



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년04월23일

(11) 등록번호 10-1514221

(24) 등록일자 2015년04월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B32B 15/08 (2006.01) B32B 37/14 (2006.01)

B32B 38/16 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2011-0130001

(22) 출원일자 2011년12월07일

심사청구일자 2012년10월22일

(65) 공개번호 10-2013-0063592

(43) 공개일자 2013년06월17일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020090066399 A\*

WO2011099555 A1\*

KR1020060129081 A

KR1020070091577 A

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

에스케이이노베이션 주식회사

서울특별시 종로구 종로 26 (서린동)

(72) 발명자

조병욱

대전 서구 둔산북로 121, 922호 (둔산동, 아너스빌)

김영도

대전광역시 서구 만년남로 8, 108동 204호 (만년동, 상록수아파트)

국승정

대전광역시 유성구 유성대로1707번길 61-5 (전민동)

(74) 대리인

특허법인 플러스

전체 청구항 수 : 총 3 항

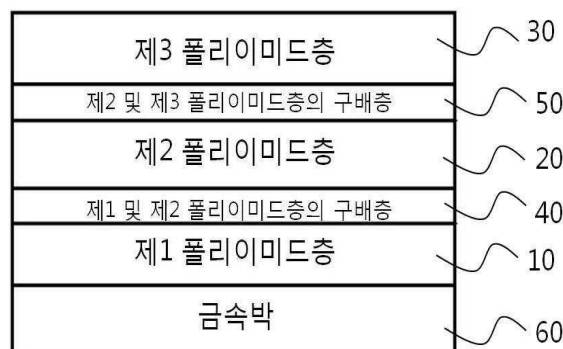
심사관 : 이인철

(54) 발명의 명칭 다층 폴리이미드 구조의 연성금속적층판 제조방법

### (57) 요약

본 발명은 다층 폴리이미드 구조의 연성금속적층판 제조방법에 관한 것으로, 금속박과 상기 금속박의 일면 또는 양면에 형성되는 다층 폴리이미드에 있어서, 선열팽창계수가 다른 다층 폴리이미드 및, 다층 폴리이미드의 각각의 폴리이미드층 사이에 선열팽창계수의 차이에 따라 다층 폴리이미드 층사이에 구배가 형성된 구배층을 포함하는 것을 특징으로 하는 다층 폴리이미드 연성금속적층판 및 그의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명에 따른 다층 폴리이미드 구조의 연성금속적층판은 폴리이미드층 간의 발포 문제를 해결하면서 금속박과의 접착력과 치수안정성이 우수한 인쇄회로기판용 연성금속적층판을 제공할 수 있다.

대표도 - 도1



## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

삭제

#### 청구항 2

삭제

#### 청구항 3

삭제

#### 청구항 4

삭제

#### 청구항 5

삭제

#### 청구항 6

삭제

#### 청구항 7

금속박과 상기 금속박의 일면 또는 양면에 경화 후, 각 층의 선열팽창계수가 10 ~ 100 ppm/K이며, 각 층간 선열팽창계수의 차이가 40 ~ 90 ppm/K인 서로 다른 폴리이미드 전구체층을 건조 없이 연속적으로 3층 이상 적층하고 건조 및 경화하여 선열팽창계수의 차이에 따라 다층 폴리이미드층 사이에 구배가 형성된 구배층을 포함하는 폴리이미드층을 형성하는 단계; 를 포함하고, 각 폴리이미드 층의 두께는 1 ~ 30  $\mu\text{m}$  이며,

상기 경화는 하기 식 1을 만족하는 다층 폴리이미드 연성금속적층판 제조방법.

[식 1]

$$5 < T_{\min} \leq 10$$

(상기 식 1에서,  $T_{\min}$ 는 150 ~ 390℃ 온도까지 승온시간이다.)

#### 청구항 8

삭제

#### 청구항 9

삭제

#### 청구항 10

삭제

#### 청구항 11

제 7항에 있어서,

상기 금속박은 구리, 알루미늄, 철, 은, 팔라듐, 니켈, 크롬, 몰리브덴, 텅스텐 또는 이들의 합금에서 선택되는 어느 하나인 폴리이미드 연성금속적층판 제조방법.

