

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁶
C08G 73/14

(45) 공고일자 1996년06월 17일
(11) 공고번호 96-007934

(21) 출원번호	특1987-0013122	(65) 공개번호	특1988-0006295
(22) 출원일자	1987년11월20일	(43) 공개일자	1988년07월22일
(30) 우선권주장	275324/1986 1986년11월20일 일본(JP) 신닛데쓰 가가꾸 가부시끼가이샤 모리구찌 엔지 일본국 도오교도 줌오꾸 긴자 5조메 13방 16고		
(72) 발명자	와다나베 히사시 일본국 후쿠오카현 기타큐슈 시니꾸라 기타꾸 나카이 2-4-6		
(74) 대리인	이준구, 윤동열		

심사관 : 이하연 (책자공보 제4509호)

(54) 저-열팽창성 수지

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

저-열팽창성 수지

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 폴리아미드-이미드로 구성된 저-열팽창성 수지에 관한 것이다.

유기 중합체는 대부분 금속 및 무기물질의 중합체 보다 훨씬 큰 $4 \times 10^{-5} (K^{-1})$ 이상의 선상 열팽창 계수를 나타낸다. 이것은 여러 가지의 문제점을 야기시킨다 : 예를들면 열회로 등에 도입될 때 유기 중합체의 성분 및 금속 또는 무기분말 또는 섬유가 때때로 박리 또는 균열되며, 중합체 그 자체는 싱크 마크(sink mark)의 심각한 문제점으로 인해 치수가 정확한 물품으로 성형할 수 없다.

필름 및 전기 전도체로부터 인쇄 회로용 유연성 기초 재료를 제조하는데 있어, 금속 호일을 유연성 필름-형성 물질로 피복하여, 상승 온도에서 경화시키거나, 가열하여 유연성 필름으로 라이네이트 시키는 것이 제안되었다. 그러나, 이 방법에서, 실온으로 냉각시킬 때, 선상 열팽창 계수의 차이로부터 야기된 열응력은 기초 재료를 비틀리게 한다. 더우기 유연성 기초재료에서 구리호일의 에칭은 응력을 이완시켜 큰 치수변화를 일으킨다.

유연성 기초재료에서 이러한 현상을 방지하기 위해, 저온에서 경화가능한 접착제로 결합시키는 것이 실용되고 있다. 그러나 일반적으로, 저온 경화성 접착제는 내열성이 불량하며, 폴리아미드로부터 수득된 것과같은 내열성 필름과 금속의 결합에 이용하면, 필름 고유의 우수한 내열성을 충분히 이용할 수 없게 된다. 그러므로, 접착제 결합은 내열성 유연성 기초재료의 제조를 어렵게 하여, 방염성을 저하시킨다.

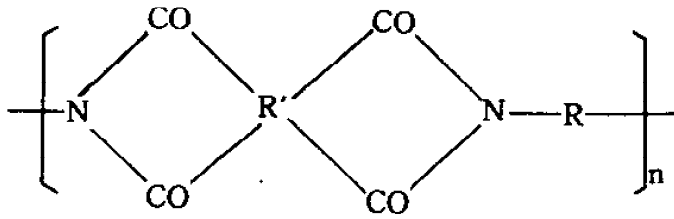
한편, 저-선상 팽창계수의 금속 또는 무기기질에 피복제로 유기 중합체를 이용하면, 선상 팽창계수의 큰차이로 인해 야기된 열응력으로 인해 변형, 균열 또는 박리된 필름이 형성되거나 기질이 손상된다. 예를들면, LSI 및 IC에 있어 그위에 보호피복을 갖는 실리콘 웨이퍼는 각기 다른 정도로 뒤틀려서 패턴용 사진평판을 비기능화 하거나 해상 패턴을 불량하게 만든다. 또다른 단점은 패시베이션(passivation) 필름의 박리 및 실리콘 웨이퍼 자체의 쪼개짐에 의한 분해이다.

유기 중합체와 관련된 고-선상 팽창계수의 문제점은 저-선상 팽창계수를 갖는 유기 중합체의 개발을 강력히 요청하고 있다.

