



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년07월29일
 (11) 등록번호 10-1290933
 (24) 등록일자 2013년07월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C08J 5/18 (2006.01) C08G 73/10 (2006.01)
 C08L 79/08 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2007-7023178
 (22) 출원일자(국제) 2006년04월12일
 심사청구일자 2010년06월17일
 (85) 번역문제출일자 2007년10월10일
 (65) 공개번호 10-2007-0121727
 (43) 공개일자 2007년12월27일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2006/307755
 (87) 국제공개번호 WO 2006/109832
 국제공개일자 2006년10월19일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2005-00115154 2005년04월12일 일본(JP)
 (56) 선행기술조사문헌
 KR1020040027368 A*
 US06335416 B1*
 JP2000063543 A
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 가부시킴가이샤 가네카
 일본국 오사카후 오사카시 기타쿠 나카노시마 2쵸
 메 3반 18고
 (72) 발명자
 가네시로, 히사야스
 일본 6110025 교토후 우지시 신메이미야히가시
 23-100
 기꾸찌, 다카시
 일본 5200104 시가켄 오쓰시 히에이찌지
 2-15-1-203
 마쯔와끼, 다카야끼
 일본 124-0023 도쿄도 가쓰시카구
 히가시신쵸이와4-1-19-203
 (74) 대리인
 박보현, 장수길

전체 청구항 수 : 총 5 항

심사관 : 강신건

(54) 발명의 명칭 **폴리이미드 필름**

(57) 요약

본 발명은 FPC에 사용했을 경우, 그 제조 공정에서 발생하는 치수 변화율이 작은 폴리이미드 필름을 제공하며, 특히 주름 등의 이상 부위가 적은 금속 피복 적층판을 제조하고, 치수 변화율이 작은 FPC를 고수율로 얻는 것을 목적으로 하며, 동적 점탄성 측정에 있어서 320 ℃ 이상 380 ℃ 미만에서 tan δ 피크 온도를 갖는 폴리이미드 필름이며, 필름의 최대 늘어짐량이 13 mm 이하인 것을 특징으로 하는 폴리이미드 필름에 의해 상기 과제를 해결할 수 있다.

특허청구의 범위

청구항 1

산 이무수물과 디아민을 중합하여 얻어지는 폴리이미드 수지를 포함하는 폴리이미드 필름이며,
 동적 점탄성 측정에 있어서 320 ℃ 이상 380 ℃ 미만에서 $\tan \delta$ 피크 온도를 가지고, 필름의 최대 늘어짐량이 13 mm 이하이며,

상기 디아민 성분은 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판올 포함하고, 상기 산 이무수물 성분은 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산 이무수물, 2,2',3,3'-비페닐테트라카르복실산 이무수물, 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복실산 이무수물, 4,4'-옥시디프탈산 이무수물, 및 피로멜리트산 이무수물로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리이미드 필름.

청구항 2

제1항에 있어서, 온도 150 ℃, 습도 100 %RH의 환경하에서 12 시간 노출시켜 행하는 PCT(Pressure Cooker Test) 처리 전후의 인열 강도의 유지율이 60 % 이상인 것을 특징으로 하는 폴리이미드 필름.

청구항 3

제1항에 있어서, $\tan \delta$ 피크의 최대치가 0.1 내지 0.2인 것을 특징으로 하는 폴리이미드 필름.

청구항 4

제2항에 있어서, $\tan \delta$ 피크의 최대치가 0.1 내지 0.2인 것을 특징으로 하는 폴리이미드 필름.

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 100 내지 200 ℃의 평균 선 팽창 계수가 5 내지 20 ppm인 것을 특징으로 하는 폴리이미드 필름.

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 플렉시블 프린트 기관 또는 플렉시블 프린트 기관용 커버레이 필름에 바람직하게 사용할 수 있는 비열가소성 폴리이미드 필름에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 최근, 일렉트로닉스 제품의 경량화, 소형화, 고밀도화에 수반하여, 각종 프린트 기관의 수요가 증가하고 있는데, 그 중에서도 플렉시블 프린트 배선판(FPC 등이라고도 함)의 수요가 특히 증가하고 있다. FPC는 절연성 필름 상에 금속박을 포함하는 회로가 형성되어 있는 구조를 갖고 있다.

[0003] 상기 FPC는, 일반적으로 각종 절연 재료에 의해 형성되며, 유연성을 갖는 절연성 필름을 기관으로 하고, 이 기

판의 표면에 각종 접착 재료를 통해 금속박을 가열·압착함으로써 접합시키는 방법에 의해 제조되는 플렉시블 금속 피복 적층판을 이용하는 경우가 많다. 상기 절연성 필름으로서는 폴리이미드 필름 등이 바람직하게 사용되고 있다. 상기 접착 재료로서는 에폭시계, 아크릴계 등의 열경화성 접착제가 일반적으로 사용되고 있다(이들 열경화성 접착제를 이용한 FPC를, 이하 3층 FPC라고도 함).

[0004] 또한, 보다 높은 내열성, 굴곡성, 전기적 신뢰성에 대한 요구를 충족시키기 위해, 절연성 필름에 직접 금속층을 설치하거나, 접착층에 열가소성 폴리이미드를 사용한 FPC(이하, 2층 FPC라고도 함)가 제안되어 있으며, 2층 및 3층 FPC 모두 점점 그 수요가 크게 성장하고 있다.

[0005] 이러한 배경하에 기재로서 사용되는 폴리이미드 필름의 성능 향상, 및 그의 수율 향상에 대한 요구가 점점 높아지고 있다. 구체적으로는 FPC에 사용한 경우, 그 제조 공정에서 발생하는 치수 변화율이 작은 폴리이미드 필름이 요구되고 있으며, 또한 치수 변화율이 작은 FPC를 고수율로 얻는 것이 요구된다. 치수 변화율이 작은 FPC를 고수율로 얻는다는 것은, FPC의 제조에 사용하는 금속 피복 적층판을 연속적으로 생산한 경우, 주름 등의 이상 부위가 적고, 나아가 얻어지는 금속 피복 적층판으로부터 FPC로 가공했을 경우의 치수 변화율이 작은 것을 의미한다. 가령 치수 변화율이 작은 폴리이미드 필름을 사용했다고 해도, 장척의 금속 피복 적층판에 있어서 주름 발생 등에 의해 사용할 수 없는 부위가 많아지면, 그 부위는 폐기해야만 하며, FPC의 수율이 저하되어 비용이 상승한다는 등의 문제가 발생한다.

[0006] 특히 FPC의 치수 안정성에 주목했을 경우, 폴리이미드 필름이 갖는 가열 수축률이 작은 것이 중요하다(특히 문헌 1, 2)는 것은 당업자에게 잘 알려져 있지만, 치수 변화율이 작은 FPC를 고수율로 얻기 위한 검토는 지지 부진한 것이 현실이다. 즉, FPC를 고수율로 얻기 위해, 주름이 적고 외관 이상이 없는 금속 피복 적층판을 얻는 방법, 또는 금속 피복 적층판에 사용하는 폴리이미드 필름의 조성을 고안함으로써 치수 변화율을 작게 하는 것에 대한 검토는 이루어져 있지만, 연속 생산에서의 수율에 대해서는 그다지 고려되어 있지 않다.

[0007] 이러한 상황하에서 최대 늘어짐량을 규정함으로써 생산성의 개선이 시도되고 있지만, 연신 조작에 의해 개선율도도모하고 있기 때문에, 폭 방향에서의 이방성의 큰 불균일이 발현된다는 치명적인 문제점을 갖고 있었다(특히 문헌 3).

[0008] 특허 문헌 1: 일본 특허 공개 (평)10-77353호 공보

[0009] 특허 문헌 2: 일본 특허 공개 제2003-335874호 공보

[0010] 특허 문헌 3: 일본 특허 공개 제2004-346210호 공보

발명의 상세한 설명

[0011] <발명이 해결하고자 하는 과제>

[0012] 본 발명은 상기한 과제를 감안하여 이루어진 것이며, 그 목적은 점점 수요가 높아지고 있는 FPC의 기재로서 바람직하게 사용할 수 있는 폴리이미드 필름을 제공하는 것이다. 구체적으로는 FPC에 사용했을 경우, 그 제조 공정에서 발생하는 치수 변화율이 작은 폴리이미드 필름을 제공하고, 특히 주름 등의 이상 부위가 적은 금속 피복 적층판을 제조하며, 치수 변화율이 작은 FPC를 고수율로 얻는 것을 목적으로 한다.

[0013] <과제를 해결하기 위한 수단>

[0014] 본 발명자들은 상기한 과제를 감안하여 예의 검토한 결과, 폴리이미드 필름의 여러가지 특성을 설계함으로써 FPC의 기관에 바람직하게 사용할 수 있는 폴리이미드 필름이 얻어진다는 것을 발견하고, 본 발명을 완성하였다.

[0015] 즉, 본 발명은 이하의 신규한 폴리이미드 필름에 의해, 상기 과제를 해결할 수 있다는 것을 발견하였다.

[0016] 1) 동적 점탄성 측정에 있어서 320 ℃ 이상 380 ℃ 미만에서 tan δ 피크 온도를 가지며, 필름의 최대 늘어짐량이 13 mm 이하인 것을 특징으로 하는 폴리이미드 필름.

