그러나, 결정성 폴리아릴케톤수지와 비결정성 폴리에테르이미드수지와의 혼합 조성물(통상, 치수 안정성 향상을 위해 무기충전체 등을 함유함)로 이루어진 필름을 이용하여 가요성 프린트 배선 기판을 제작하면 치수안정성이나 내열성 등은 양호하지만, 기계적 강도, 특히 인열저항값은 반드시 충분한 수준으로는 되지 못하고, 내절성(耐折性), 내굴곡성(耐屈曲性)이 떨어진다. 따라서, 기판의 접속신뢰성을 확보할 수 없고, 용도 범위가 한정되어 버리는 문제가 있다. 또, 기판가공공정에서의 핸들링 적성(適性)이 불충분한 문제도 있어, 이것들의 개량이 요구되고 있다.
- <5> 따라서, 본 발명의 목적은 전자용 부재 등으로서 양호한, 특히 인열저항값이 향상된 폴리아릴케톤계 수지 필름 및 상기 필름이 적층되어 이루어진 금속적층체를 제공하는데 있다.

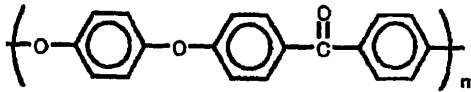
발명의 상세한 설명

- <6> 본 발명자들은 예의 검토를 거듭한 결과, 특정의 결정화 특성을 갖는 결정성 폴리아릴케톤수지와 비결정성 폴리에테르이미드수지와의 혼합 수지 조성물을 주성분으로서 이용함으로써 상기 과제를 해결할 수 있는 것을 발견하고, 본 발명을 완성하는데 이르렀다. 즉, 본 발명은 하기의 것이다.
- <7> 결정성 폴리아릴케톤수지(A), 비결정성 폴리에테르이미드수지(B) 및, 수지(A)와 수지(B)와의 합계 100중량부에 대해 5~50중량부의 충전체를 함유한 수지조성물로 이루어진 필름으로서, 상기 필름을 시차주사열량 측정에 의해 가열속도 10℃/분으로 승온했을 때 측정되는 결정화 피크 온도[Tc(A+B)]가 하기 수학적 식 1을 만족하는 것을 특징으로 하는 필름:

수학적 식 1

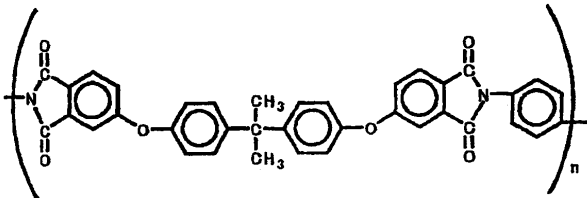
- <8> $Tc(A) < Tc(A+B) \leq Tg(B) - 14.7$
- <9> 상기 수학적 식 1에서, 각 특성값은 모두 시차주사열량 측정에 의해 가열속도 10℃/분으로 승온했을 때 측정되는 값이고, Tc(A)는 결정성 폴리아릴케톤수지(A) 단체(單體)의 결정화 피크 온도(℃)[Tc(A+B)]는 상기 필름의 결정화 피크온도(℃), Tg(B)는 비결정성 폴리에테르이미드수지(B) 단체 필름의 유리전이온도(℃)를 나타낸다.
- <10> 본 발명의 바람직한 양태는 하기와 같다.
- <11> 삭제
- <12> 삭제
- <13> 삭제
- <14> 상기 결정성 폴리아릴케톤수지(A)가 하기 화학식 1의 반복 단위를 갖는 폴리에테르에테르케톤수지이고, 상기 비결정성 폴리에테르이미드수지(B)가 하기 화학식 2의 반복 단위를 갖는 폴리에테르이미드수지인 상기 필름.

화학식 1



<15>

화학식 2



<16>

<17> 상기 충전제가 무기충전제이고, 또 결정성 폴리아릴케톤수지(A)와 비결정성 폴리에테르이미드수지(B)와의 합계 100중량부에 대해 10~40중량부로 함유되어 있는 것을 특징으로 하는 필름.

<18> 상기 결정성 폴리아릴케톤수지(A)와 상기 비결정성 폴리에테르이미드수지(B)로 이루어진 혼합수지의 결정융해 피크온도가 260℃이상이고, 또 혼합 중량비가 A/B=70~30/30~70인 것을 특징으로 하는 필름.

<19> 상기 어느 하나의 필름을 결정화처리하여 얻어지는 필름.

<20> 결정화처리가 아우트라인 결정화법에 의해 실시되는 것을 특징으로 하는 상기 필름.