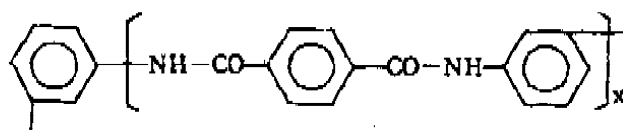
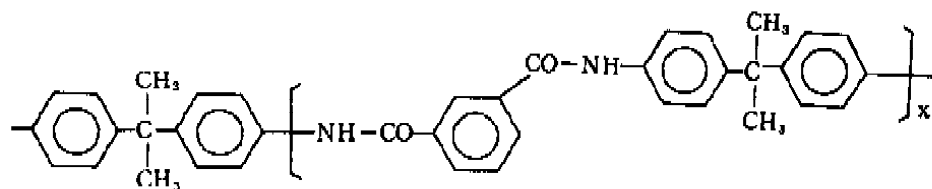
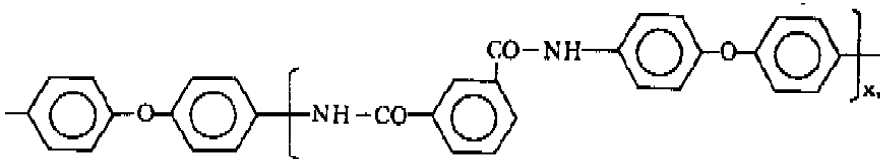
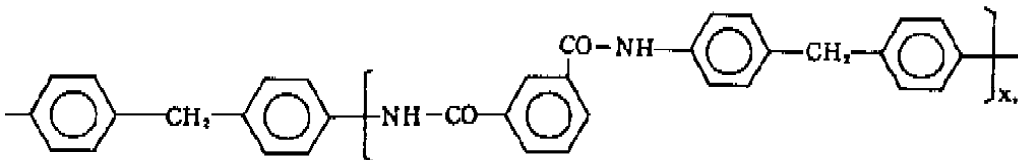
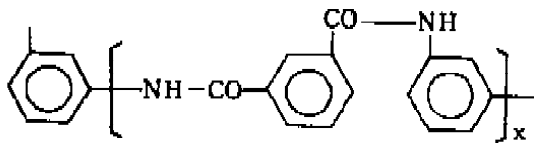
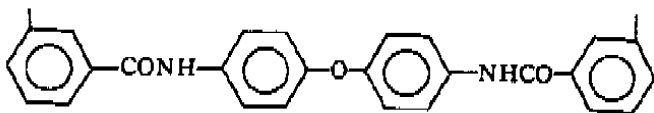
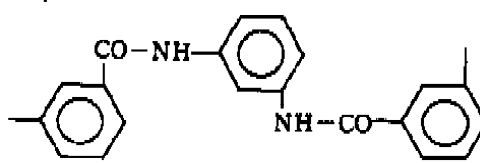
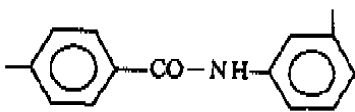
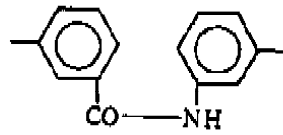
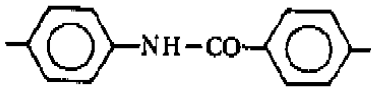
그 결과, 방향족 테트라카르복실산 및 방향족 디아민, 예를들면 비페닐테트라카르복실산 2무수물 및 오르토-톨리딘으로부터의 저-열팽창성 폴리아미드가 일본국 특허 공개 제250,031/1985 및 243,120/1985호에 제안되었다. 그러나, 이들 중합체는 특성의 요구, 특히 가열하의 치수안정성 및 유연성(반복된 굽힘 및 접음에 대한 내구성)을 충족시키지 못한다. 개량이 필요한 또다른 특성은 접착강도이다.

하기의 반복단위를 갖는 폴리아미드-이미드는 미합중국 특허 제3,179,635 3,511,728 및 3,536,545호에 기재되어 있다.