[0017] 2) 상기 1)에 있어서, PCT 처리 전후의 인열 강도의 유지율이 60 % 이상인 것을 특징으로 하는 폴리이미드 필름.

[0018] 3) 상기 1) 또는 2)에 있어서, tan δ 피크의 최대치가 0.1 이상인 것을 특징으로 하는 폴리이미드 필름.

[0019] 4) 상기 3)에 있어서, tan δ 피크의 최대치가 0.2 이하인 것을 특징으로 하는 폴리이미드 필름.

[0020] 5) 상기 1) 내지 4) 중 어느 하나에 있어서, 100 내지 200 ℃의 평균 선 팽창 계수가 5 내지 20 ppm인 것을 특

징으로 하는 폴리이미드 필름.

[0021] 6) 상기 1) 내지 5) 중 어느 하나에 있어서, 산 이무수물과 디아민을 중합하여 얻어지는 폴리이미드 수지를 포함하며, 상기 디아민 성분이 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판올 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리이미드 필름.

[0022] <발명의 효과>

[0023] 본 발명의 폴리이미드 필름을 사용하여 플렉시블 금속 피복 적층판을 연속적으로 제조하면, 플렉시블 금속 피복 적층판의 외관 수율을 향상시키는 것이 가능해진다. 또한, 얻어진 금속 피복 적층판을 사용하여 FPC를 제조하면, 제조 공정에서 발생하는 치수 변화의 발생을 억제할 수 있고, 나아가 치수 변화율이 작은 FPC를 고수율로 얻는 것이 가능해진다.

실시예

[0150] 본 발명에서의 필름의 평가는 하기와 같이 하여 행하였다.

[0151] (PCT 전후 인열 강도 유지율)

[0152] ASTM D-1938에 따라 PCT 처리 전후에서 측정하였다.

[0153] 또한, PCT 처리는 150 °C, 100 %RH의 조건하에서 12 시간 행하였다.

[0154] (늘어짐량)

[0155] 필름을 3 m의 간격으로 설치한 2축 지주 롤에 걸고, 한쪽 단부를 고정시키고 다른쪽 단부에 하중 3 kg/m를 걸었을 때 생기는 필름의 폭 방향(TD)의 수평기선으로부터의 늘어짐의 차이를 읽었다. 또한, 늘어짐량의 측정에 있어서는, 도 3에 나타낸 바와 같이 TD 방향에 있어서 필름의 가장 높은 위치에 접하는 선을 수평기선으로 하였다. 늘어짐량은 필름 단부를 기점으로 50 mm 간격으로 측정을 행하여 그 최대치를 읽었다.

[0156] (동적 점탄성의 측정)

[0157] 세이코 텐시(주) 제조의 DMS200을 이용하여(샘플 크기 폭 9 mm, 길이 40 mm) 주파수 1.5, 10 Hz에서 승온 속도 3 °C/분으로 20 내지 400 °C의 온도 범위에서 측정하였다. 온도에 대하여 저장 탄성률을 플롯한 곡선의 변곡점이 되는 온도를 유리 전이 온도로 하였다.

[0158] (선 팽창 계수)

[0159] 100 내지 200 °C의 선 팽창 계수의 측정은, 세이코 텐시(주) 제조의 TMA120C를 이용하여(샘플 크기 폭 3 mm, 길이 10 mm), 하중 3 g에서 10 °C/분으로 10 °C 내지 400 °C까지 일단 승온시킨 후, 10 °C까지 냉각하고, 또한 10 °C/분으로 승온시켜 2회째의 승온시의 100 내지 200 °C에서의 열팽창률로부터 평균치로서 계산하였다.

[0160] (가열 수축률)

[0161] IPC-TM-650 2.2.4 방법 A에 준하여, 200 °C에서 2 시간 가열 처리한 전후의 치수 변화에 의해 구하였다. 또한, 가열 수축률은 폭 방향에서 늘어짐량이 최대가 되는 위치와 최소가 되는 위치의 두 군데에서 측정하였다.

[0162] (외관과 FPC 가공성의 판정)

[0163] 얻어진 폴리이미드 필름을 코로나 밀도 200 W·분/m²로 처리한 후, 참고예에 따라 얻은 B 스테이지 접착제 부착 PET 필름을 중첩시켜, 90 °C에서 1 kg/cm²의 압력으로 압착시켰다. PET 필름을 박리하고, 12 μm의 압연 동박과 120 °C, 압력 2 kg/cm로 롤 적층법에 의해 연속적으로 접합시켰다. 구리를 함께 피복시킨 제품을 60 °C에서 3 시간, 80 °C에서 3 시간, 120 °C에서 3 시간, 140 °C에서 3 시간, 160 °C에서 4 시간의 단계로 가열한 후, 서서히 냉각시켜 접착제의 경화를 행하여 플렉시블 구리 피복 적층판을 얻었다. 얻어진 금속 피복 적층판의 결 유무에 의해 외관을 판단하였다. 또한, FPC의 가공성은 동박을 적층했을 때의 주름의 유무로 판단하였다. 주름이 많이 발생할수록 FPC로서 가공할 수 있는 부위가 적고, 가공성이 불량하다고 할 수 있다.

[0164] <참고예 1: 나일론 변성 에폭시계 접착제의 합성>

[0165] 폴리이미드 수지(닛본 킬산사 제조, 프라타본드 M1276) 50 중량부, 비스페놀 A형 에폭시 수지(유카 셀 에폭시사 제조, 에피코트 828) 30 중량부, 크레졸 노블락형 에폭시 수지 10 중량부, 톨루엔/이소프로필알코올 1/1 혼합

용액 150 중량부를 혼합한 용액에, 디아미노디페닐술폰/디시안디아미드 4/120 % 메틸 셀로솔브 용액 45 중량부를 혼합한 접착제 용액을 제조하고, 25 μm 두께의 PET 필름 상에 접착제를 건조 후에 11 μm 가 되도록 도포하고, 120 $^{\circ}\text{C}$ 에서 2 분간 건조시켜 지지체 부착 B 스테이지 접착제를 얻었다.

[0166] (열가소성의 판정)

[0167] 열가소성 폴리이미드 블럭 성분을 포함하는 폴리이미드 필름을 최고 소성 온도 300 $^{\circ}\text{C}$, 소성 시간 15 분으로 제조하고, 금속제 고정 프레임에 고정하여 450 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1 분간 가열했을 때 연화하여 원래의 필름 형상을 유지할 수 없게 된 경우, 열가소성이라고 판정하였다.

[0168] <실시에 1>

[0169] 10 $^{\circ}\text{C}$ 로 냉각시킨 N,N-디메틸포름아미드(DMF)에 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판(BAPP) 25 몰과 4,4'-디아미노디페닐에테르(4,4'-ODA) 25 몰을 용해하였다. 여기에 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산 이무수물(BPDA)을 30 몰 첨가하여 용해시킨 후, 피로멜리트산 이무수물 15 몰을 첨가하고 1 시간 교반하여 열가소성 폴리이미드 전구체 블럭 성분을 형성하였다.

[0170] 상기 용액에 파라페닐렌디아민(p-PDA) 50 몰을 용해시킨 후, 피로멜리트산 이무수물(PMDA) 53 몰을 첨가하고 1 시간 교반하여 용해시켰다. 또한, 별도로 조정된 PMDA의 DMF 용액을 주의 깊게 첨가하고, 점도가 2200 포이즈(23 $^{\circ}\text{C}$)에 도달한 시점에서 첨가를 중지하였다. 1 시간 교반을 행하여 (고형분 농도 18 중량%, 2750 포이즈(23 $^{\circ}\text{C}$))의 폴리이미드산 용액을 얻었다. 반응 중, 계 내의 온도는 20 $^{\circ}\text{C}$ 로 유지하였다.

[0171] 상기 폴리이미드산 용액에 이소퀴놀린/무수 아세트산/DMF를 중량비로 7.1/19.0/44.0의 비율로 혼합한 경화제를, 상기 폴리이미드산 100 중량부에 대하여 60 중량부의 비율로 신속히 믹서로 교반하여 T 다이로부터 폭 1200 mm로 압출시켜 다이의 하부 15 mm를 12 m/분의 속도로 주행하고 있는 스테인레스제 무단 벨트 상에 유연시켰다. 상기 수지막을 105 $^{\circ}\text{C}$ 에서 100 초간 건조시킨 후, 자기 지지성을 갖는 겔 필름을 박리하였다. 이 때의 잔류 휘발 성분량은 47 %였다. 상기 겔 필름의 양단을 텐터 핀에 고정시켜 250 $^{\circ}\text{C} \times 15$ 초(제1 화로: 열풍 순환), 350 $^{\circ}\text{C} \times 15$ 초(제2 화로: 열풍 순환), 450 $^{\circ}\text{C} \times 15$ 초(제3 화로: 열풍 순환), 450 $^{\circ}\text{C} \times 30$ 초(제4 화로: 원적외선 방식)로 건조·이미드화시켜 12.5 μm 의 폴리이미드 필름을 얻었다. 이 필름을 1028 mm로 슬릿팅하고, 300 $^{\circ}\text{C}$ 의 가열로에서 3 kg/m의 장력하에 30 초간 열 처리하였다. 얻어진 필름 특성을 하기 표 1에 나타내었다. 제1 화로 내의 폭 방향의 온도 불균일은 25 $^{\circ}\text{C}$, 제2 화로 내의 폭 방향의 온도 불균일은 20 $^{\circ}\text{C}$, 제3 화로 내의 폭 방향의 온도 불균일은 45 $^{\circ}\text{C}$, 제4 화로 내의 폭 방향의 온도 불균일은 55 $^{\circ}\text{C}$ 이고, 300 $^{\circ}\text{C}$ 에서의 가열 처리 공정에서의 가열로 내의 폭 방향의 온도 불균일은 20 $^{\circ}\text{C}$ 였다. 폭 방향의 온도 불균일은 양단, 중앙의 3점에서의 분위기 온도를 측정하여 구하였다.