<21> 선팅창계수가 $30 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 이하이고, 또 인열저항값(JIS C2151에 준거)이 종방향 및 횡방향 모두 50MPa 이상인 것을 특징으로 하는 상기 결정화처리된 필름.

<22> 또, 본 발명은 상기 어느 하나의 필름의 적어도 한면에 접착층을 통하지 않고 금속체가 적층되어 이루어진 것을 특징으로 하는 금속적층체에 관한 것이다.

<23> 바람직하게는 상기 금속체가 구리, 알루미늄 또는 스테인레스이고, 또 상기 금속체가 열융착에 의해 필름에 적층된다.

또, 본 발명은 결정성 폴리아릴케톤수지(A), 비결정성 폴리에테르이미드수지(B) 및, 수지(A)와 수지(B)와의 합계 100중량부에 대해 5~50중량부의 충전제를 포함하고, 결정화처리된 필름으로서, $30 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 이하의 선팅창계수 및 종방향 및 횡방향 모두 50MPa이상의 인열저항값을 갖는 것을 특징으로 하는 필름에 관한 것이다.

상기 필름에 금속체가 적층되어 이루어진 금속적층체도 제공된다.

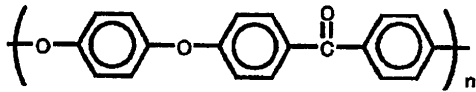
바람직하게는 상기 금속체가 구리, 알루미늄 또는 스테인레스이다.

실시예

<24> 본 발명의 필름은 결정성 폴리아릴케톤수지(A)와 비결정성 폴리에테르이미드수지(B)로 이루어진 혼합수지 100중량부에 대해 충전제를 5~50중량부의 범위로 혼합한 조성물로 조제되는 필름이다. 본 발명에서 말하는 필름에는 두께가 비교적 두꺼운 500 μm 정도 이상의 시트도 포함된다.

<25> 본 발명에서 사용되는 결정성 폴리아릴케톤수지는 그 구조단위에 방향핵(芳香核) 결합, 에테르 결합 및 케톤 결합을 포함하는 열가소성 수지이고, 그 대표예로서는 폴리에테르케톤, 폴리에테르에테르케톤, 폴리에테르케톤케톤 등이 있다. 본 발명에서는 하기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 갖는 폴리에테르에테르케톤이 바람직하게 사용된다. 이 반복단위를 갖는 폴리에테르에테르케톤은 VICTREX사제의 상품명 「PEEK151G」, 「PEEK381G」, 「PEEK450G」 등으로서 시판되고 있다. 또, 결정성 폴리아릴케톤수지는 1종류를 단독으로, 2종류이상을 조합하여 이용할 수 있다.

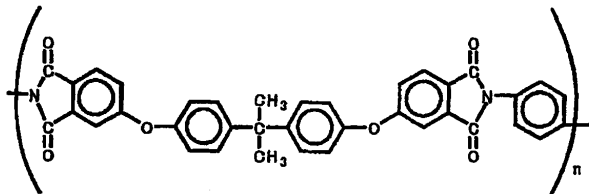
<26> (화학식 1)



<27>

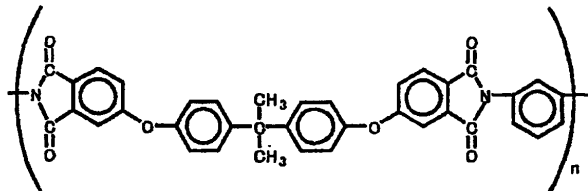
<28> 또, 비결정성 폴리에테르이미드수지는 그 구조단위에 방향족 결합, 에테르 결합 및 이미드 결합을 포함하는 비결정성 열가소성수지이다. 예로서, 하기 화학식 2, 3으로 표시되는 반복 단위를 갖는 폴리에테르이미드를 들 수 있고, 각각 제너럴일렉트릭사제의 상품명 「Ultem CRS5001」, 「Ultem 1000」으로서 시판되고 있다. 본 발명에서는 결정성 폴리아릴케톤수지와 혼합했을 때 후술하는 결정화 특성을 만족하면, 임의의 비결정성 폴리에테르이미드수지를 사용할 수 있다. 본 발명에서는 하기 화학식 2로 표시되는 반복단위를 갖는 폴리에테르이미드가 특히 적합하게 사용된다. 그 이유를, 본 발명을 한정하는 취지가 아니라 고찰하면 상기 화학식 1을 갖는 폴리에테르에테르케톤과 하기 화학식 2를 갖는 폴리에테르이미드수지와 혼합 조성물은 분자간의 전자적인 상호작용이 상기 화학식 1을 갖는 폴리에테르에테르케톤과 하기 화학식 3을 갖는 폴리에테르이미드수지와 혼합 조성물과는 다르고, 상용성이 다르기 때문에 특유의 고차구조를 형성하여, 이것도 인열저항값의 향상에 기여하고 있다고 생각된다.