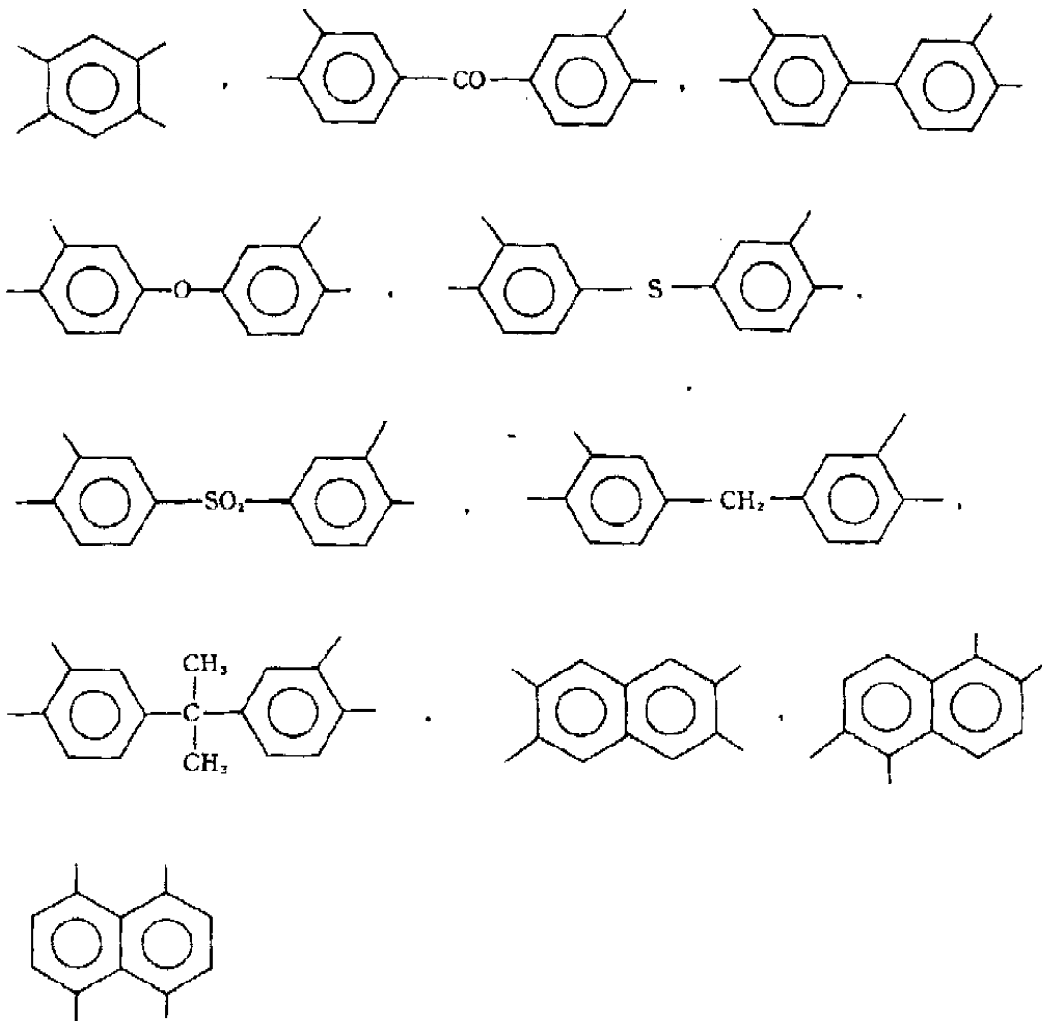
화학식 1



[상기 식중, n은 5 이상의 정수이고, R은



(식중, x는 1~약 500의 정수이다)의 군에서 선택된 2가의 기를 나타내며, R'는



의 군에서 선택된 4가의 기를 나타낸다.]

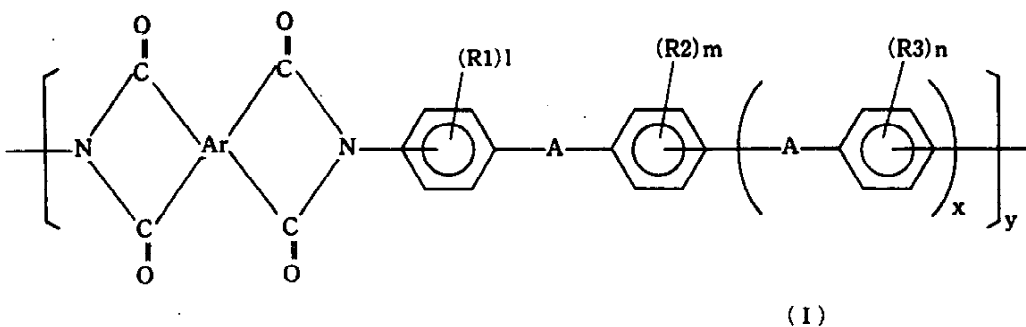
이들 폴리아미드-이미드는 저-열팽창성 계수를 가지고 있으나, 물 흡수 및 접착강도가 만족스럽지 못하다. 인쇄회로용 유연성 기초재료에 절연물질로 사용할 때, 중합체는 접합(soldering)에 대한 내성이 부족하다.

본 발명의 목적은 유연성 및 접착 특성과 같은 우수한 기계적 특성을 갖는 신규 폴리아미드-이미드로 구성된 저-열팽창성 수지를 제공하는 것이다.