[0172] 또한, BAPP/4,4'-ODA/BTDA/PMDA=25/25/30/15의 비로 얻은 폴리이미드산 용액을 유리판 상에 유연시키고, 최고 소성 온도 300 $^{\circ}\text{C}$ 에서 15 분간 소성하여 필름을 제조하고, 금속제 고정 프레임에 고정시켜 450 $^{\circ}\text{C}$ 에서 가열하고자 했지만, 용융되어 형태를 유지하지 못하고, 열가소성 블럭 성분이 되는 것을 확인할 수 있었다.

[0173] <실시에 2>

[0174] 실시예 1에 있어서, 제4 화로 조건을 490 $^{\circ}\text{C} \times 10$ 초로 하고, 제4 화로 내의 폭 방향의 온도 불균일을 45 $^{\circ}\text{C}$ 로 한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 폭 1028 mm의 폴리이미드 필름을 얻었다. 얻어진 필름 특성을 표 1에 나타내었다.

[0175] <실시에 3>

[0176] 10 $^{\circ}\text{C}$ 로 냉각한 N,N-디메틸포름아미드(DMF)에 BAPP 35 몰과 4,4'-ODA 15 몰을 용해시켰다. 여기에 BTDA 25 몰을 첨가하여 용해시킨 후, 피로멜리트산 이무수물 20 몰을 첨가하고 1 시간 교반하여 열가소성 폴리이미드 전구체 블럭 성분을 형성하였다.

[0177] 상기 용액에 파라페닐렌디아민(p-PDA) 50 몰을 용해시킨 후, 피로멜리트산 이무수물(PMDA) 53 몰을 첨가하고 1 시간 교반하여 용해시켰다. 또한, 별도로 조정된 PMDA의 DMF 용액을 주의 깊게 첨가하고, 점도가 2200 포이즈(23 $^{\circ}\text{C}$)에 도달한 시점에서 첨가를 중지하였다. 1 시간 교반을 행하여 (고형분 농도 18 중량%, 2750 포이즈(23 $^{\circ}\text{C}$))의 폴리이미드산 용액을 얻었다. 반응 중, 계 내의 온도는 20 $^{\circ}\text{C}$ 로 유지하였다. 그 후의 공정은 실시예 1과 동일하게 하여 폭 1028 mm의 폴리이미드 필름을 얻었다. 얻어진 필름 특성을 표 1에 나타내었다.

[0178] 또한, BAPP/4,4'-ODA/BTDA/PMDA=35/15/25/25의 비로 얻은 폴리이미드산 용액을 유리판 상에 유연시키고, 최고

소성 온도 300 ℃에서 15 분간 소성하여 필름을 제조하고, 금속제 고정 프레임에 고정시켜 450 ℃에서 가열하고자 했지만, 용융되어 형태를 유지하지 못하고, 열가소성 블록 성분이 되는 것을 확인할 수 있었다.

[0179] <실시에 4>

[0180] 10 ℃로 냉각시킨 N,N-디메틸포름아미드(DMF)에 PDA 50 물을 용해시켰다. 여기에 PMDA 45 물을 첨가하여 1 시간 교반하였다.

[0181] 상기 용액에 BAPP 50 물을 용해시킨 후, BTDA 20 물, 이어서 피로멜리트산 이무수물(PMDA) 33 물을 첨가하고 1 시간 교반하여 용해시켰다. 또한, 별도로 조정된 PMDA의 DMF 용액을 주의 깊게 첨가하고, 점도가 2200 포이즈(23 ℃)에 도달한 시점에서 첨가를 중지하였다. 1 시간 교반을 행하여 (고형분 농도 18 중량%, 2900 포이즈(23 ℃))의 폴리아미드산 용액을 얻었다. 반응 중, 계 내의 온도는 20 ℃로 유지하였다. 그 후의 공정은 실시예 1과 동일하게 하여 폭 1028 mm의 폴리아미드 필름을 얻었다. 얻어진 필름 특성을 표 1에 나타내었다.

[0182] <실시에 5>

[0183] 10 ℃로 냉각시킨 N,N-디메틸포름아미드(DMF)에 PDA 60 물을 용해시켰다. 여기에 PMDA 54 물을 첨가하여 1 시간 교반하였다.

[0184] 상기 용액에 BAPP 40 물을 첨가한 후, BTDA 10 물, 이어서 피로멜리트산 이무수물(PMDA) 34 물을 첨가하고 1 시간 교반하여 용해시켰다. 또한, 별도로 조정된 PMDA의 DMF 용액을 주의 깊게 첨가하고, 점도가 2200 포이즈(23 ℃)에 도달한 시점에서 첨가를 중지하였다. 1 시간 교반을 행하여 (고형분 농도 18 중량%, 3000 포이즈(23 ℃))의 폴리아미드산 용액을 얻었다. 반응 중, 계 내의 온도는 20 ℃로 유지하였다. 그 후의 공정은 실시예 1과 동일하게 하여 폭 1028 mm의 폴리아미드 필름을 얻었다. 얻어진 필름 특성을 표 1에 나타내었다. 그 후의 공정은 실시예 1과 동일하게 하여 폭 1028 mm의 폴리아미드 필름을 얻었다. 얻어진 필름 특성을 표 1에 나타내었다.

[0185] <비교예 1>

[0186] 10 ℃로 냉각시킨 N,N-디메틸포름아미드(DMF)에 4,4'-ODA 100 물을 용해시켰다. 이 용액에 피로멜리트산 이무수물(PMDA) 96 물을 첨가하고 1 시간 교반하여 용해시켰다. 또한, 별도로 조정된 PMDA의 DMF 용액을 주의 깊게 첨가하고, 점도가 2200 포이즈(23 ℃)에 도달한 시점에서 첨가를 중지하였다. 1 시간 교반을 행하여 (고형분 농도 18 중량%, 2950 포이즈(23 ℃))의 폴리아미드산 용액을 얻었다. 반응 중, 계 내의 온도는 20 ℃로 유지하였다. 그 후의 공정은 실시예 1과 동일하게 하여 폭 1028 mm의 폴리아미드 필름을 얻었다. 얻어진 필름 특성을 표 1에 나타내었다.

[0187] <비교예 2>

[0188] 제4 화로의 가열을 490 ℃에서 10 초로 행하고, 제4 화로 내의 온도 불균일을 70 ℃로 한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 폴리아미드 필름을 얻었다. 얻어진 필름 특성을 표 1에 나타내었다.

[0189] <비교예 3>

[0190] 10 ℃로 냉각시킨 N,N-디메틸포름아미드(DMF)에 ODA 50 물과 PDA 50 물을 용해시켰다. 여기에 TMHQ 50 물을 첨가하여 용해시킨 후, 1 시간 교반하였다.

[0191] 상기 용액에 피로멜리트산 이무수물(PMDA) 47 물을 첨가하고 1 시간 교반하여 용해시켰다. 또한, 별도로 조정된 PMDA의 DMF 용액을 주의 깊게 첨가하고, 점도가 2200 포이즈(23 ℃)에 도달한 시점에서 첨가를 중지하였다. 1 시간 교반을 행하여 (고형분 농도 18 중량%, 2600 포이즈(23 ℃))의 폴리아미드산 용액을 얻었다. 반응 중, 계 내의 온도는 20 ℃로 유지하였다. 그 후의 공정은 실시예 1에 있어서 제4 화로의 온도를 500 ℃×15 초로 하고, 제4 화로 내의 폭 방향의 온도 불균일을 50 ℃로 한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 폭 1028 mm의 폴리아미드 필름을 얻었다. 얻어진 필름 특성을 표 1에 나타내었다.

[0192] <비교예 4>

[0193] 10 ℃로 냉각시킨 N,N-디메틸포름아미드(DMF)에 PDA 55 물을 용해시키고, PMDA 49.5 물을 첨가하여 1 시간 교반하였다.

[0194] 상기 용액에 BAPP 45 물을 용해시키고, 피로멜리트산 이무수물(PMDA) 47.5 물을 첨가하고 1 시간 교반하여 용해시켰다. 또한, 별도로 조정된 PMDA의 DMF 용액을 주의 깊게 첨가하고, 점도가 2200 포이즈에 도달한 시점에서

첨가를 중지하였다. 1 시간 교반을 행하여 (고형분 농도 18 중량%, 2900 포이즈(23 ℃))의 폴리아미드산 용액을 얻었다. 반응 중, 계 내의 온도는 20 ℃로 유지하였다. 그 후의 공정은 실시예 1에 있어서, 제4 화로의 온도를 480 ℃×15 초로 하고, 제4 화로 내의 폭 방향의 온도 불균일을 75 ℃로 한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 폭 1028 mm의 폴리아미드 필름을 얻었다. 얻어진 필름 특성을 표 1에 나타내었다.