## 청구항 12

제 7항에 있어서,

상기 적층은 나이프 코팅, 롤코팅, 슬롯다이코팅, 립 다이코팅, 슬라이드 코팅 및 커튼 코팅중에서 선택된 1 또는 2 이상인 다층 연성금속적층판 제조방법.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001]

본 발명은 다층 폴리이미드 연성금속적층판 및 이의 제조방법에 관한 것으로서, 보다 구체적으로는 금속박과 이의 일면 또는 양면에 2층 이상 적층되는 폴리이미드를 제조하는 방법이며, 금속박과 폴리이미드층 간의 접착력이 우수하며, 서로 다른 선열팽창계수를 갖는 폴리이미드층 간의 계면에서 발생하는 발포 현상을 억제할 수 있는 다층 폴리이미드 연성금속적층판의 제조방법에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002]

전자기기의 소형화, 다기능화, 경박화에 따라 전자기기에 사용되고 있는 회로기판에도 더욱 고밀화가 요구되고 있으며, 이러한 요구를 충족시키기 위하여 회로기판을 다층화하는 방법이 이용되고 있다. 또한, 회로기판이 좁은 공간에 설치할 수 있도록 유연성을 부여한 연성인쇄회로기판(Flexible Printed Circuit Board)을 사용하기도 하고, 동일한 공간에서 다량의 회로를 얻기 위하여 선평이 좁은 회로를 사용하기도 한다.

[0003]

회로기판의 다층화를 위한 방법으로서 납땜은 환경문제를 일으키는 문제가 있었다. 따라서, 회로기판의 다층화를 위하여 고접착력, 고내열성 및 저흡습율의 접착제가 요구되고 있다. 그런데, 종래의 아크릴계 또는 에폭시계 접착제를 사용하여 폴리이미드 필름과 금속박을 접착시키는 금속적층판은 다층화, 유연성, 높은 접착력 및 고내열성이 요구되는 회로기판에는 불충분하였다. 따라서, 접착제를 사용하지 않고 폴리이미드층과 금속박을 직접 접착시키는 2CCL (2-Layer Copper Clad Laminate) 타입의 연성금속적층체가 개발되었다. 이러한 금속적층체는 기존의 접착제를 사용하여 금속층과 폴리이미드층을 접착한 3CCL (3-Layer Copper Clad Laminate)에 비하여 열안정성, 내구성, 전기적 특성 등이 매우 우수한 연성회로기판 소재이다.

[0004]

2CCL (2-Layer Copper Clad Laminate) 타입의 연성금속적층체는 크게 금속박과 폴리이미드층으로 구성된 단면 금속적층체와 두 층의 금속박 사이에 폴리이미드층이 존재하는 양면 금속적층체로 나뉠 수 있다. 여기서 폴리이미드층은 금속과의 접착력 및 치수안정성 등과 같은 특성을 만족시키기 위해 일반적으로 단일층이 아닌 서로 다른 선열팽창계수를 갖는 폴리이미드로 구성된 2층 이상의 다층 폴리이미드로 구성되는 경우가 많다. 대한민국공개특허 10-2009-0066399 (특허문헌 1)에서는 서로 다른 열팽창 계수를 갖는 폴리이미드 금속박 적층체에 대하여 개시되어 있다.

[0005]

일반적으로 다층의 폴리이미드를 형성하기 위해서는 폴리이미드 전구체가 되는 폴리아믹산 바니쉬(Polyamic Acid Varnish)를 적층하고자 하는 층수만큼 금속박 위에 코팅, 건조하는 과정을 반복하게 된다. 특히 금속박과의 접착력을 높이기 위해서 금속박 위에 폴리이미드와 같이 선열팽창계수가 높은 폴리이미드의 전구체층을 먼저 코팅, 건조하고 그 위에 치수변화율을 줄이기 위한 목적으로 선열팽창계수가 낮은 폴리이미드 전구체층을 코팅, 건조하는 것이 일반적이다. 이 때, 먼저 건조된 폴리이미드 전구체층은 고화된 상태이므로 이후 코팅된 폴리이미드 전구체층이 코팅, 건조되는 과정에서 층간의 혼합이 거의 일어나지 않게 되어 두께 방향에 따른 선열팽창계수는 폴리이미드층 간의 경계면을 기준으로 급격하게 변하게 된다. 이후 이를 300℃ 이상의 고온에서 이미드화하는 과정(이하 '경화 과정'과 동일한 의미로 사용됨)을 거치게 되는데 이 때 서로 다른 선열팽창계수를 갖는 폴리이미드층의 계면에서 발생하는 계면 스트레스(Interfacial Stress)로 인해 발포, 더욱 심하게는 계면박리(Delamination)와 같은 불량현상이 나타날 수 있다. 이러한 발포 문제는 경화시 최고 온도까지의 승온 속도를 낮춘다거나 총 경화시간을 늘림으로써 억제할 수 있으나 롤투롤(Roll to Roll) 타입의 경화기를 사용하는 경우 배치(Batch) 방식의 경화기에 비해 경화시간이 짧고 경화기 내의 체류시간이 생산성과 직결되기 때문에 다른 해결책이 요구되고 있다.