본 발명의 또다른 목적은 감소된 수분 흡수성을 나타내는 저-열팽창성 수지를 제공하는 것이다.

본 발명은 하기 일반식 (1)의 구조 단위를 갖는 저-열팽창성 수지(폴리아미드-이미드)에 관한 것이다.

화학식 2

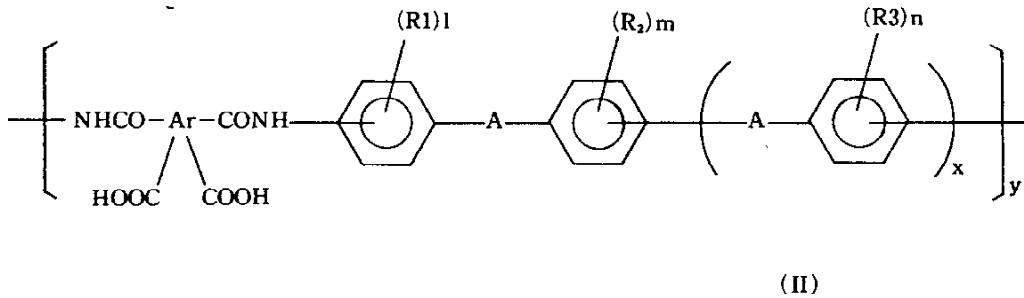


(상기 식중, Ar은 4가의 방향족이고, A는 -NHCO-이며, R1~R3는 알킬, 알콕시 또는 할로겐이고, l, m 및 n은 같거나 서로다른 0~4의 정수이며, x는 0 또는 1이고, y는 반복단위의 수를 나타내는 정수

이며, 상기식에 적어도 하나의 알콕시기가 존재한다.)

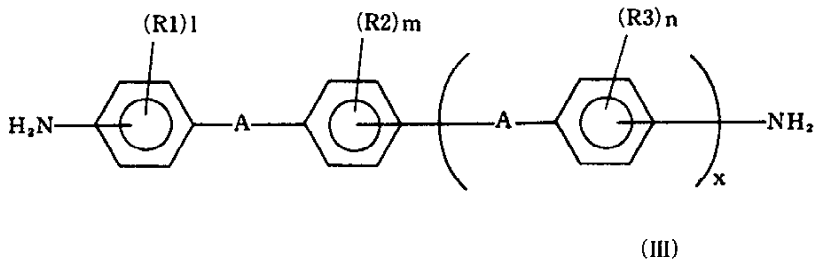
일반식 I의 반복단위를 갖는 저-열팽창성의 수지는 하기 일반식(II)의 폴리아미드-이미드 전구체를 경화시킴으로써 제조된다.

화학식 3



(상기 식중, Ar, A, R1~R3, l, m, n, x 및 y는 일반식 I에서와 동일하며, 여기서 적어도 하나의 알콕시기가 존재한다.) 이런 전구체는 하기 일반식(III)의 디아민 및 하기 일반식(IV)의 방향족 테트라카르복실산 또는 그의 유도체로부터 제조된다.

화학식 4



화학식 5



(상기 식중, Ar, A, R1~R3, l, m, n 및 x는 일반식 I에서와 동일하며, 일반식(III)에서 적어도 하나의 알콕시기가 존재한다.)