<29> (화학식 2)



<30>

화학식 3



<31>

<32> 비결정성 폴리에테르이미드수지는 공지된 제조방법에 의해 조제된다. 통상, 상기 화학식 2를 갖는 비결정성 폴리에테르이미드수지는 4,4'-[이소프로필리덴비스(p-페닐렌옥시)디프탈산 이무수물과 p-페닐렌디아민의 중축합물로서 얻어진다. 또 상기 화학식 3을 갖는 비결정성 폴리에테르이미드수지는 4,4'-[이소프로필리덴비스(p-페닐렌옥시)디프탈산 이무수물과 m-페닐렌디아민의 중축합물로서 공지된 방법에 의해 합성된다. 또, 상기한 비결정성 폴리에테르이미드수지에는 본 발명의 주지(主旨)를 이탈하지 않는 범위에서 공중합 가능한 다른 단량체 단위를 도입해도 관계없다. 또, 사용하는 비결정성 폴리에테르이미드수지는 1종류를 단독으로, 2종류 이상을 조합하여 이용할 수 있다.

<33> 본 발명의 필름을 프린트 배선 기관 등의 전자용 기관의 기재로서 적용할 경우에는 결정성 폴리아릴케톤수지(A)와 비결정성 폴리에테르이미드수지(B)와의 혼합수지의 결정용해 피크온도가 260℃ 이상이고, 또 폴리아릴케톤수지(A)와 비결정성 폴리에테르이미드수지(B)의 혼합 중량비가 A/B=70~30/30~70인 것이 바람직하다.

<34> 여기서, 결정성 폴리아릴케톤수지가 70중량%를 초과하거나 또는 비결정성 폴리에테르이미드수지가 30중량% 미만에서는 혼합수지 전체로서의 유리전이온도의 향상이 적고, 내열성이 불충분해진다. 또, 결정화에 따른 체적수축(치수변화)이 커지고, 회로기관으로서의 신뢰성이 부족한 경우가 있어 바람직하지 않다.

<35> 또, 결정성 폴리아릴케톤수지가 30중량% 미만 또는 비결정성 폴리에테르이미드수지가 70중량%를 초과하면 혼합수지 전체로서의 결정성이 낮고, 또 결정화 속도도 늦어지게 되어, 비록 혼합수지의 결정용해 피크온도가 260℃ 이상이라도 땀납 내열성이 불충분하여 바람직하지 않다.