표 1

	선 팽창 계수 ppm	tan δ	tan δ 피크 온도	PCT 전후 인열 장도 유지율	최대 늘어짐량 mm	가열 수축률 %				CCL 가공성	CCL 외관
						최대 늘어짐 위치		최소 늘어짐 위치			
						MD	TD	MD	TD		
실시예 1	15	0.163	330℃	94%	4	0.03	0.01	0.04	0.01	○	○
실시예 2	15	0.163	330℃	95%	13	0.04	0.01	0.02	0.00	○	○
실시예 3 (2)	12	0.129	362℃	93%	3	0.04	0.00	0.03	0.00	○	○
실시예 4	17	0.161	320℃	92%	8	0.03	0.01	0.02	0.00	○	○
실시예 5	12	0.134	370℃	98%	5	0.04	0.02	0.03	0.01	○	○
비교예 1	32	---	>400℃	35%	5	0.15	0.02	0.12	0.00	○	×
비교예 2	15	0.129	363℃	92%	14	0.03	0.01	0.08	-0.02	×	×
비교예 3	15	0.143	310℃	80%	15	0.04	0.01	0.03	0.01	×	○
비교예 4	14	0.133	395℃	60%	14	0.07	0.03	0.05	0.02	×	○

[0195]

도면의 간단한 설명

[0024] 도 1은 필름 늘어짐량 측정 장치의 단면도이다.

[0025] 도 2는 필름 늘어짐량 측정 장치의 전체도이다.

[0026] 도 3은 A-B 사이의 단면도이다.

[0027] <부호의 설명>

[0028] 1: 필름

[0029] 2: 테이프 등으로 고정

[0030] 3: 추 3 kg/m

[0031] 4: 수평기선(늘어짐량 측정점)

[0032] 5: 지지 롤

[0033] 6: 고정

[0034] 7: 510 mm

[0035] 8: 1.5 m

[0036] 9: 1.5 m

[0037] 10: 3 m

[0038] 11: 필름 MD 방향

[0039] 12: 수평기선(늘어짐량 측정점)

[0040] 13: 수평기선(늘어짐량 측정점)

[0041] 14: 늘어짐량

[0042] 15: 필름

[0043] 16: 필름 TD 방향

[0044] <발명을 실시하기 위한 최선의 형태>

[0045] (본 발명의 폴리아미드 필름의 물성)

- [0046] 본 발명의 폴리이미드 필름은,
- [0047] (1) 동적 점탄성 측정에 있어서 320 °C 이상 380 °C 미만에서 $\tan \delta$ 피크 온도를 가짐과 동시에,
- [0048] (2) 필름의 최대 늘어짐량이 13 mm 이하이다.
- [0049] 동적 점탄성 특성에 대하여 설명한다. 동적 점탄성 측정에서의 $\tan \delta$ 의 피크 온도가 320 °C보다 낮으면 유리 전이 온도가 지나치게 낮아져 가열시의 치수 안정성이 악화된다. 또한, 380 °C 이상에서는 FPC로 가공할 때의 왜곡을 완화할 수 없게 되어, 그 결과 치수 안정성이 불량해지는 경향이 있다. 상기 $\tan \delta$ 의 피크 온도는 330 내지 370 °C인 것이 바람직하다.
- [0050] 또한, $\tan \delta$ 피크의 최대치의 바람직한 하한치는 0.05이다. $\tan \delta$ 의 피크치가 상기 범위를 하회하면 FPC로 가공할 때의 왜곡을 완화할 수 없게 되고, 그 결과 치수 안정성이 불량해지는 경향이 있다. 더욱 바람직한 하한치는 0.08이고, 가장 바람직한 하한치는 0.1이다. 한편, $\tan \delta$ 피크의 최대치의 바람직한 상한치는 0.2이다. 상기 범위를 상회하면 필름 제조시에 필름이 지나치게 연화되어 늘어짐량이 증대되는 원인이 되는 경우가 있다.
- [0051] 또한, 동적 점탄성 측정에 의한 $\tan \delta$ 가 피크가 되는 온도에서의 저장 탄성률(E')이 0.4 GPa 이상인 것이 바람직하다. E'가 상기 범위를 하회하면 필름 제조시에 필름이 지나치게 연화되어 늘어짐량이 증대되는 원인이 되는 경우가 있다. 바람직하게는 0.5 GPa 이상, 특히 바람직하게는 0.6 GPa 이상이다.
- [0052] 이어서, 늘어짐량에 대하여 설명한다. 일반적으로 폴리이미드 필름은 늘어짐량이 크다. 늘어짐량이 커지는 원인은, 소성에 높은 온도를 필요로 하거나, 또는 소성로 내의 온도 불균일 등에 기인한다고 여겨지고 있다. 본 발명자들은 종래 공지된 폴리이미드 필름에 대하여 여러가지 검토한 결과, 늘어짐량이 크면 금속 피복 적층판의 외관이 불량해지고, 그 결과 얻어지는 FPC의 수율 및 그의 신뢰성이 저하된다는 것을 발견하였다. 또한, 폴리이미드 필름의 늘어짐량이 크면 FPC의 치수 변화율 및 그의 불균일도 커지는 경향이 있다는 것을 발견하였다. 이것은 FPC를 제조하는 공정과 연관되어 있다고 생각된다. 즉, 폴리이미드 필름의 늘어짐에 기인하여 FPC의 제조 공정에서 발생하는 장력의 폭 방향에서의 불균일이 발생하고, 결과적으로 치수 변화의 불균일을 일으킨다. 따라서, 본 발명에서는 폴리이미드 필름의 늘어짐량을 13 mm 이하, 바람직하게는 11 mm 이하, 특히 바람직하게는 10 mm 이하로 규정한다.
- [0053] 또한, 본 발명의 폴리이미드 필름의 가열 수축률은 0.05 % 이하, 나아가 0.04 % 이하인 것이 바람직하다. 가열 수축률이 상기 범위를 상회하면 치수 안정성이 불량해지는 경향이 있고, FPC의 수율이 저하되는 경향이 있다.
- [0054] (본 발명의 폴리이미드 필름의 바람직한 제조에)
- [0055] 이하, 본 발명 실시의 일형태에 대하여 설명한다.
- [0056] 본 발명에 사용되는 폴리이미드 필름은, 폴리아미드산을 포함하는 용액을 사용하고, 종래 공지된 방법을 채용하여 폴리이미드 필름을 제조함으로써 얻어질 수 있다.
- [0057] 폴리아미드산의 제조 방법으로서의 공지된 모든 방법을 이용할 수 있으며, 통상 방향족 산 이무수물과 방향족 디아민을 실질적 등몰량으로 유기 용매 중에 용해시키고, 얻어진 폴리아미드산 유기 용매 용액을 제어된 온도 조건하에서, 상기 산 이무수물과 디아민의 중합이 완료될 때까지 교반함으로써 제조된다. 이들 폴리아미드산 용액은 통상 5 내지 35 중량%, 바람직하게는 10 내지 30 중량%의 농도로 얻어진다. 상기 범위의 농도인 경우, 적당한 분자량 및 용액 점도가 얻어진다.
- [0058] 중합 방법으로서의 모든 공지된 방법 및 이들을 조합시킨 방법을 이용할 수 있다. 폴리아미드산 중합에서의 중합 방법의 특징은 그 단량체의 첨가 순서에 있으며, 이 단량체 첨가 순서를 제어함으로써 얻어지는 폴리이미드의 여러 물성을 제어할 수 있다. 따라서, 본 발명에 있어서 폴리아미드산의 중합에는 어떠한 단량체의 첨가 방법도 이용할 수 있다. 대표적인 중합 방법으로서 다음과 같은 방법을 들 수 있다. 즉,
- [0059] 1) 방향족 디아민 화합물을 유기 극성 용매 중에 용해시키고, 이와 실질적으로 등몰의 방향족 테트라카르복실산 이무수물을 반응시켜 중합하는 방법.
- [0060] 2) 방향족 테트라카르복실산 이무수물과 이에 대하여 과소 몰량의 방향족 디아민 화합물을 유기 극성 용매 중에서 반응시켜, 양쪽 말단에 산 무수물기를 갖는 예비중합체를 얻는다. 이어서, 전체 공정에서 사용되는 방향족 테트라카르복실산 이무수물과 방향족 디아민 화합물이 실질적으로 등몰이 되도록 방향족 디아민 화합물을 사용

하여 1단계 또는 다단계로 중합시키는 방법.