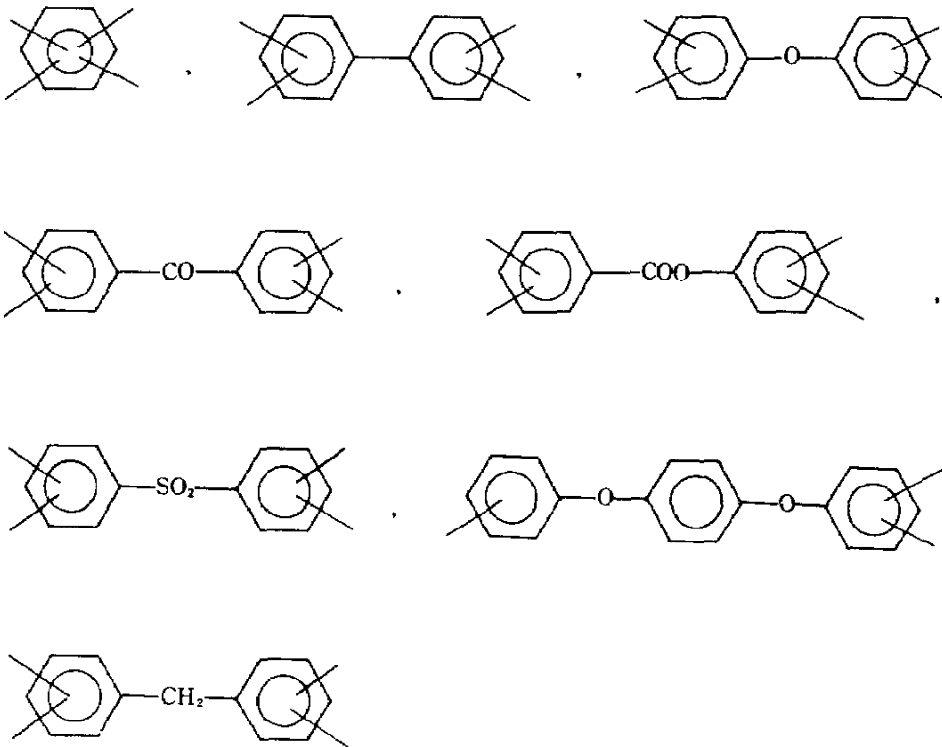
일반식 III의 디아민 및 일반식 IV의 방향족 테트라카르복실산에서 기 Ar, A 및 R1~R3 및 기호 l, m, n, x 및 y는 구조단위 I 및 II의 기 및 기호에 상응한다.

치환체 R1~R3는 알킬기, 알콕시기 또는 할로겐, 바람직하게는 5 이하의 탄소원자를 갖는 저급 알킬기, 5 이하의 탄소원자를 갖는 저급 알콕시기 또는 할로겐을 나타낸다. 상기의 알킬기는 치환된 알킬기를 포함하며, 상기의 알콕시기는 치환된 알콕시기를 포함한다. 바람직한 예는 메틸, 에틸, 프로필, 메톡시, 에톡시, 프로톡시, 플루오르, 염소 및 브롬이다. 이들 치환체는 같거나 서로 다를 수 있으나, 그중 하나는 알콕시기이어야 한다. 기호 l, m 및 n은 0~4의 정수이며, 적어도 하나의 알콕시기가 존재해야 하기 때문에, l, m 및 n의 합은 1 이상, 바람직하게는 1 또는 2이어야 한다.

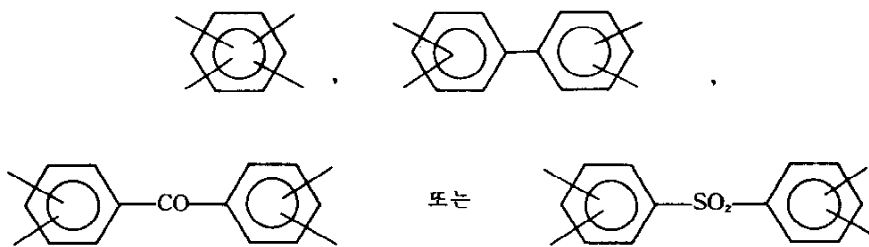
이런 알콕시기의 적당한 예는 3 이하의 탄소원자를 갖는 알콕시, 바람직하게는 메톡시이다. 이 알콕시 치환체는 바람직하게는 아미드 결합에 인접한 벤젠고리의 오르토 위치, 더 바람직하게는 아미드 결합의 질소원자에 인접한 벤젠고리의 오르토 위치중의 하나에 위치한다. 구조단위에 알콕시기를 도입하면 접착강도가 향상되며 수지의 물 흡수성이 감소되므로 접합동안 절연 수지의 팽윤 및 박리가 방지되고 접합전의 건조단계가 생략된다.

기호 x는 0 또는, 1, 바람직하게는 0이다. x가 0일 때, R1 또는 R2는 메톡시이고, l 및 m의 합은 1인 것이 가장 바람직하다. 더우기, 아미드 및 이미드 결합 사이에 존재하는 벤젠고리에서 알콕시기는 아미드결합에 오르토이고, 이미드 결합은 아미드 결합에 파라인 것이 유리하다.

4개의 방향족기 Ar은



과 같은 방향족기 또는 그의 알킬-치환 유도체, 바람직하게는



이다.