- <36> 상기로부터 본 발명에서는 상기 결정성 폴리아릴케톤수지 65~35중량%와 비결정성 폴리에테르이미드수지 35~65중량%를 포함하는 수지 조성물이 전자용 기관의 기재로서 특히 바람직하게 이용된다.
- <37> 또, 상기한 수지조성물 100중량부에 대해 혼합하는 충전제가 50중량부를 초과하면 필름의 가동성, 인열저항값이 현저히 저하되기 때문에 바람직하지 않다. 한편, 5중량부 미만에서는 선행창계수를 저하하여 치수 안정성을 향상시키는 효과가 적기 때문에 바람직하지 않다. 이 때문에 바람직한 충전제의 혼합량은 상기한 수지 조성물 100중량부에 대해 10~40중량부이고, 또 필름의 치수안정성과 가동성과의 관계 또는 인열저항값과의 관계의 균형을 중시할 경우에는 20~35중량부의 범위로 제어하는 것이 바람직하다.
- <38> 또, 사용하는 충전제로서는 특별히 제한은 없고, 공지된 것을 사용할 수 있다. 예를 들면 탈크, 마이카, 클레이, 유리, 알루미늄, 실리카, 질화알루미늄, 질화규소 등의 무기충전제, 유리섬유나 아라미드섬유 등의 섬유를 들 수 있고, 이것들은 1종류를 단독으로, 2종류 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 또, 사용하는 충전제로는 티타네이트 등의 커플링제 처리, 지방산, 수지산, 각종 계면활성제 처리 등의 표면 처리를 실시해도 좋다. 특히 본 발명을 프린트 배선기판에 적용할 경우에는 평균 입자직경이 1~20 μ m정도, 평균 에스펙트비(입자직경/두께)가 20~30정도 이상, 특히 50 이상의 무기충전제가 바람직하게 사용된다.
- <39> 계속해서 본 발명의 필름은 상기한 수지조성물로 이루어진 필름으로서, 상기 필름을 시차주사열량 측정에 의해 가열속도 10 $^{\circ}$ C/분으로 승온했을 때 측정되는 결정화 피크온도 [Tc(A+B)]가 하기 수학적식을 만족하는 것으로 한다.
- <40> (수학적식)
- <41> $Tc(A) < Tc(A+B) \leq Tg(B)+20$
- <42> 상기 수학적식에서, 각 특성값은 모두 시차주사열량 측정에 의해 가열속도 10 $^{\circ}$ C/분으로 승온했을 때 측정되는 값이고, Tc(A)는 결정성 폴리아릴케톤수지(A) 단체의 결정화 피크온도($^{\circ}$ C), Tc(A+B)는 본 발명의 필름의 결정화 피크온도($^{\circ}$ C), Tg(B)는 비결정성 폴리에테르이미드수지(B) 단체 필름의 유리전이온도($^{\circ}$ C)를 나타낸다.
- <43> Tc(A+B)가 Tg(B)+20를 초과하면, 즉 본 발명 필름의 결정화 피크온도가 비결정성 폴리에테르이미드수지(B) 단체 필름의 유리전이온도 +20 $^{\circ}$ C를 초과하면, 결정화처리를 실시할 때 인열저항값의 저하가 커지고, 접촉신뢰성이나 핸들링 적성 등이 저하하기 쉬워 바람직하지 않다. 이 이유를, 본 발명을 한정하는 취지가 아니라 고찰하면 필름의 결정화가 완료되기 전에 비결정성 폴리에테르이미드수지(B) 성분의 분자운동성이 격해지고, 폴리아릴케톤수지(A)의 결정 성분에 유래하는 구형상 결정(球晶) 등의 결정 구조가 고도로 성장하여, 이것들의 계면이 결합이 되어 인열저항값의 저하를 초래하는 것이라고 생각할 수 있다.
- <44> 한편, Tc(A+B)가 Tc(A)와 동일하고, 즉 본 발명 필름의 결정화 피크온도가 결정성 폴리아릴케톤수지(A) 단체의 비결정 필름의 결정화 피크온도와 동일한 것은 상용성이 나쁘고, 필름의 기계적 특성이나 외관 등의 악화를 초래하기 쉬워 바람직하지 않다. 이 때문에 바람직한 결정화 피크온도 Tc(A+B)의 범위는 Tc(A)+5 $^{\circ}$ C 이상, Tg(B)+15 $^{\circ}$ C 이하, 특히 Tc(A)+10 $^{\circ}$ C 이상, Tg(B) 이하이다.
- <45> 상기 필름을 결정화처리하는 것에 의해 내열성을 향상시킬 수 있다. 결정화처리의 정도는, 예를 들면 시차주사열량 분석에 있어서, $(\Delta H_m - \Delta H_c) / \Delta H_m$ 의 값으로 모니터할 수 있다. 본 발명에서는 바람직하게는 하기 수학적식 2가 만족되도록 결정화를 실시한다.

수학적식 2

- <46> $0.90 \leq [(\Delta H_m - \Delta H_c) / \Delta H_m]$
- <47> 상기 수학적식 2에서, ΔH_m 은 시차주사열량측정에 의해 승온했을 때 측정되는 결정용해열량(J/g)이고, ΔH_c 는 승온 중의 결정화에 의해 발생하는 결정화열량(J/g)이다. 상기 수치의 최대값은 1.0이고, 수치가 클수록 결정화가 진행되는 것을 의미한다. 상기 수치가 0.90미만에서는 치수안정성 및/또는 내열성이 불충분해지는 경우가 있어 바람직하지 않다.
- <48> 본 발명에 있어서, 결정 용해 열량 [ΔH_m (J/g)]과 결정화 열량 [ΔH_c (J/g)]은 파킹엘마사제 DSC-7를 이용하여 시료 10mg을 JIS-K7122에 준하여, 가열속도 10 $^{\circ}$ C/분으로 실온에서 400 $^{\circ}$ C까지 승온했을 때의 서모그램에서 구했다.
- <49> 상기 $[(\Delta H_m - \Delta H_c) / \Delta H_m]$ 의 값은 원료 중합체의 종류, 분자량, 조성물의 비율 등에도 의존하지만, 필름의 성형·가공조건에 의해 크게 의존한다. 원료 중합체를 용융하여 막을 제조한 후, 급속히 냉각하면 상기 수치가 작

은 필름을 얻을 수 있다. 상기 필름에 결정화처리를 실시하여 상기 수치를 크게 할 수 있다.