### 선행기술문헌

### 특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 대한민국공개특허 10-2009-0066399

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 상기의 문제를 해결하는 과정에서 창안된 것으로, 금속박과 이의 일면 또는 양면에 2층 이상 적층되는 폴리이미드를 포함하는 연성금속적층체에 있어서, 금속박 위에 금속박과의 접촉력 및 치수안정성이 우수한 폴리이미드를 적층하는 과정에서 경화시 발생하는 발포 현상을 억제할 수 있는 다층 폴리이미드 구조의 연성금속적층판 및 이의 제조방법을 제공하는 데 그 목적이 있다.

### 과제의 해결 수단

[0008] 금속박과 상기 금속박의 일면 또는 양면에 형성되는 다층 폴리이미드에 있어서, 선열팽창계수가 다른 다층 폴리이미드 및, 다층 폴리이미드의 각각의 폴리이미드층 사이에 선열팽창계수의 차이에 따라 다층 폴리이미드 층사이에 구배가 형성된 구배층을 포함하는 것을 특징으로 하는 다층 폴리이미드 연성금속적층판을 제공한다.

[0009] 또한 본 발명은,

[0010] 금속박과 상기 금속박의 일면 또는 양면에 경화 후 선열팽창계수가 서로 다른 폴리이미드 전구체층을 건조 없이 연속적으로 2층 이상 적층하고 건조 및 경화하여 선열팽창계수의 차이에 따라 다층 폴리이미드층 사이에 구배가 형성된 구배층을 포함하는 폴리이미드층을 형성하는 단계; 를 포함하는 다층 폴리이미드 연성금속적층판 제조방법을 제공한다.

## 발명의 효과

[0011] 본 발명에서는 금속박과 이의 일면 또는 양면에 2층 이상 적층되는 다층 폴리이미드를 제조하는 데 있어서 이 중 서로 다른 선열팽창계수를 갖는 2개 이상의 폴리이미드층에 대해 멀티(multi) 코팅 방식을 통해 폴리이미드 전구체층을 연속적으로 적층한 다음 건조하고 이미드화함으로써 폴리이미드층 간의 발포 문제를 해결하면서 금속박과의 접촉력과 치수안정성이 우수한 인쇄회로기판용 연성금속적층체를 제공할 수 있다.

## 도면의 간단한 설명

[0012] 3층의 폴리이미드 구조로 만들어진 연성금속적층체에 있어서,

도 1은 서로 다른 3개의 폴리이미드 전구체층을 연속적으로 멀티(multi) 코팅한 다음 건조하고 이미드화하여 만들어진 적층체의 단면도를 나타낸 것이다.

-도면의 주요 부분에 대한 설명-

10 : 고열팽창 특성을 갖는 제1 폴리이미드층

20 : 저열팽창 특성을 갖는 제2 폴리이미드층

30 : 고열팽창 특성을 갖는 제3 폴리이미드층

40 : 제1 폴리이미드층과 제2 폴리이미드층의 구배층(혼합층, Mixing Layer)

50 : 제2 폴리이미드층과 제3 폴리이미드층의 구배층(혼합층, Mixing Layer)

60 : 금속박

도 2는 구배층에서의 Mixing 효과로 인해 서로 다른 열팽창 특성을 갖는 폴리이미드층 사이에 선열팽창계수가 급격하게 변하지 않고 구배를 갖게 되는 구조를 도식화한 것이다. 여기서 'Mixing'이라 표시된 부분은 연속된 폴리이미드층의 혼합된 부분을 나타낸 것이다.