- [0061] 3) 방향족 테트라카르복실산 이무수물과 이에 대하여 과잉 몰량의 방향족 디아민 화합물을 유기 극성 용매 중에서 반응시켜, 양쪽 말단에 아미노기를 갖는 예비중합체를 얻는다. 이어서, 여기에 방향족 디아민 화합물을 추가 첨가한 후, 전체 공정에서 사용하는 방향족 테트라카르복실산 이무수물과 방향족 디아민 화합물이 실질적으로 등몰이 되도록 방향족 테트라카르복실산 이무수물을 사용하여 1단계 또는 다단계로 중합하는 방법.
- [0062] 4) 방향족 테트라카르복실산 이무수물을 유기 극성 용매 중에 용해 및/또는 분산시킨 후, 실질적으로 등몰이 되도록 방향족 디아민 화합물을 사용하여 중합시키는 방법.
- [0063] 5) 실질적으로 등몰인 방향족 테트라카르복실산 이무수물과 방향족 디아민의 혼합물을 유기 극성 용매 중에서 반응시켜 중합하는 방법
- [0064] 등과 같은 방법이 있다. 이들 방법은 단독으로 이용할 수도 있고, 부분적으로 조합하여 이용할 수도 있다.
- [0065] 이들 폴리아미드산 용액으로부터 폴리이미드 필름을 제조하는 방법에 대해서는 종래 공지된 방법을 이용할 수 있다. 이 방법에는 열 이미드화법과 화학 이미드화법을 들 수 있으며, 어느 방법을 이용하여 필름을 제조하든 상관없지만, 화학 이미드화법에 의한 이미드화속이 본 발명에 바람직하게 이용되는 여러가지 특성을 가진 폴리이미드 필름을 쉽게 얻을 수 있는 경향이 있다.
- [0066] 또한, 본 발명에서 특히 바람직한 폴리이미드 필름의 제조 공정은,
- [0067] a) 유기 용제 중에서 방향족 디아민과 방향족 테트라카르복실산 이무수물을 반응시켜 폴리아미드산 용액을 얻는 공정,
- [0068] b) 상기 폴리아미드산 용액을 포함하는 제막 도평을 지지체 상에 유연(casting)시키는 공정,
- [0069] c) 지지체 상에서 가열한 후, 지지체로부터 겔 필름을 박리하는 공정,
- [0070] d) 더 가열하여 남은 아미드산을 이미드화하고, 건조시키는 공정
- [0071] 을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0072] 상기 공정에서, 무수 아세트산 등의 산 무수물로 대표되는 탈수제 및 이소퀴놀린, β -피롤린, 피리딘 등의 3급 아민류 등으로 대표되는 이미드화 촉매를 포함하는 경화제를 사용할 수도 있다.
- [0073] 이하, 본 발명의 바람직한 일형태인 화학 이미드법을 일례로서 폴리이미드 필름의 제조 공정을 설명한다. 단, 본 발명은 이하의 예에 의해 한정되는 것이 아니다.
- [0074] 제막 조건이나 가열 조건은 폴리아미드산의 종류, 필름의 두께 등에 따라 변동될 수 있다.
- [0075] a) 유기 용제 중에서 방향족 디아민과 방향족 테트라카르복실산 이무수물을 반응시켜 폴리아미드산 용액을 얻는 공정은, 상술한 바와 같은 방법으로 폴리아미드산 용액을 얻는 것이 바람직하다.
- [0076] 본 발명에서 사용할 수 있는 적당한 산 무수물은 어떠한 것이든 사용할 수 있지만, 피로멜리트산 이무수물, 2,3,6,7-나프탈렌테트라카르복실산 이무수물, 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산 이무수물, 1,2,5,6-나프탈렌테트라카르복실산 이무수물, 2,2',3,3'-비페닐테트라카르복실산 이무수물, 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복실산 이무수물, 4,4'-옥시디프탈산 이무수물, 2,2-비스(3,4-디카르복시페닐)프로판 이무수물, 3,4,9,10-페릴렌테트라카르복실산 이무수물, 비스(3,4-디카르복시페닐)프로판 이무수물, 1,1-비스(2,3-디카르복시페닐)에탄 이무수물, 1,1-비스(3,4-디카르복시페닐)에탄 이무수물, 비스(2,3-디카르복시페닐)메탄 이무수물, 비스(3,4-디카르복시페닐)에탄 이무수물, 옥시디프탈산 이무수물, 비스(3,4-디카르복시페닐)술폰 이무수물, p-페닐렌 비스(트리멜리트산 모노에스테르산 무수물), 에틸렌 비스(트리멜리트산 모노에스테르산 무수물), 비스페놀 A 비스(트리멜리트산 모노에스테르산 무수물) 및 이들의 유사물을 포함하며, 이들을 단독 또는 임의 비율의 혼합물로서 바람직하게 사용할 수 있다. 그 중에서도 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산 이무수물, 2,2',3,3'-비페닐테트라카르복실산 이무수물, 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복실산 이무수물, 4,4'-옥시디프탈산 이무수물, 피로멜리트산 이무수물로부터 선택되는 1종 이상을 사용하는 것이 목적 폴리이미드 필름을 쉽게 얻을 수 있고, 나아가 FPC의 기재 필름으로서 필요한 물성을 쉽게 실현한다는 점에서 바람직하다.
- [0077] 본 발명에서 사용할 수 있는 적당한 디아민으로서는 p-페닐렌디아민, 4,4'-디아미노디페닐프로판, 4,4'-디아미노디페닐메탄, 벤지딘, 3,3'-디클로로벤지딘, 4,4'-디아미노디페닐술폰, 3,3'-디아미노디페닐술폰, 4,4'-디아미노디페닐술폰, 4,4'-디아미노디페닐에테르, 3,3'-디아미노디페닐에테르, 3,4'-디아미노디페닐에테르, 1,5-디

아미노나프탈렌, 4,4'-디아미노디페닐디에틸실란, 4,4'-디아미노디페닐실란, 4,4'-디아미노디페닐에틸포스핀옥시드, 4,4'-디아미노디페닐 N-메틸아민, 4,4'-디아미노디페닐 N-페닐아민, 1,4-디아미노벤젠(p-페닐렌디아민), 1,3-디아미노벤젠, 1,2-디아미노벤젠, 2,2-비스(4-(4-아미노페녹시)페닐)프로판 및 이들의 유사물 등을 들 수 있다. 이들 디아민 중에서 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판을 사용하는 것이 목적 폴리이미드 필름을 쉽게 얻을 수 있고, 나아가 저흡습성을 쉽게 실현한다는 점에서 바람직하다.

[0078] 본 발명의 폴리이미드 필름은 100 내지 200 °C의 평균 선 팽창 계수가 5 내지 20 ppm인 것이, 얻어지는 FPC의 치수 안정성이 양호해진다는 점에서 바람직하다. 상기 평균 선 팽창 계수가 5 내지 20 ppm이 되도록 산 이무수물 또는 디아민을 선택하는 것이 바람직하다.

[0079] 또한, a) 공정에서 사용하는 산 이무수물 및 디아민의 선택에 대해서는, 후술하는 d) 더 가열하여 남은 아미드산을 이미드화하고, 건조시키는 공정과 연관되는 것이기 때문에 d) 공정에서 설명한다.

[0080] 폴리이미드 전구체(이하, 폴리아미드산이라고 함)를 합성하기 위한 바람직한 용매는 폴리아미드산을 용해시키는 용매라면 어떠한 것이든 사용할 수 있지만, 아미드계 용매, 즉 N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸-2-피롤리돈 등이고, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드를 특히 바람직하게 사용할 수 있다.

[0081] 또한, 점동성, 열 전도성, 도전성, 내코로나성, 루프 강성 등의 필름의 여러가지 특성을 개선할 목적으로 충전재를 첨가할 수도 있다. 충전재로서는 어떠한 것이든 사용할 수 있지만, 바람직한 예로서는 실리카, 산화티탄, 알루미늄, 질화규소, 질화붕소, 인산수소칼슘, 인산칼슘, 운모 등을 들 수 있다.

[0082] 충전재의 입경은 개질해야 할 필름 특성 및 첨가되는 충전재의 종류에 따라 결정되기 때문에 특별히 한정되는 것은 아니지만, 일반적으로는 평균 입경이 0.05 내지 100 μm, 바람직하게는 0.1 내지 75 μm, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 50 μm, 특히 바람직하게는 0.1 내지 25 μm이다. 입경이 상기 범위를 하회하면 개질 효과가 나타나기 어려워지고, 상기 범위를 상회하면 표면성을 크게 손상시키거나, 기계적 특성이 크게 저하될 가능성이 있다. 또한, 충전재의 첨가량에 대해서도 개질해야 할 필름 특성이나 충전재 입경 등에 의해 결정되기 때문에 특별히 한정되는 것이 아니다. 일반적으로 충전재의 첨가량은 폴리이미드 100 중량부에 대하여 0.01 내지 100 중량부, 바람직하게는 0.01 내지 90 중량부, 더욱 바람직하게는 0.02 내지 80 중량부이다. 충전재 첨가량이 상기 범위를 하회하면 충전재에 의한 개질 효과가 나타나기 어렵고, 상기 범위를 상회하면 필름의 기계적 특성이 크게 손상될 가능성이 있다. 충전재의 첨가는

[0083] 1. 중합 전 또는 도중에 중합 반응액에 첨가하는 방법

[0084] 2. 중합 완료 후, 3축 롤 등을 이용하여 충전재를 혼련하는 방법

[0085] 3. 충전재를 포함하는 분산액을 준비하고, 이것을 폴리아미드산 유기 용매 용액에 혼합하는 방법 등 어떠한 방법을 이용해도 좋지만, 충전재를 포함하는 분산액을 폴리아미드산 용액에 혼합하는 방법, 특히 제막 직전에 혼합하는 방법이 제조 라인의 충전재에 의한 오염이 가장 적으므로 바람직하다. 충전재를 포함하는 분산액을 준비하는 경우, 폴리아미드산의 중합 용매와 동일한 용매를 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 충전재를 양호하게 분산시키거나, 또한 분산 상태를 안정화시키기 위해 분산제, 증점제 등을 필름 물성에 영향을 미치지 않는 범위 내에서 사용할 수도 있다.