- <50> 여기서, 결정화처리의 방식이나 시간은 특별히 한정받지 않지만, 예를 들면 압출 캐스트 시에 결정화시키는 방법(캐스트 결정화법)이나 막 제조 라인내에서 열처리 롤이나 열풍로 등에 의해 결정화시키는 방법(인라인 결정화법) 및 막제조 라인외에서 항온조나 열프레스 등에 의해 결정화시키는 방법(아우트라인 결정화법) 등을 예로 들 수 있다.
- <51> 본 발명에서는 생산의 안정성 및 물성의 균일성 때문에 아우트라인 결정화법이 바람직하게 사용된다. 또, 열처리 시간에 대해서는 상기 수식식 2의 수치가 0.90이상인 되도록 하면 좋고, 수초~수십시간, 바람직하게는 수분에서 3시간 정도의 범위를 적용할 수 있다.
- <52> 본 발명의 결정화처리된 필름은 선팅창계수가 $30 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 이하이고, 또 인열저항값이 종방향 및 횡방향 모두 적어도 40MPa 이상, 바람직하게는 50MPa 이상인 것이 바람직하다. 이와 같은 필름은 가요성 프린트 배선기판 등의 전자용 기판의 기재로서 특히 적합하다.
- <53> 여기서, 선팅창계수가 $30 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 를 초과하면 금속박을 적층한 경우에 켈이나 휘어짐이 생기기 쉽고, 또 치수 안정성이 불충분해진다. 바람직한 선팅창계수의 범위는 사용하는 금속박의 종류나 표리면에 형성하는 회로 패턴, 적층 구성 등에 따라서 다르지만, 대략 $10 \times 10^{-6} \sim 25 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 정도이다. 또, 인열저항값이 40MPa미만이면 가요성 프린트 배선기판 등의 얇은 두께 기판에 있어서는 접속신뢰성이 불충분하거나 또는 기판 가공공정에서의 핸들링 적성이 불충분해지는 경우가 있어 바람직하지 않다. 또, 본 발명의 인열저항값은 JIS C2151의 인열저항 시험에 준거하여 두께 75 μm 의 필름에서 폭 15mm, 길이 300mm의 시험편을 잘라내고, 시험금구(B)를 이용하여 인장속도 500mm/분의 조건으로 측정된 값이다.
- <54> 본 발명 필름을 구성하는 수지 조성물에는 그 성질을 손상시키지 않을 정도로 다른 수지나 충전제 이외의 각종 첨가제, 예를 들면 열안정제, 자외선흡수제, 광안정제, 핵제(核劑), 착색제, 활제(滑劑), 난연제 등을 적절히 배합해도 좋다. 또, 충전제를 함유한 각종 첨가제의 혼합 방법은 공지된 방법을 이용할 수 있다. 예를 들면 (a) 각종 첨가제를 결정성 폴리아릴케톤수지 및/또는 비결정성 폴리에테르이미드수지 등의 적당한 베이스수지에 고농도(대표적인 함유량으로서는 10~60중량% 정도)로 혼합한 마스터배치를 별도로 제작해두고, 이것을 사용하는 수지에 농도를 조정하여 혼합하고, 혼련기나 압출기 등을 이용하여 기계적으로 혼합하는 방법, (b) 사용하는 수지에 직접 각종 첨가제를 혼련기나 압출기 등을 이용하여 기계적으로 혼합하는 방법 등을 들 수 있다. 상기 혼합방법중에서는 (a)의 마스터배치를 제작하여, 혼합하는 방법이 분산성이나 작업성의 관점에서 바람직하다. 또, 필름의 표면에는 핸들링성의 개량 등을 위해 엠보스 가공이나 콜로나처리 등을 적절히 실시해도 관계없다.
- <55> 본 발명 필름의 제막 방법으로는 공지된 방법, 예를 들면 T다이를 이용하는 압출캐스트법이나 카렌더법 등을 채용할 수 있고, 특별히 한정되지 않지만 필름의 제막성이나 안정생산성 등의 면에서 T다이를 이용하는 압출 캐스트법이 바람직하다. T다이를 이용하는 압출캐스트법에서의 성형 온도는 조성물의 유동 특성이나 제막성 등에 따라서 적절히 조정되지만, 대략 용점 이상, 430 $^{\circ}\text{C}$ 이하이다.
- <56> 또, 상기 필름의 두께는 특별히 제한받지 않지만 통상 10~800 μm 정도이다.
- <57> 계속해서 본 발명의 금속적층체는 상기한 필름의 적어도 한면에 접착층을 통하지 않고 금속체가 적층되어 이루어진 금속적층체이다. 상기 적층체는 예를 들면 수화식을 만족하는 필름의 한면에 금속체를 열융착시키는 것에 의해 얻을 수 있다. 열융착시에는 가압해도 좋다. 바람직하게는 $[(\Delta H_m - \Delta H_c) / \Delta H_m]$ 의 값이 0.5이하인 필름을 이용한다. 상기 수치가 0.50을 초과하면 금속체와의 적층을 고온에서 실시하는 것이 필요해지거나 또는 다층화가 곤란해지는 경우가 있기 때문에 바람직하지 않다. 필름에 금속을 적층한 후에 필름의 결정화처리를 실시하고, $[(\Delta H_m - \Delta H_c) / \Delta H_m]$ 의 값을 0.90이상으로 하면 적층체의 내열성을 높일 수 있다.
- <58> 금속체와 필름을 접착층을 통하지 않고 열융착시키는 방법으로는 공지된 방법을 채용할 수 있다. 예를 들면 원하는 열융착 온도로 설정된 프레스 장치로 필름과 금속체를 가압하는 방법, 미리 열융착 온도로 가열시킨 금속체를 필름에 압착하는 방법, 열융착 온도로 설정된 열(熱) 롤로 필름과 금속체를 연속적으로 가압하는 방법, 또는 이것들을 조합한 방법 등을 들 수 있다. 프레스 장치를 이용한 경우 프레스 압력은 면(面)압력으로 0.98~9.8MPa(10~100Kg/cm 2) 정도의 범위로 감압도 973hPa(헥토파스칼) 정도의 감압하에서 실시하면 금속체의 산화를 방지할 수 있어 바람직하다. 또, 각각의 필름과 금속체는 필름과 금속체의 한면끼리 접합(적층)되어도 좋고, 한쪽 면 또는 각각의 양 면이 접합(적층)되는 형상이라도 좋다.
- <59> 또, 본 발명의 금속적층체를 가요성 프린트 배선기판, 리지드-플렉서블 기판(rigid-flexible board), 빌트업 다