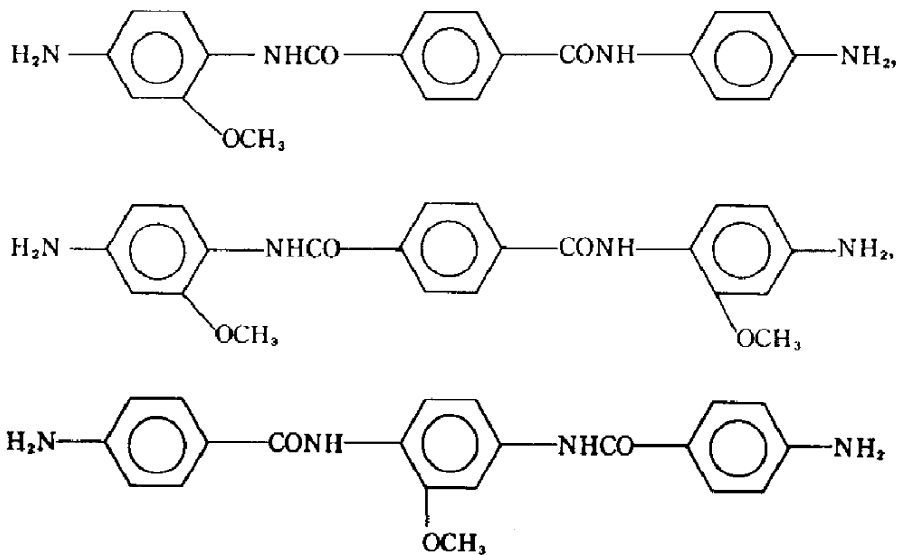
일반식 I 및 II에서, y는 반복단위의 수를 나타내며 1 또는 그 이상, 바람직하게는 5 이상, 더 바람직하게는 10~1,000의 정수이다.

x=0인 일반식 III의 디아민의 적당한 예로는

- 2-메톡시-4,4'-디아미노벤즈아닐리드,
- 2'-메톡시-4,4'-디아미노벤즈아닐리드,
- 2'-메톡시-4,5'-디아미노벤즈아닐리드,
- 2-에톡시-4,4'-디아미노벤즈아닐리드,
- 2'-에톡시-4,4'-디아미노벤즈아닐리드,
- 2-프로폭시-3,4'-디아미노벤즈아닐리드,
- 2'-프로폭시-4,4'-디아미노벤즈아닐리드,
- 2,2'-디메톡시-4,4'-디아미노벤즈아닐리드,
- 2-메톡시-2'-에톡시-4,3'-디아미노벤즈아닐리드,
- 2,6-디메톡시-4,4'-디아미노벤즈아닐리드,
- 2,2'-디메톡시-3,4'-디아미노벤즈아닐리드,
- 2,6-디메톡시-4,4'-디아미노벤즈아닐리드, 및
- 2,2'-디메톡시-4,4'-디아미노벤즈아닐리드가 있다.

이들 디아민중에서, 2-메톡시-4,4'-디아미노벤즈아닐리드 및 2'-메톡시-4,4'-디아미노벤즈아닐리드가 바람직하며, 특히 제조가 용이하기 때문에 전자의 화합물이 바람직하다. x=1인 일반식 II의 디아

민의 예로는 다음의 화합물이 있다.



이와같은 화합물들은 상술한 미합중국 특허 제3,179,635호 및 독일 특허 제2,255,652호에 기재되어 있으며, 이들 특허에 기재된 방법에 따라 합성될 수 있다.

4 카르복실기를 함유한 방향족 고리 또는 그의 유도체는 일반식 IV의 테트라카르복실산으로 유용하다. 이러한 산(그의 에스테르, 산무수물 및 산할라이드도 동등한 효과를 갖는다)의 예로는

피로멜리트산,

3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산,

3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복실산,

3,3',4,4'-디페닐수폰-테트라카르복실산,

2,3,3',4'-디페닐에테르-테트라카르복실산,

2,3,3',4'-벤조페논테트라카르복실산,

2,3,6,7-나프탈렌테트라카르복실산,

1,4,5,7-나프탈렌테트라카르복실산,

1,2,5,6-나프탈렌테트라카르복실산,

3,3',4,4'-디페닐메탄테트라카르복실산,

2,2-비스(3,4-디카르복시페닐)프로판,

2,2-비스(3,4-디카르복시페닐)헥사플루오로프로판,

3,4,9,10-테트라카르복시페릴렌,

2,2-비스[4-(3,4-디카르복시페녹시)페닐]프로판 및

2,2-비스[4-(3,4-디카르복시페녹시)페닐]헥사플루오로프로판이 있다.