## 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 이하, 첨부한 도면들을 참조하여 본 발명을 보다 상세히 설명한다.

- [0014] 본 발명은 금속박과 상기 금속박의 일면 또는 양면에 형성되는 다층 폴리이미드에 있어서, 선열팽창계수가 다른 다층 폴리이미드 및, 다층 폴리이미드의 각각의 폴리이미드층 사이에 선열팽창계수의 차이에 따라 다층 폴리이미드층 사이에 구배가 형성된 구배층을 포함하는 것을 특징으로 하는 다층 폴리이미드 연성금속적층판을 제공한다.
- [0015] 보다 상세하게는, 상기 다층폴리이미드는 제  $n(n \geq 1)$  폴리이미드층, 제  $n+1(n \geq 1)$  폴리이미드층, 및 제  $n(n \geq 1)$  폴리이미드층과 제  $n+1(n \geq 1)$  폴리이미드층 사이에 선열팽창계수의 차이에 따라 구배가 형성된 제  $n$  및 제  $n+1$  폴리이미드층의 구배층을 포함하는 것인 다층 폴리이미드 연성금속적층판을 제공한다.
- [0016] 이때, 다층 폴리이미드층은 각 층의 선열팽창계수가 10 ~ 100 ppm/K를 갖는다.
- [0017] 또한, 본 발명에 따른 다층 폴리이미드층은 각 층간 선열팽창계수의 차가 10 ~ 90 ppm/K인 것을 특징으로 한다.
- [0018] 본 발명에 따른 다층 폴리이미드 연성금속적층판에서 폴리이미드층은 선열팽창계수의 차이에 따라 다층 폴리이미드층 사이에 구배가 형성된 구배층을 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0019] 즉, 본 발명에 따른 다층 폴리이미드 연성금속적층판은 서로 다른 폴리이미드 전구체층이 연속적으로 적층되므로 각 층이 고화되지 않은 상태에서 건조가 함께 이루어지게 된다. 이 경우 용매가 증발하면서 상대적으로 아래층에 위치한 폴리이미드의 전구체는 용매와 함께 상승하여 윗층에 위치한 폴리이미드 전구체와 섞이게 되고 이로 인해 두 층의 경계면이 사라지면서 수 마이크로 두께의 혼합층(Mixing Layer)이 형성된다. 이 혼합층(Mixing Layer)의 형성으로 인해 두께방향의 선열팽창계수 변화는 층간의 경계면에서 완만하게 이루어지게 된다. 본 발명에서는 이를 구배라고 정의한다. 도 1에 이러한 구배층을 도식화 하였다. 여기서 제1 및 제2 폴리이미드층의 구배층(40)은 제1 폴리이미드층이 상부층인 제2 폴리이미드층으로 침투하여 형성된 것이며, 제2 및 제3 폴리이미드층의 구배층(50)은 제2폴리이미드층이 상부층인 제3 폴리이미드층으로 침투하여 형성된 것이다.
- [0020] 결과적으로 폴리이미드 전구체층들이 경화되는 과정에서 이 구배층(혼합층, Mixing Layer)들은 각 층의 열팽창 변화에 따른 계면 스트레스(Interfacial Stress) 발생을 경감시키는 역할을 하게 되고 이로 인해 발포 현상 또는 계면박리(Delamination) 현상은 현저히 감소하게 된다. 도 2에 선열팽창계수의 차이에 따라 다층 폴리이미드층사이에 구배가 형성된 구배층에 대하여 도식화하였다.
- [0021] 본 발명에 따른 폴리이미드층은 각 층의 두께가 1~30 $\mu$ m 인 것을 특징으로 한다.
- [0022] 본 발명에서 상기 금속박은 구리, 알루미늄, 철, 은, 팔라듐, 니켈, 크롬, 몰리브덴, 텅스텐 또는 이들의 합금에서 선택되는 것이 바람직하며 일반적으로 구리가 광범위하게 사용되나 반드시 이에 한정되지는 않는다.
- [0023] 다음으로 본 발명의 구성요소인 폴리이미드 전구체층에 포함되는 폴리이미드 전구체 용액에 대해 구체적으로 상술한다.
- [0024] 폴리이미드 전구체용액은 적층을 통해 폴리이미드 전구체층을 형성하고, 상기 폴리이미드 전구체층은 건조 및 경화를 거쳐 폴리이미드화가 되므로 폴리이미드층이 형성되는 것이다.
- [0025] 본 발명에 폴리이미드 전구체 용액은 적당한 유기용매에 이무수물과 디아민을 1:0.9 내지 1:1.1의 몰비로 혼합한 바니쉬 형태로 제조될 수 있다. 이렇게 얻어진 바니쉬를 금속판에 1회 이상 코팅 및 건조시켜 폴리이미드 전구체층을 형성시킨다. 본 발명에서는 폴리이미드 전구체 용액을 제조시 이무수물과 디아민의 혼합비, 또는 이무수물 간 또는 디아민 간의 혼합비를 조절하거나, 선택되는 이무수물 및 디아민의 종류를 조정함으로써 원하는 열팽창계수의 폴리이미드계 수지를 얻을 수 있다.
- [0026] 본 발명에 적합한 상기 이무수물로는 PMDA(피로멜리틱 디안하이드라이드),
- [0027] BPDA(3,3',4,4'-바이페닐테트라카복실릭디안하이드라이드), BTDA(3,3',4,4'-벤조페논테트라카복실릭디안하이드라이드), ODPA(4,4'-옥시다이프탈릭안하이드라이드), ODA(4,4'-디아미노디페닐에테르), BPADA(4,4'-(4,4'-이소프로필바이페녹시)바이프탈릭안하이드라이드), 6FDA(2,2'-비스-(3,4-디카복실페닐) 헥사플루오로프로판 디안하이드라이드) 및 TMEG(에틸렌글리콜 비스(안하이드로-트리멜리테이트)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 사용할 수 있다.
- [0028] 본 발명에 적합한 상기 디아민으로는 PDA(p-페닐렌디아민), m-PDA(m-페닐렌디아민), 4,4'-ODA(4,4'-옥시디아닐린), 3,4'-ODA(3,4'-옥시디아닐린), BAPP(2,2-비스(4-[4-아미노페녹시]-페닐)프로판), TPE-R(1,3-비스(4-아미노페녹시)벤젠), BAPB: 4,4'-비스(4-아미노페녹시)비페닐, m-BAPS(2,2-비스(4-[3-아미노페녹시]페닐)설펜), HAB(3,3'-디하이드록시-4,4'-디아미노바이페닐) 및 DABA(4,4'-디아미노벤즈아닐리드)으로 이루어진 군에서 선택

되는 1종 이상을 사용할 수 있다.