[0086] 이어서, b) 상기 폴리아미드산 용액을 포함하는 제막 도핑을 지지체 상에 유연시키는 공정에 대하여 설명한다.

[0087] 탈수제 및 이미드화 촉매를 폴리아미드산 용액 중에 혼합하여 제막 도핑을 얻는다. 이어서, 상기 제막 도핑을 유리관, 알루미늄박, 무단(endless) 스테인레스 벨트, 스테인레스 드럼 등의 지지체 상에 필름형으로 캐스팅하고, 지지체 상에서 80 °C 내지 200 °C, 바람직하게는 100 °C 내지 180 °C의 온도 영역에서 가열하여 탈수제 및 이미드화 촉매를 활성화함으로써 부분적으로 경화 및/또는 건조시킨 후, 지지체로부터 박리하여 폴리아미드산 필름(이하, 겔 필름이라고 함)을 얻는다.

[0088] 겔 필름은, 폴리아미드산으로부터 폴리이미드로의 경화 중간 단계에 있고, 자기 지지성을 가지며, 하기 수학적 1로부터 산출되는 휘발분 함량이 5 내지 500 중량%의 범위, 바람직하게는 5 내지 200 중량%, 보다 바람직하게는 5 내지 150 중량%의 범위에 있다.

수학적 1

[0089] $(A-B) \times 100/B$

- [0090] 식 중, A는 겔 필름의 중량을 나타내고, B는 겔 필름을 450 °C에서 20 분간 가열한 후의 중량을 나타낸다.
- [0091] 이 범위의 겔 필름을 사용하는 것이 바람직하며, 이 범위를 이탈하면 소성 과정에서 필름 파단, 건조 불균일에 의한 필름의 색조 불균일, 이방성 발현, 특성 불균일 등의 결점이 발생하는 경우가 있다.
- [0092] 탈수제의 바람직한 양은, 폴리아미드산 중의 아미드산 유닛 1 몰에 대하여 0.5 내지 5 몰, 바람직하게는 1.0 내지 4 몰이다.
- [0093] 또한, 이미드화 촉매의 바람직한 양은, 폴리아미드산 중의 아미드산 유닛 1 몰에 대하여 0.05 내지 3 몰, 바람직하게는 0.2 내지 2 몰이다.
- [0094] 탈수제 및 이미드화 촉매가 상기 범위를 하회하면 화학적 이미드화가 불충분하고, 소성 도중에 파단되거나 기계적 강도가 저하되기도 한다. 또한, 이들의 양이 상기 범위를 상회하면 이미드화의 진행이 지나치게 빨라져 필름형으로 캐스팅하는 것이 곤란해지는 경우가 있다.
- [0095] 이어서, c) 지지체 상에서 가열한 후, 지지체로부터 겔 필름을 박리하는 공정에 의해 겔 필름을 얻는다.
- [0096] 이어서, d) 더 가열하여 남은 아미드산을 이미드화하고, 건조시키는 공정을 설명한다. d) 공정은 c) 공정에서 얻어진 겔 필름의 단부를 고정시켜 경화시의 수축을 피하여 건조하고, 물, 잔류 용매, 잔존 이미드화 촉매, 잔존 탈수제를 제거하고, 또한 남은 아미드산을 완전히 이미드화하는 방법이 바람직하다. d) 공정에서는 열풍 건조로, 원적외선 건조로 등의 공지된 가열로를 이용하는 것이 바람직하다.
- [0097] 이미 설명한 바와 같이, 본 발명자들은 폴리아미드 필름의 최대 늘어짐량이 그의 소성 조건에 기인한다고 생각하고 있다. 본 발명자들의 검토에 따르면, 늘어짐량을 특정한 범위로 억제하는 방법으로서, 하기의 (1) 내지 (3)의 조건을 선택 또는 조합함으로써, 목적으로 하는 폴리아미드 필름을 얻을 수 있다는 것이 판명되었다. 즉,
- [0098] (1) 가열로 내의 온도를 서서히 높여가는 방법
- [0099] (2) 가열로 내의 폭 방향의 온도 불균일을 작게 하는 방법
- [0100] (3) 최종 소성 온도를 낮게 억제하는 방법
- [0101] 등이 있으며, 이들 방법을 단독으로 이용하는 것으로도 효과를 발휘하지만, 복수개를 조합하여 이용하는 것도 바람직하다.
- [0102] 이들 방법 중, (1), (2)의 방법은 설비 설계에 의해 달성할 수 있다. 예를 들면, (1)의 방법에 대하여 복수의 가열로를 연결하여 사용하는 경우, 각 화로의 온도차를 작게 하는 것이 바람직하다. 각 화로의 온도차는 150 °C 이하, 나아가 120 °C 이하인 것이 바람직하다. 또한, (2)의 방법에 대하여, 가열로 내의 폭 방향의 온도 불균일은 60 °C 이하, 나아가 50 °C 이하, 특히 30 °C 이하로 억제하는 것이 바람직하다.
- [0103] 또한, (3)의 최종 소성 온도는 400 내지 500 °C의 온도에서 5 내지 400 초간 가열하는 것이 바람직하다. 필름의 늘어짐량을 13 mm 이하, 바람직하게는 11 mm 이하, 특히 바람직하게는 9 mm 이하로 하기 위해서는, 최고 소성 온도를 상기 범위로 하면 쉽게 달성되는 경향이 있다. 가열 시간은 상기 범위 내에서 온도가 낮을 때에는 길게, 온도가 높을 때에는 짧게 한다는 당업자의 상식 범위 내에서 제어하는 것이 바람직하다.
- [0104] 이 때, 열풍에 의한 건조뿐만 아니라 원적외선 히터, 마이크로파 가열 등의 공지된 어떠한 가열 수단도 병용할 수 있다. 최종 소성 온도(필름 근방의 온도)는 바람직하게는 400 내지 480 °C, 특히 바람직하게는 400 내지 460 °C이다. 온도가 지나치게 낮으면 건조·이미드화 부족으로 인해 FPC로서 가혹한 조건하에서 사용했을 때의 신뢰성 저하를 초래할 우려가 있고, 지나치게 높으면 필름의 늘어짐량이 커지는 경향이 있다.
- [0105] 또한, 필름 중에 잔류해 있는 내부 응력을 완화시키기 위해 필름을 반송하는 데 필요한 최저한의 장력하에서 가열 처리를 행할 수도 있다. 이 가열 처리는 필름 제조 공정에서 행할 수도 있고, 또한 별도로 상기 공정을 설치할 수도 있다. 가열 조건은 필름의 특성이나 이용하는 장치에 따라 변동되기 때문에 일률적으로 결정하는 것은 불가능하지만, 일반적으로는 200 °C 이상 500 °C 이하, 바람직하게는 250 °C 이상 500 °C 이하, 특히 바람직하게는 300 °C 이상 450 °C 이하의 온도에서 1 내지 300 초, 바람직하게는 2 내지 250 초, 특히 바람직하게는 5 내지 200 초 정도의 열 처리에 의해 내부 응력을 완화할 수 있고, 200 °C에서의 가열 수축물을 작게 할 수 있다.
- [0106] 또한, 필름의 이방성을 악화시키지 않을 정도로 겔 필름의 고정 전후에 필름을 연신할 수도 있다. 이 때, 바람

직한 휘발분 함유량은 100 내지 500 중량%, 바람직하게는 150 내지 500 중량%이다. 휘발분 함유량이 상기 범위를 하회하면 연신하기 어려워지는 경향이 있고, 상기 범위를 상회하면 필름의 자기 지지성이 불량하고, 연신 조작 그 자체가 곤란해지는 경향이 있다.

[0107] 연신은 차동 롤을 이용하는 방법, 텐터의 고정 간격을 넓여가는 방법 등 공지된 어떠한 방법이든 이용할 수 있다.

[0108] (3) 최종 소성 온도를 낮게 억제하는 방법을 채용하는 경우, 폴리이미드 필름의 최종 소성 온도는 폴리이미드의 분자 구조에 의해 크게 제약을 받기 때문에, 폴리이미드를 적절하게 분자 설계함으로써 저온에서의 소성이 가능해진다.

[0109] 최고 소성 온도와 폴리이미드의 분자 구조의 관계는 다음과 같다.

[0110] 부분적으로 건조 및/또는 이미드화한 폴리아미드산 필름(겔 필름)을 소성할 때, 동일한 소성 온도를 적용해도 폴리아미드산(또는 폴리이미드)의 분자 구조에 따라 이미드화가 진행되기 쉬운 구조가 있는가 하면 진행되기 어려운 구조도 있다.

[0111] 한편, 최종적으로 얻어지는 폴리이미드 필름의 접착성이나 PCT 내성(PCT 처리 전후의 접착 강도의 유지율)을 양호한 것으로 하기 위해서는, 필름의 이미드화를 충분히 행할 필요가 있다. 구체적으로는 충분히 이미드화하는데 필요한 온도로 소성할 필요가 있다. 그러나, 소성 온도가 높아질수록 필름의 늘어짐량은 커지게 된다.