이들중에서, 피로멜리트산, 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산, 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복실산 및 3,3',4,4'-디페닐수폰-테트라카르복실산 또는 에스테르, 산무수물 및 산할라이드와 같은 그의 유도체와 바람직하며, 피로멜리트산 또는 그의 유도체가 가장 바람직하다. 피로멜리트산 또는 그의 유도체는 저-열팽창성에 바람직하나, 물리적 특성 및 접착 강도의 향상을 위해 2 이상의 테트라카르복실산 또는 그의 유도체를 함께 사용할 수 있다. 산무수물을 이용하면 합성시의 취급이 용이하며 유해한 부산물을 생성하지 않는다는 점에서 유리하다.

폴리아미드-이미드의 합성은 예를들면 미합중국 특허 제3,179,635호에 기재된 방법에 따라 수행될 수 있다. 이 반응은 용매, 바람직하게는 N-메틸피롤리돈(NMP), 디메틸포름아미드(DMF), 디메틸아세트아미드(DMAC), 디메틸설폭사이드(DMSO), 디메틸설페이트, 술폴란, 부티롤아세톤, 크레졸, 페놀, 할로겐화 페놀, 시클로헥산, 디옥산, 테트라히드로푸란 또는 디글림중에서 0~200°C, 바람직하게는 0~100°C에서 진행된다. 반응온도가 200°C를 초과하면 중합동안 때때로 이미드화가 일어나서 저-열팽창성을 얻기가 곤란하며, 성형성이 현저하게 저하된다.

본 발명의 수지는 30몰% 이상, 바람직하게는 40몰% 이상, 가장 바람직하게는 50몰% 이상의 구조단위 I의 폴리아미드-이미드를 함유한다. 30몰% 이하이면, 충분히 낮은 열팽창성을 얻을 수 있다.

다른 구조단위는, 다른 디아민 및 테트라카르복실산, 트리카르복실산 또는 그의 산무수물을 임의의 공중합하거나; 본 발명의 구조단위를 함유한 블록을 다른 구조단위를 함유한 다른 블록과 중합할 수 있다.