- [0029] 본 발명은 필요에 따라 상기의 화합물 이외의 다른 이무수물이나 디아민, 또는 다른 화합물을 소량 첨가하는 것도 가능하다.
- [0030] 본 발명에 있어서 폴리이미드 전구체 용액을 제조하는데 적합한 유기 용매로는 N-메틸피롤리디논(NMP), N,N-디메틸아세트아미드(DMAc), 테트라히드로퓨란(THF), N,N-디메틸포름아미드(DMF), 디메틸설폭시드(DMSO), 시클로헥산, 아세토니트릴 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택하여 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0031] 폴리이미드 전구체는 전체 용액 중에 5 내지 30 중량%로 존재하는 것이 바람직한데, 5 중량% 미만에서는 불필요한 용매의 사용이 많아지고, 30 중량%를 초과하는 경우에는 용액의 점도가 지나치게 높아져서 균일한 도포를 할 수 없다.
- [0032] 또한, 도포나 경화를 용이하게 하기 위하여 또는 기타 물성을 향상시키기 위하여 소포제, 겔 방지제, 경화 촉진제 등과 같은 첨가제를 더 추가할 수 있다.
- [0033] 이하, 본 발명의 다층 폴리이미드 연성금속적층판의 제조방법에 대하여 상술한다.
- [0034] 본 발명은 금속박과 상기 금속박의 앞면 또는 양면에 경화 후 선열팽창계수가 서로 다른 폴리이미드 전구체층을 건조 없이 연속적으로 2층 이상 적층하고 건조 및 경화하여 선열팽창계수의 차이에 따라 다층 폴리이미드층 사이에 구배가 형성된 구배층을 포함하는 폴리이미드층을 형성하는 단계; 를 포함하는 다층 폴리이미드 연성금속적층판 제조방법을 제공한다.
- [0035] 본 발명에 따른 연성금속적층판 제조방법에 있어서, 폴리이미드층은 각 층의 선열팽창계수가 10 ~ 100 ppm/K인 특징을 갖는다. 선열팽창계수가 10 ppm/K 미만이거나 또는 100 ppm/K 초과인 경우 금속박과의 선열팽창계수 차이로 인해 금속박과 폴리이미드 간의 접착력이 저하되거나 건조, 경화 공정시 금속박 계면에서 박리현상이 발생할 수 있다.
- [0036] 또한 본 발명에 따른 폴리이미드층은 각 층간 선열팽창계수의 차가 10 ~ 90 ppm/K인 것을 특징으로 한다..
- [0037] 본 발명에 따른 폴리이미드층은 각 층의 두께가 1~30  $\mu\text{m}$  인 것이 좋다. 1  $\mu\text{m}$  미만인 경우 일반적인 코팅방식을 통해 도포가 어려우며 30  $\mu\text{m}$  초과인 경우 건조, 경화 공정시 용매 증발로 인한 필름의 휨(Cur1) 현상이 심해지는 문제점이 발생한다.
- [0038] 본 발명에 따른 금속박은 구리, 알루미늄, 철, 은, 팔라듐, 니켈, 크롬, 몰리브덴, 텅스텐 또는 이들의 합금에서 선택된다.
- [0039] 상기 제조방법에서 적층은 멀티코팅방식을 적용하여 서로 다른 폴리이미드 전구체층이 연속적으로 적층된다. 연속적으로 적층된다 함은 층간 건조단계를 수반하지 않는 것을 의미한다. 적층은 나이프 코팅, 롤코팅, 슬롯다이 코팅, 립 다이코팅, 슬라이드 코팅 및 커튼 코팅중에서 선택된다.
- [0040] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명의 '적층'에 대해 상세히 설명한다.
- [0041] 도 1은 3층의 폴리이미드 구조로 이루어진 연성금속적층제를 제조하는 방법에 있어서 서로 다른 3개의 폴리이미드 전구체층을 건조단계 없이 연속적으로 멀티(multi) 코팅한 다음 건조하고 이미드화함으로써 각각의 폴리이미드 층 사이에 구배층(혼합층, Mixing Layer)이 형성된 적층제의 단면도를 나타낸 것이다.
- [0042] 본 발명에 적용 가능한 코팅 방법으로는 나이프 코팅(knife coating), 롤 코팅(roll coating), 슬롯 다이 코팅(slot die coating), 립 다이 코팅 (lip die coating), 슬라이드 코팅(slide coating) 및 커튼 코팅(curtain coating) 등에 대해서 동종 또는 이종의 코팅 방법을 2회 이상 순차적으로 적용하거나 멀티 다이 코팅(multi die coating) 등을 이용하여 연속적으로 적층하는 방법이 있으며, 크게 제한을 두지 않는다.
- [0043] 본 발명의 보다 구체적인 실시예와 비교예를 하기에 설명함으로써 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 그러나 본 발명이 하기 실시예와 비교예에 한정되는 것은 아니며 첨부된 특허 청구 범위 내에서 다양한 형태의 실시예들이 구현될 수 있다. 단지 다음의 실시예는 본 발명의 개시가 완전하도록 함과 동시에 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 실시를 용이하게 하고자 하는 것이다.
- [0044] 실시예 중 사용된 약어는 다음과 같다.