층기판(built-up multilayer board), 일괄다층기판(bundled multilayer board), 금속베이스기판 등의 전자용 기판의 기재로서 적용하는 경우에 있어서, 금속체에 도전성 회로를 형성시키는 방법에 대해서도 에칭 등의 공지된 방법을 채용할 수 있고, 특별히 한정되지 않는다. 또, 다층기판으로 한 경우의 층간접속 방법으로서, 예를 들면 관통홀(through-hole)에 구리 도금하는 방법이나 관통홀, 이너바이어홀(inner via hole) 중에 도전성 페이스트나 땀납 볼을 충전하는 방법, 미세한 도전입자를 함유한 절연층에 의한 이방(異方) 도전성 재료를 응용하는 방법 등을 들 수 있다.

<60> 본 발명에 사용되는 금속체로서는 구리, 은, 금, 철, 아연, 알루미늄, 마그네슘, 니켈 등, 또는 이것들의 합금류를 예로 들 수 있다. 이것들은 1종류를 단독으로, 또는 2종류 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 또, 본 발명을 벗어나지 않는 범위의 표면처리, 예를 들면 아미노실란제 등에 의한 처리가 실시된 금속이라도 좋다.

<61> 금속체의 형상으로는 구조부재로서의 형상 외에 전기, 전자회로를 형성하기 위한 세선이나 에칭처리로 회로를 형성하기 위한 박상(箔狀) (두께 3~70 μ m 정도) 등을 예로 들 수 있다. 방열을 주목적으로 하기 위해서는 알루미늄(판, 박)이, 내식성, 고강도, 고전기저항성 등이 필요한 경우에는 스테레스(판, 박)가 바람직하고, 복잡하고 미세한 회로 형성을 위해서는 구리박인 것이 바람직하다. 이 경우 표면을 흑색산화처리 등의 화성(化成)처리를 실시한 것이 바람직하게 사용된다. 금속체는 접촉효과를 높이기 위해 혼합수지성형체와의 접촉면(겹치는 면)측을 미리 화학적 또는 기계적으로 조화(粗化)한 것을 사용하는 것이 바람직하다. 표면조화처리된 구리박의 구체예로서는 전해구리박을 제조할 때 전기화학적으로 처리된 조화 구리박 등을 예로 들 수 있다.