[0112] 필름의 늘어짐량이 커지지 않을 온도로 소성할 수 있다면 좋겠지만, 잘 알려진 폴리이미드 필름은 접착성 등의 특성을 향상시키기 위해 고온으로 소성되고 있다. 즉, 잘 알려진 폴리이미드 필름은 늘어짐량이 작은 폴리이미드 필름을 얻고자 하여 저온에서 소성하면, 접착성이나 PCT 내성이 떨어지는 경향이 있다. 이 경향은 당업자에게 있어서, 폴리이미드 필름의 제조 공정에서의 최고 소성 온도를 낮게 설정하고자 하는 데 저해가 되고 있었다.

[0113] 그러나, 폴리이미드의 분자 구조를 적절히 설계함으로써, 최고 소성 온도를 낮게 억제해도 이미드화가 충분히 진행되고, 그 결과 늘어짐량이 커지지 않고 접착성이나 PCT 내성이 우수한 폴리이미드 필름을 얻을 수 있다는 것을 본 발명자들이 발견하였다.

[0114] 또한, 본 발명자들은 폴리이미드 필름의 분자 설계에 대하여 여러가지 검토한 결과, 분자 설계의 자유도가 높고, 상기 특성에 추가하여 치수 안정성까지도 고려할 수 있다는 것이 판명되었다. 즉, 저온에서의 소성을 실현할 수 있는 분자 설계의 범위에 있어서, 최종적으로 얻어지는 폴리이미드 필름의 tanδ 피크 온도를 320 ℃ 이상 380 ℃ 미만으로 하는 것이 치수 안정성이 양호한 폴리이미드 필름을 얻는다는 점에서 유효하다는 것을 발견하였다.

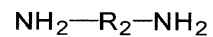
[0115] 이하, 분자 설계의 일례에 대하여 설명한다.

[0116] 최종 소성 온도를 낮추기 위해서는 tanδ 피크를 갖는 폴리이미드를 사용할 필요가 있다. 이하에 나타내는 지표에 기초하여 시행을 반복하면, 당업자라면 쉽게 분자 설계를 행할 수 있다.

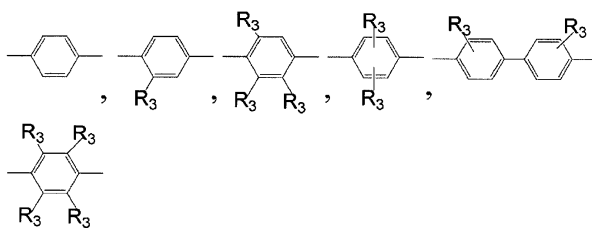
[0117] I) 파라페닐렌디아민이나 벤지딘 유도체 등과 같은 강직 구조의 디아민의 사용량을 늘림으로써, tanδ 피크 온도가 높아지고(높아지거나) tanδ 피크가 불명료해져, 마침내는 소실되고(소실되거나) tanδ 값이 작아진다.

[0118] 강직 구조를 갖는 디아민의 예로서는 하기 화학식 1을 들 수 있다.

화학식 1



[0119]



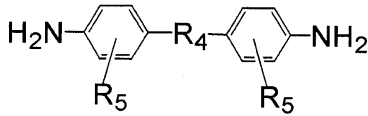
[0120] 식 중, R₂는  로 표시되는 2가 방향족기로 이루어지는 군

으로부터 선택되는 기이고, R₃은 동일하거나 또는 상이하하며 CH₃-, -OH, -CF₃, -SO₄, -COOH, -CO-NH₂, Cl-, Br-, F- 및 CH₃O-로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나의 기이다.

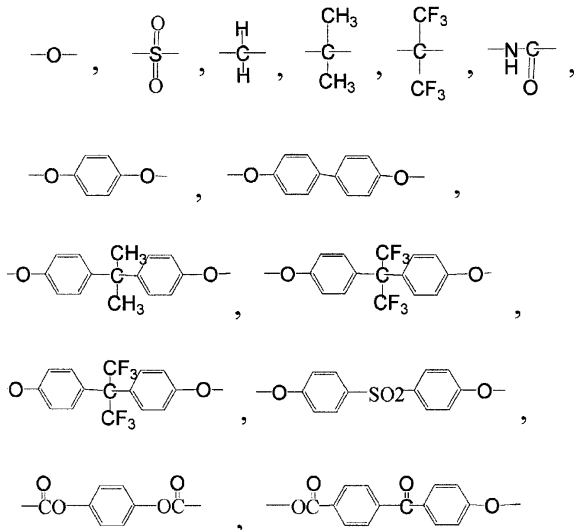
[0121] II) 분자쇄 중에 에테르기, 카르보닐기, 에스테르기, 술폰기, 지방족기 등과 같은 굴곡 구조를 갖는 디아민의 사용량을 늘린 경우, tan δ 피크 온도가 낮아지고(낮아지거나) tan δ 피크가 명료해지고(명료해지거나) tan δ 값이 커진다.

[0122] 굴곡성을 갖는 디아민의 예로서는, 하기 화학식 2를 들 수 있다.

화학식 2



[0123]



[0124] 식 중, R₄는 로 표시되는 2가 유기기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기이고, R₅는 동일하거나 또는 상이하하며 CH₃-, -OH, -CF₃, -SO₄, -COOH, -CO-NH₂, Cl-, Br-, F- 및 CH₃O-로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나의 기이다.

[0125] III) 피로멜리트산 이무수물과 같은 강직 구조의 산 이무수물의 사용량을 늘린 경우, tan δ 피크 온도가 높아지고(높아지거나) tan δ 피크가 불명료해져, 마침내는 소실되고(소실되거나) tan δ 값이 작아진다.

[0126] IV) 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산 이무수물, 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복실산 이무수물, 4,4'-옥시디프탈산 이무수물 등과 같은 굴곡 구조를 갖는 산 이무수물의 사용량을 늘리면 tan δ 피크 온도가 낮아지고(낮아지거나) tan δ 피크가 명료해지고(명료해지거나) tan δ 피크값이 커진다.

[0127] 또한, (3) 최종 소성 온도를 낮게 억제하는 방법이 최대 늘어짐의 억제에 효과적인 폴리이미드 필름의 조성으로서, 열가소성 폴리이미드 유래의 블럭 성분을 갖는 비열가소성 수지를 포함하는 폴리이미드 필름을 들 수 있다. 즉, 본 발명에있어서 이상적인 폴리이미드 필름을 설명하면, 폴리이미드 수지 전체로서는 비열가소성이고, 그 중에 특정한 블럭 성분이 존재하는 폴리이미드 수지에 의해 구성되는 폴리이미드 필름이다. 또한, 특정한 블럭 성분이란, 상기 블럭 성분만을 포함하는 폴리이미드 필름을 제조했을 경우, 열가소성을 나타내게 되는 것이다.

[0128] 이러한 폴리이미드 수지를 제공하는 폴리이미드산의 중합 방법의 일례를 예시하면, 폴리이미드산의 중합 방법으로서 기재한, 상술한 2) 또는 3)의 방법에 있어서, 예비중합체를 제조할 때, 방향족 테트라카르복실산 이무수물과 방향족 디아민 화합물을 등몰 반응시켰을 경우에 열가소성 폴리이미드가 되도록 조성을 선택하여 예비중합체를 제조하고, 최종적으로 얻어지는 폴리이미드가 비열가소성이 되도록 전체 공정에서 사용하는 방향족 테트라카르복실산 이무수물과 방향족 디아민 화합물을 선택하는 것이 바람직하다.

[0129] 예를 들면, DMF(N,N-디메틸포름아미드)에 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판(BAPP) 및 4,4'-디아미노디페

닐에테르(4,4'-ODA)를 용해시키고, 여기에 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복실산 이무수물(BTDA)을 첨가하고, 이어서 피로멜리트산 이무수물(PMDA)을 첨가한다. 이 때, BTDA와 PMDA의 첨가량의 합계가 BAPP 및 4,4'-ODA에 대하여 과소량이 되도록 첨가하여 열가소성 폴리이미드 블럭 성분을 합성한다. 그 후, 상기 용액에 파라페닐렌디아민을 용해시키고, 또한 전체 공정에서 사용하는 산 이무수물과 디아민량이 거의 등몰이 되도록 피로멜리트산 이무수물을 첨가하여 폴리이미드산 용액을 얻을 수 있다.

[0130] 여기서, 열가소성 폴리이미드 블럭 성분이란, 블럭 성분을 구성하는 방향족 테트라카르복실산 이무수물과 방향족 디아민 화합물을 등몰 반응시켜 얻어지는 폴리이미드 수지의 필름(편의상, 열가소성 폴리이미드 블럭 성분을 포함하는 폴리이미드 필름으로 함)이, 금속체의 고정 프레임에 고정시키고 450 °C에서 1 분간 가열했을 때 연화하여, 원래의 필름 형상을 유지하지 않는 것을 가리킨다. 열가소성 폴리이미드 블럭 성분을 포함하는 폴리이미드 필름은 공지된 방법으로 최고 소성 온도 300 °C에서 15분 동안 소성시켜 얻을 수 있다. 구체적인 제조 방법으로는, 예를 들면 상술한 열가소성 폴리이미드 유래의 블럭 성분을 갖는지의 여부를 확인하는 방법에 기재했던 것과 같은 방법에 있어서, 최고 소성 온도 300 °C에서 15 분으로 하는 방법을 들 수 있다. 열가소성 블럭 성분을 결정할 때, 상술한 바와 같이 필름을 제조해 보아 용융되는 온도를 확인하는 것이 바람직하다.