- [0045] DMAc : N-N-디메틸아세트아미드 (N,N-dimethylacetamide)
- [0046] BPDA : 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산 2무수물
- [0047] (3,3',4,4'-biphenyltetracarboxylic acid dianhydride)
- [0048] PDA : 파라-페닐렌디아민 (p-phenylenediamine)
- [0049] ODA : 4,4'-디아미노디페닐에테르(4,4'-diaminodiphenylether)
- [0050] BAPB: 4,4'-비스(4-아미노페녹시)비페닐
- [0051] (4,4'-bis(4-aminophenoxy)biphenyl)
- [0052] 본 발명에서 언급된 물성은 다음의 측정법을 따랐다.
- [0053] 1. 선열팽창계수(CTE, Coefficient of Thermal Linear Expansion)
- [0054] 선열팽창계수는 TMA(Thermomechanical Analyzer)를 사용하여 분당 5℃의 속도로 400℃까지 승온하며 측정된 열 팽창값 중 100℃에서 250℃ 사이의 값을 평균하여 구하였다.
- [0055] 2. 폴리이미드수지와 금속박 간의 접착력
- [0056] 폴리이미드 수지와 금속층의 접착력(peel strength) 측정을 위하여 적층체의 금속층을 1mm 폭으로 패터닝 (patterning) 후 만능시험기계(UTM, universal testing machine)를 사용하여 180° 꺾질벗김강도를 측정하였다.
- [0057] 3. 에칭 후 치수변화율
- [0058] IPC-TM-650, 2.2.4의 'Method B'를 따랐다. MD 및 TD가 각각 275 X 255 mm 인 정방형 시편의 네 꼭지점에 위치 인식용 hole을 뚫고, 23℃, 50%RH의 항온항습기에 24시간 보관 후 각 hole간의 거리를 3회 반복 측정 후 평균하였다. 이 후 금속박을 에칭하고, 23℃, 50%RH의 항온항습기에 24시간 보관 후 hole간의 거리를 다시 측정하였다. 이렇게 측정된 값들의 MD 및 TD방향으로의 변화율을 계산하였다.
- [0059] 4. 발포 관찰
- [0060] 50cm x 50cm 내에 발생하는 발포개수의 5회 평균을 기록하였다. 발포가 없는 경우는 '없음', 전면에 발포가 발생한 경우는 '계면박리'로 기록하였다.
- [0061] [합성예1]
- [0062] 211,378g의 DMAc 용액에 PDA 12,312g 및 ODA 2,533g의 디아민을 질소 분위기하에서 교반하여 완전히 녹인 후, 디안하이드라이드로서 BPDA 38,000g을 수회에 나누어 첨가하였다. 이 후 약 24시간 교반을 계속하여 폴리아믹산 용액을 제조하였다. 이렇게 제조한 폴리아믹산 용액을 20μm 두께의 필름상으로 캐스팅 후 60분 동안 350℃까지 승온하여 30분 동안 유지하여 경화하였다. 측정된 선열팽창계수는 13.4ppm/K이었다.
- [0063] [합성예2]
- [0064] 117,072g의 DMAc 용액에 PDA 3.278g 및 ODA 2.024g의 디아민을 질소 분위기하에서 교반하여 완전히 녹인 후, 디안하이드라이드로서 BPDA 12,000g을 수회에 나누어 첨가하였다. 이 후 약 24시간 교반을 계속하여 폴리아믹산 용액을 제조하였다. 이렇게 제조한 폴리아믹산 용액을 20μm 두께의 필름상으로 캐스팅 후 60분 동안 350℃까지 승온하여 30분 동안 유지하여 경화하였다. 측정된 선열팽창계수는 19.5ppm/K이었다.
- [0065] [합성예3]
- [0066] 117,072g의 DMAc 용액에 PDA 2.186g 및 ODA 4.047g의 디아민을 질소 분위기하에서 교반하여 완전히 녹인 후, 디안하이드라이드로서 BPDA 12,000g을 수회에 나누어 첨가하였다. 이 후 약 24시간 교반을 계속하여 폴리아믹산 용액을 제조하였다. 이렇게 제조한 폴리아믹산 용액을 20μm 두께의 필름상으로 캐스팅 후 60분 동안 350℃까지 승온하여 30분 동안 유지하여 경화하였다. 측정된 선열팽창계수는 34.0ppm/K이었다.
- [0067] [합성예4]
- [0068] 11,572g의 DMAc 용액에 BAPB 948g의 디아민을 질소 분위기하에서 교반하여 완전히 녹인 후, 디안하이드라이드로서 BPDA 757g을 첨가하였다. 이 후 약 24시간 교반을 계속하여 폴리아믹산 용액을 제조하였다. 이렇게 제조한