<62> (실시예)

<63> 이하에 실시예에서 더 자세히 설명하겠지만, 이것들에 의해 본 발명은 전혀 제한을 받지 않는다. 또, 본 명세서중에 표시되는 필름에 대한 여러가지 측정값 및 평가는 다음과 같이 하여 실시했다. 여기서, 필름의 압출기로부터의 흐름 방향을 종방향, 그 직교방향을 횡방향이라고 한다.

<64> (1) 유리전이온도(Tg), 결정화피크온도(Tc), 결정용해피크온도(Tm)

<65> 파킹엘마(주)제 DSC-7를 이용하여 시료 10mg을 JIS K7121에 준해 가열속도를 10 $^{\circ}$ C/분으로 승온했을 때의 서모그램으로부터 구했다.

<66> (2) $(\Delta H_m - \Delta H_c) / \Delta H_m$

<67> 파킹엘마(주) 제 DSC-7를 이용하여 시료 10mg을 JIS K7122에 준하여 가열속도를 10 $^{\circ}$ C/분으로 승온했을 때의 서모그램으로부터, 결정용해 열량[ΔH_m (J/g)]과 결정화 열량[ΔH_c (J/g)]을 구해 산출했다.

<68> (3) 선팽창계수

<69> 세이코인스트루먼트(주)제의 열응력 변형 측정장치 TMA/SS6100을 이용하여 필름으로부터 잘라낸 단축형상(短冊狀)의 시험편(길이 10mm, 단면적 1mm²)을 인장하중 9.807 $\times 10^{-4}$ N으로 고정하고, 30 $^{\circ}$ C에서 5 $^{\circ}$ C/분의 비율로 220 $^{\circ}$ C까지 승온시키고, 종방향[$\alpha 1$ (종)]과 횡방향[$\alpha 1$ (횡)]의 열팽창량의 온도 의존성을 구했다.

<70> (4) 인열저항값

<71> JIS C2151의 인열저항시험에 준거하여 두께 75 μ m의 필름에서 폭 15mm, 길이 300mm의 시험편을 잘라내고, 시험금구(B)를 이용하여 인장속도 500mm/분의 조건으로 종방향 및 횡방향을 측정했다.

<72> (5) 접착강도

<73> JIS C6481의 상태(常態)의 박리 강도에 준거하여 측정했다.

<74> (6) 땀납 내열성

<75> JIS C6481의 상태의 땀납 내열성에 준거하고, 260 $^{\circ}$ C의 땀납욕에 시험편을 구리박측과 땀납욕이 접촉하도록 20초간 띄우고, 실온까지 냉각한 후, 팽창이나 벗겨짐 등의 유무를 육안으로 조사하고, 양부(良否)를 판정했다.

<76> 실시예 1

<77> 표 1에 나타내는 바와 같이 폴리에테르에테르케톤수지[빅트렉스사제, PEEK381G, Tg:143 $^{\circ}$ C, Tc:169 $^{\circ}$ C, Tm:334 $^{\circ}$ C](이하, 간단히 PEEK라고 약칭하는 것이 있음) 70중량부와, 폴리에테르이미드수지[제너럴일렉트릭사제, Ultem-CRS5001, Tg:226 $^{\circ}$ C](이하, 간단히 PEI-1이라고 약칭하는 것이 있음) 30중량부 및 시판되는 마이카(평균 입자직경:10 μ m, 에스펙트비:50) 25중량부로 이루어진 혼합 조성물을 T다이를 구비한 압출기를 이용하여 설정온

도 380℃에서 혼련하고, 160℃의 캐스트롤로 급냉 제막하는 것에 의해 두께 75 μ m의 필름(이하, 비결정 필름이라고 약칭함)을 얻었다. 또, 얻어진 필름을 230℃의 항온조에서 180분간 결정화처리하는 것에 의해 결정화처리 완료 필름(이하, 결정화 필름이라고 약칭함)을 얻었다. 비결정 및 결정화 필름을 이용하여 평가하여 열특성이나 인열저항값 등의 평가결과를 표 1에 나타내었다.

<78> 실시예 2

<79> 표 1에 나타내는 바와 같이, PEEK와 PEI-1의 혼합비를 각각 40중량부 및 60중량부로 변경한 것 이외는 실시예 1과 동일하게 비결정 및 결정화 필름을 얻었다. 평가한 열 특성이나 인열 저항값 등의 평가 결과를 표 1에 나타낸다.

<80> 실시예 3

<81> 표 1에 나타내는 바와 같이, PEEK와 PEI-1의 혼합비를 각각 30중량부 및 70중량부로 변경한 것 이외는 실시예 1과 동일하게 비결정 및 결정화 필름을 얻었다. 평가한 열 특성이나 인열 저항값 등의 평가 결과를 표 1에 나타낸다.