[0131] 상기 열가소성 블럭 성분은, 상술한 바와 같이 제조한 열가소성 폴리이미드 블럭 성분을 포함하는 폴리이미드 필름을 250 내지 450 °C로 가열했을 때 연화하여 형상 유지가 되지 않는 것이 바람직하며, 특히 300 내지 400 °C로 가열했을 때 연화하여 형상 유지가 되지 않는 것이 바람직하다. 상기 온도가 지나치게 낮으면, 최종적으로 비열가소성 폴리이미드 필름을 얻는 것이 곤란해지고, 상기 온도가 지나치게 높으면 목적으로 하는 필름을 얻기 어려워지는 경향이 있다.

[0132] 또한, 열가소성 폴리이미드 블럭 성분은, 폴리이미드 전체의 20 내지 60 몰%로 포함되는 것이 바람직하며, 나아가 25 내지 55 몰%, 특히 30 내지 50 몰% 함유되는 것이 바람직하다.

[0133] 열가소성 폴리이미드 블럭 성분이 상기 범위를 하회하면 목적으로 하는 필름을 얻기 어려워지는 경우가 있고, 상기 범위를 상회하면 최종적으로 비열가소성 폴리이미드 필름으로 하기가 곤란해진다.

[0134] 예를 들면, 상기 2)의 중합 방법을 이용한 경우, 열가소성 폴리이미드 블럭 성분의 함유량은 하기 수학적 2에 따라 계산된다.

수학적 2

[0135] (열가소성 블럭 성분 함유량)= $a/Q \times 100$

[0136] 식 중, a는 열가소성 폴리이미드 블럭 성분을 제조할 때 사용한 산 이무수물 성분의 양(몰)이고, Q는 전체 산 이무수물 성분량(몰)이다.

[0137] 또한, 상기 3)의 중합 방법을 이용한 경우, 열가소성 폴리이미드 블럭 성분의 함유량은, 하기 수학적 3에 따라 계산된다.

수학적 3

[0138] (열가소성 블럭 성분 함유량)= $b/P \times 100$

[0139] 식 중, b는 열가소성 폴리이미드 블럭 성분을 제조할 때 사용한 디아민 성분의 양(몰)이고, P는 전체 디아민량(몰)이다.

[0140] 본 발명에서의 열가소성 폴리이미드 블럭 성분은, 상술한 바와 같이 열가소성 폴리이미드 블럭 성분을 포함하는 폴리이미드 필름을 제조했을 경우, 150 내지 300 °C 범위에서 유리 전이 온도(Tg)를 갖는 것이 바람직하다. 또한, Tg는 동적 점탄성 측정 장치(DMA)에 의해 측정된 저장 탄성률의 변곡점의 값 등에 의해 구할 수 있다.

[0141] 이 방법의 핵심은, 우선 열가소성 폴리이미드 블럭 성분을 합성하고, 그 후 상기 열가소성 폴리이미드 전구체와, 남은 디아민 및 산 이무수물을 반응시켜 비열가소성 폴리이미드 전구체를 제조한다는 점에 있으며, 열가소성 폴리이미드 블럭 성분, 비열가소성 폴리이미드 전구체는 디아민과 산 이무수물의 조합을 적절히 선정함으로써 제조될 수 있다.

[0142] 열가소성 폴리이미드 블럭 성분과 조합하는 디아민 및 산 이무수물로서는, 상술한 화학식 1로 표시되는 강직한 디아민 성분, 피로멜리트산 이무수물을 주성분으로서 사용하는 것이 바람직하다. 강직 구조를 갖는 디아민을 사용함으로써 비열가소성으로 하고 높은 탄성률을 달성하기 쉬워진다. 또한, 피로멜리트산 이무수물은 잘 알려

져 있는 바와 같이, 그 구조의 강직성으로부터 비열가소성 폴리이미드를 제공하기 쉬운 경향이 있다. 이와 같이 하여 최종적으로 얻어지는 폴리이미드 필름이 비열가소성이 되도록 분자 설계를 행한다.

[0143] 이 방법과는 달리, 우선 강직한 구조를 갖는 디아민 및 산 이무수물을 사용하여 강직한 구조를 갖는 블록 성분을 합성하고, 그 후 강직한 구조를 갖는 블록 성분과, 상술한 화학식 2로 표시되는 굴곡성 디아민 또는 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산 이무수물, 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복실산 이무수물, 4,4'-옥시디프탈산 이무수물 등과 같은 굴곡 구조를 갖는 산 이무수물을 적절하게 조합하여 중합함으로써, 최종적으로 얻어지는 필름이 비열가소성을 나타내고, $\tan\delta$ 피크를 갖는 비열가소성 폴리이미드 전구체를 중합할 수도 있다. 단, 열가소성 폴리이미드 블록 성분을 우선 합성하는 방법이, 폴리이미드산의 중합 안정성이 우수하고, 목적으로 하는 폴리이미드 필름을 쉽게 얻을 수 있는 경향이 있다는 점에서 바람직하다.

[0144] 또한, 얻어지는 폴리이미드 필름이 비열가소성인지 여부의 판정은, 다음과 같이 하여 행한다. 폴리이미드 필름을 금속제 고정 프레임에 고정시키고 450 °C에서 1 분간 가열했을 때, 원래의 필름 형상을 유지(늘어짐, 용융 등이 없음)하고 있는 것을 비열가소성으로 한다.

[0145] 본 발명의 비열가소성 폴리이미드 필름의 선 팽창 계수는 5 내지 20 ppm인 것이 바람직하다. 또한, 흡습 팽창 계수는 13 ppm 이하인 것이 바람직하다.

[0146] 또한, 탄성률은 5 내지 10 GPa인 것이 바람직하다.

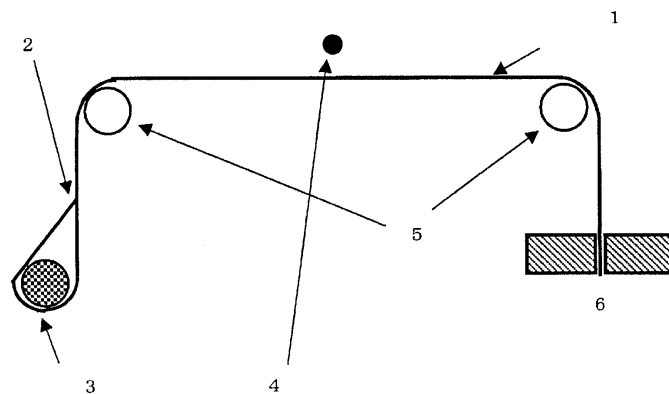
[0147] 이들 물성은, 통상적으로 조성을 바꿈으로써 변동될 수 있는데, 본 발명의 열가소성 블록 성분의 선택법을 변경함으로써도 조절이 가능하다.

[0148] 또한, 본 발명에 있어서는, 폴리이미드 필름의 동적 점탄성 측정에서의 $\tan\delta$ 피크를 320 °C 이상 380 °C 미만으로 하는 것이 필수인데, 이러한 필름을 얻기 위한 방법으로서, 상기 I) 내지 IV)의 지표에 기초하여 $\tan\delta$ 를 조절하는 방법을 들 수 있다. 또한, 조성에 따라서는 이미드화 방법의 선택(열 이미드화법인지 화학 이미드화법인지), 경화제의 양에 따라서도 $\tan\delta$ 피크값이 변동되는 경우가 있기 때문에, 이들 방법을 적절하게 조합하여 목적으로 하는 $\tan\delta$ 피크로 하는 것이 바람직하다.

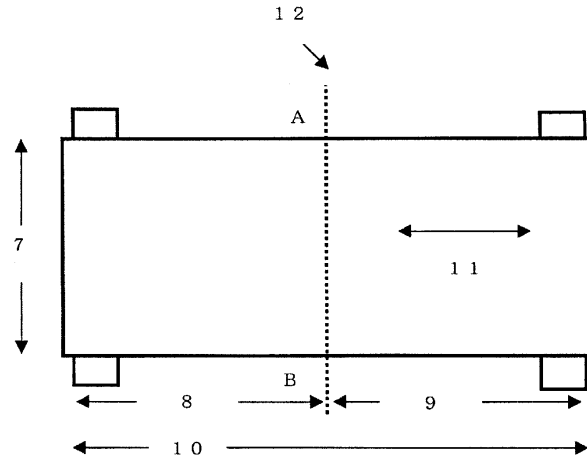
[0149] 이와 같이 하여 얻어진 폴리이미드 필름을 사용하여 얻어지는 플렉시블 금속 피복 적층판은 치수 변화율이 작은 것이 되며, 치수 변화율이 작은 플렉시블 금속 피복 적층판을 고수율로 얻을 수 있다. 또한, 외관도 우수해지고, 외관 수율을 향상시키는 것이 가능해진다. 또한, PCT 처리 전후의 필름의 인열 강도의 유지율을 60 % 이상으로 하는 것이 가능하고, 신뢰성이 우수해진다. PCT 처리 전후의 필름의 인열 강도의 유지율은, 온도 150 °C, 습도 100 %RH의 환경하에서 12 시간 노출된 후의 인열 강도의 유지율이다. 본 발명에 있어서 PCT 전후의 인열 강도 유지율은 60 % 이상, 바람직하게는 70 % 이상이다.

도면

도면1



도면2



도면3