폴리아믹산 용액을 20 $\mu$ m 두께의 필름상으로 캐스팅 후 60분 동안 350℃까지 승온하여 30분 동안 유지하여 경화하였다. 측정된 선열팽창계수는 65.1ppm/K이었다.

[0069] [실시예1]

[0070] 두께 12 $\mu$ m인 압연동박 (Rz=1.0 $\mu$ m) 위에 [합성예1]을 통해 제조한 폴리아믹산 용액을 경화 후의 두께가 3 $\mu$ m가 되도록 립 다이(Lip die)를 이용하여 코팅한 후 그 위에 바로 [합성예4]를 통해 제조한 폴리아믹산 용액과 [합성예1]을 통해 제조한 폴리아믹산 용액을 경화 후의 두께가 각각 20 $\mu$ m, 3 $\mu$ m이 되도록 멀티 슬롯 다이(multi slot die)를 이용하여 연속 코팅하였다. 이를 건조기 내에서 130℃에서 15분 동안 체류시킨 다음 롤투롤(roll to roll) 경화기 내에서 150℃ 에서 390℃까지 10분 동안 승온하고 390℃에서 5분 동안 체류하도록 하는 경화과정을 거쳤다. 그 결과를 [표1]에 기재하였다.

[0071] [실시예2]

[0072] 두께 12 $\mu$ m인 압연동박 (Rz=1.0 $\mu$ m) 위에 [합성예1]을 통해 제조한 폴리아믹산 용액을 경화 후의 두께가 3 $\mu$ m가 되도록 립 다이(Lip die)를 이용하여 코팅한 후 그 위에 바로 [합성예4]를 통해 제조한 폴리아믹산 용액과 [합성예1]을 통해 제조한 폴리아믹산 용액을 경화 후의 두께가 각각 20 $\mu$ m, 3 $\mu$ m이 되도록 멀티 슬롯 다이(multi slot die)를 이용하여 연속 코팅하였다. 이를 건조기 내에서 130℃에서 15분 동안 체류시킨 다음 롤투롤(roll to roll) 경화기 내에서 150℃ 에서 390℃까지 5분 동안 승온하고 390℃에서 5분 동안 체류하도록 하는 경화과정을 거치게 하였다. 그 결과를 [표1]에 기재하였다.

[0073] [비교예1]

[0074] 두께 12 $\mu$ m인 압연동박 (Rz=1.0 $\mu$ m) 위에 [합성예1]을 통해 제조한 폴리아믹산 용액을 경화 후의 두께가 3 $\mu$ m가 되도록 립 다이(Lip die)를 이용하여 코팅한 후 건조기 내에서 130℃에서 5분 동안 건조하여 제 1 폴리이미드 전구체층을 형성하였다. 그 위에 [합성예4]를 통해 제조한 폴리아믹산 용액을 경화 후의 두께가 20 $\mu$ m가 되도록 동일한 조건에서 코팅, 건조하여 제 2 폴리이미드 전구체층을 형성하였다. 그 위에 다시 [합성예1]을 통해 제조한 폴리아믹산 용액을 경화 후의 두께가 3 $\mu$ m가 되도록 동일한 조건에서 코팅, 건조하여 제 3 폴리이미드 전구체층을 형성한 다음 이들 폴리이미드의 전구체층을 롤투롤(roll to roll) 경화기 내에서 150℃ 에서 390℃까지 10분 동안 승온하고 390℃에서 5분 동안 체류하도록 하는 경화과정을 거쳤다. 그 결과를 [표1]에 기재하였다.