<82> 비교예 1

<83> 표 1에 나타내는 바와 같이, PEI-1를 비결정성 폴리에테리미드수지[제너럴일렉트릭사제, Ultem-1000, Tg:216℃](이하, 간단히 PEI-2라고 약칭하는 것이 있음)로 변경한 것 이외는 실시예 1과 동일하게 비결정 및 결정화 필름을 얻었다. 평가한 열 특성이나 인열 저항값 등의 평가 결과를 표 1에 나타낸다.

<84> 비교예 2

<85> 표 1에 나타내는 바와 같이, PEI-1를 PEI-2로 변경한 것 이외는 실시예 2와 동일하게 비결정 및 결정화 필름을 얻었다. 평가한 열특성이나 인열저항값 등의 평가결과를 표 1에 나타낸다.

<86> 비교예 3

<87> 표 1에 나타내는 바와 같이, PEI-1를 PEI-2로 변경한 것 이외는 실시예 3과 동일하게 비결정 및 결정화 필름을 얻었다. 평가한 열특성이나 인열저항값 등의 평가결과를 표 1에 나타낸다.

<88> 실시예 4

<89> PEEK 40중량부와, PEI-1 60중량부 및 실시예 1에서 사용한 마이카 30중량부로 이루어진 혼합 조성물을 T다이틀 구비한 압출기를 이용하여 설정온도 380℃에서 두께 75 μ m의 필름으로 압출하고, 동시에 한면에 구리박(두께:18 μ m, 표면조면화)을 캐스트롤 온도 250℃에서 라미네이트함으로써 구리박 적층판을 얻었다. 또 얻어진 구리박 적층판을 A4사이즈로 잘라내고, 에칭에 의해 원하는 회로를 형성 후, 관통홀을 드릴가공하고, 도전성 페이스트를 충전했다. 계속해서 알루미늄판(1mm)상에 도전성 페이스트를 충전한 구리박 적층판을 2장(알루미늄판/수지필름/구리박/수지필름/구리박) 적층하고, 온도 240℃, 시간 30분, 압력 2.94MPa의 조건으로 진공 프레스하고, 알루미늄 베이스 다층기판을 제작했다. 얻어진 알루미늄 베이스 다층기판은 기판의 휘어짐도 없고, 또 구리박의 접촉강도는 1.6N/mm이며, 땀납 내열성도 양호했다.

표 1

	실시에			비교예		
	1	2	3	1	2	3
PEEK (중량부)	70	40	30	70	40	30
PEI-1 (중량부)	30	60	70			
PEI-2 (중량부)				30	60	70
마이카 (중량부)	25	25	25	25	25	25
비결정 필름의 결정화 특성						
수지 조성물의 결정화 온도 (°C) T _c (A+B)	194.6	211.3	210	205.1	247.3	258.3
사용한 PEI의 T _g (°C) T _g (B)	226	226	226	216	216	216
결정화 필름의 평가						
결정화 처리 온도 (°C)	230	230	230	230	260	260
결정화 처리 시간 (분)	180	180	180	180	180	180
(ΔH _m - ΔH _c) / ΔH _m (-)	0.99 이상	0.99 이상	0.99 이상	0.99 이상	0.99 이상	0.99 이상
선팅창 계수 α ₁ (종)	× 10 ⁻⁶ / °C	17	14	13	21	19
선팅창 계수 α ₁ (횡)		25	21	18	28	27
인열 저항 값 (MPa)	종	192.3	181.8	172.7	133.4	128.2
	횡	106	87.6	71.9	45.7	30.1

<90>

<91>

표 1로부터 본 발명에서 규정하는 결정화 특성을 갖는 실시예 1 내지 3의 필름은 모두 치수 안정성과 인열 저항 값의 밸런스가 우수하다는 것을 알 수 있다. 또, 본 발명에서 규정하는 결정화 특성을 갖는 필름을 이용하여 열융착에 의해 제작한 실시예 4의 금속 적층판은 접착강도나 땀납 내열성이 우수하다는 것을 알 수 있다. 이에 대해, 본 발명에서 규정하는 결정화 특성이 범위 외의 비교예 1 내지 3의 필름은 모두 인열저항값이 떨어지는 것을 알 수 있다.

산업상 이용 가능성

<92>

본 발명의 필름은 우수한 인열저항값을 갖는다. 상기 필름 및 상기 필름이 적층된 금속적층체는 전자용 부재로서 적합하다.