[0075] [비교예2]

[0076] 두께 12 $\mu$ m인 압연동박 (Rz=1.0 $\mu$ m) 위에 [합성예1]을 통해 제조한 폴리아믹산 용액을 경화 후의 두께가 3 $\mu$ m가 되도록 립 다이(Lip die)를 이용하여 코팅한 후 130℃에서 5분 동안 건조하여 제 1 폴리이미드 전구체층을 형성하였다. 그 위에 [합성예4]를 통해 제조한 폴리아믹산 용액을 경화 후의 두께가 20 $\mu$ m가 되도록 동일한 조건에서 코팅, 건조하여 제 2 폴리이미드 전구체층을 형성하였다. 그 위에 다시 [합성예1]을 통해 제조한 폴리아믹산 용액을 경화 후의 두께가 3 $\mu$ m가 되도록 동일한 조건에서 코팅, 건조하여 제 3 폴리이미드 전구체층을 형성한 다음 이들 폴리이미드의 전구체층을 150℃ 에서 390℃까지 5분 동안 승온하고 390℃에서 5분 동안 체류하도록 하는 경화과정을 거쳤다. 그 결과를 [표1]에 기재하였다.

[0077] [비교예3]

[0078] 두께 12 $\mu$ m인 압연동박 (Rz=1.0 $\mu$ m) 위에 [합성예2]를 통해 제조한 폴리아믹산 용액을 경화 후의 두께가 3 $\mu$ m가 되도록 립 다이(Lip die)를 이용하여 코팅한 후 130℃에서 5분 동안 건조하여 제 1 폴리이미드 전구체층을 형성하였다. 그 위에 [합성예4]를 통해 제조한 폴리아믹산 용액을 경화 후의 두께가 20 $\mu$ m가 되도록 동일한 조건에서 코팅, 건조하여 제 2 폴리이미드 전구체층을 형성하였다. 그 위에 다시 [합성예2]를 통해 제조한 폴리아믹산 용액을 경화 후의 두께가 3 $\mu$ m가 되도록 동일한 조건에서 코팅, 건조하여 제 3 폴리이미드 전구체층을 형성한 다음 이들 폴리이미드의 전구체층을 150℃ 에서 390℃까지 10분 동안 승온하고 390℃에서 5분 동안 체류하도록 하는 경화과정을 거쳤다. 그 결과를 [표1]에 기재하였다.

[0079] [비교예4]

[0080] 두께 12 $\mu$ m인 압연동박 (Rz=1.0 $\mu$ m) 위에 [합성예3]를 통해 제조한 폴리아믹산 용액을 경화 후의 두께가 3 $\mu$ m가 되도록 립 다이(Lip die)를 이용하여 코팅한 후 130℃에서 5분 동안 건조하여 제 1 폴리이미드 전구체층을 형성하였다. 그 위에 [합성예4]를 통해 제조한 폴리아믹산 용액을 경화 후의 두께가 20 $\mu$ m가 되도록 동일한 조건에서 코팅, 건조하여 제 2 폴리이미드 전구체층을 형성하였다. 그 위에 다시 [합성예3]을 통해 제조한 폴리아믹산 용액을 경화 후의 두께가 3 $\mu$ m가 되도록 동일한 조건에서 코팅, 건조하여 제 3 폴리이미드 전구체층을 형성한 다음



이들 폴리이미드의 전구체층을 150℃ 에서 390℃까지 10분 동안 승온하고 390℃에서 5분 동안 체류하도록 하는 경화과정을 거쳤다. 그 결과를 [표1]에 기재하였다.

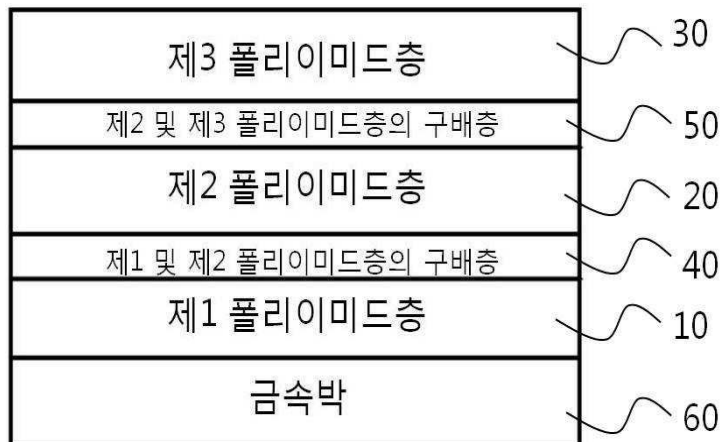
[ 표 1 ]

	접착력 (kgf/cm)	치수변화율 (MD/TD, %)	발포 (개)
실시예1	1.0	-0.019/-0.030	0
실시예2	0.9	-0.031/-0.038	0.2
비교예1	1.0	측정 어려움	1.9
비교예2	측정불가	측정불가	제면박리
비교예3	0.7	0.005/-0.014	0
비교예4	1.1	-0.079/-0.093	0

상기 표에서 보이는 바와 같이, 본 발명에 따른 다층 폴리이미드 연성금속적층판은 접착력이 우수하며, 치수변화율이 적고, 경화 후 외관이 양호한 것을 확인하였다.

## 도면

### 도면1



도면2