이런 다른 디아민의 예로는

p-페닐렌디아민,

m-페닐렌디아민,

3,4'-디아미노디페닐에테르,

4,4'-디아미노디페닐에테르,

4,4'-디아미노디페닐메탄,

3,3'-디메틸-4,4'-디아미노디페닐메탄,

2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판,

1,2-비스(아닐리노)에탄,

디아미노디페닐술폰,

디아미노벤조아닐리드,

디아미노벤조에이트,

디아미노디페닐설파이드,

2,2-비스(p-아미노페닐)프로판,

2,2-비스(p-아미노페닐)헥사플루오로프로판,

1,5-디아미노나프탈렌,

디아미노톨루엔,

디아미노벤조트리플루오라이드,

1,4-비스(p-아미노페녹시)벤젠,

4,4'-비스(p-아미노페녹시)비페닐,

디아미노안트라퀴논,

4,4'-비스(3-아미노페녹시페닐)디페닐술폰,

1,3-비스-(아닐리노)헥사플루오로프로판,

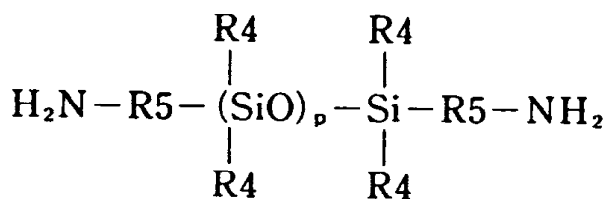
1,4-비스(아닐리노)옥타플루오로부탄,

1,5-비스(아닐리노)데카플루오로펜탄,

1,7-비스(아닐리노)테트라데카플루오로헵탄,

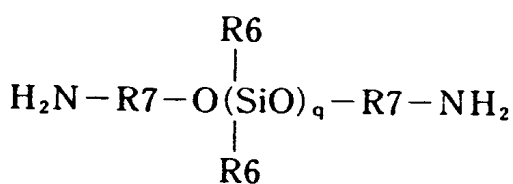
일반식

화학식 6



또는

화학식 7



(식중, R5 및 R7은 2가의 방향족기이고, R4 및 R6는 1가의 유기기이며, p 및 q는 1 이상의 정수이다)의 디아미노실록산,

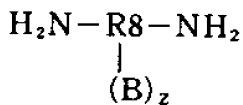
2,2-비스[4-(p-아미노페녹시)페닐]헥사플루오로프로판,
 2,2-비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]헥사플루오로프로판,
 2,2-비스[4-(2-아미노페녹시)페닐]헥사플루오로프로판,
 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)-3,5-디메틸페닐]헥사플루오로프로판,
 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)-3,5-디트리플루오로메틸페닐]헥사플루오로프로판,
 p-비스(4-아미노-2-트리플루오로메틸페녹시)벤젠,
 4,4'-비스(4-아미노-2-트리플루오로메틸페녹시)비페닐,
 4,4'-비스(4-아미노-3-트리플루오로메틸페녹시)비페닐,
 4,4'-비스(4-아미노-2-트리플루오로메틸페녹시)디페닐술폰,
 4,4'-비스(3-아미노-5-트리플루오로메틸페녹시)디페닐술폰,
 2,2-비스[4-(4-아미노-3-트리플루오로메틸페녹시)페닐]헥사플루오로프로판,
 벤지딘,
 3,3',5,5'-테트라메틸벤지딘,
 옥타플루오로벤지딘,
 3,3'-디메톡시벤지딘,
 o-톨리딘,
 m-톨리딘,
 2,2',5,5',6,6'-헥사플루오로톨리딘,
 4,4-디아미노퍼페닐 및
 4,4-디아미노쿼터페닐이 있다.

다른 테트라카르복실산 또는 트리카르복실산 및 그의 유도체의 예로는 부탄테트라카르복실산, 시클로펜탄테트라카르복실산 및 트리멜리트산 및 그의 에스테르, 산무수물 및 산할라이드가 있다.

더우기, 작용기를 함유한 화합물로 중합체로 변형시키거나, 교차결합 또는 사다리구조를 도입할 수 있다. 예를들면, 이런 말단구조를 얻기 위해 하기의 방법이 이용될 수 있다.

(1) 하기 일반식의 화합물로 변형시킴으로써 피론 및 이소인돌로퀴나졸린디온을 도입.

화학식 8



(상기 식중, R8은 (2+Z)개의 방향족기이고, Z는 1 또는 2이며, B는 아미노기의 오르토 위치에 위치한 -NH₂, -CONH₂ 및 -SO₂NH₂에서 선택된 치환기이다.)

(2) 아민, 디아민, 디카르복실산, 트리카르복실산 또는 테트라카르복실산의 중합가능한 불포화 유도체로 변형시키고, 경화시킴으로써 교차결합구조 형성. 말레산, 나드산, 테트라히드로프탈산 및 에티닐아닐린이 이런 불포화 유도체로 유용하다.

(3) 페놀릭 히드록실기 또는 카르복실기를 함유한 방향족 아민으로 변형시키고, 이들 기를 교차결합제와 반응시킴으로써 망상 구조 형성.

본 발명의 폴리아미드-이미드는 상술한 방법으로 변형시킴으로써 그의 선상 팽창계수를 조절할 수 있다. 일반식 1의 구조만을 함유한 폴리아미드-이미드는 $1 \times 10^{-5} (\text{K}^{-1})$ 이하의 선상 팽창계수를 갖는 절연체를 형성할 수 있으며, 이 계수는 상술한 변형에 의해 더 감소할 수 있다.

본 발명에 따라 저 열팽창성의 수지를 제조하기 위해, 주어진 기질에 폴리아미드산 용액을 가하고, 용매를 제거한 후, 기질에서 또는 인장력하에서 이미드화를 수행하는 것이 바람직하다. 열팽창성의 저하는 신장등에 의해 감지될 수 있다. 반대로, 인장력을 가하지 않고 이미드화하면 선상 팽창계수가 증가하는 경향이 있다.

본 발명은 용매 제거 온도 또는 이미드화 반응온도의 범위를 넓게 해준다. 이미드화 온도는 보통 200°C 이상, 바람직하게는 250°C 이상이거나, 유해 작용없이 유리 전이온도 이상으로 상승시킬 수 있다.

본 발명에 따른 저-열팽창성의 폴리아미드-이미드 및 무기물질의 결합에 있어서, 무기물질의 표면에 거칠게 하거나, 표면을 실란결합제, 티타네이트 결합제, 알루미늄알콜레이트, 알루미늄킬레이트, 지

르코닐레이트 또는 알루미늄아세틸아세톤으로 처리함으로써 접착강도를 더 증가시킬 수 있다. 더 우기, 본 발명에 따른 폴리아미드-이미드에 우수한 접착성을 갖는 폴리아미드 또는 그의 전구체로 무기물질의 표면을 언더코팅함으로써, 접착강도를 더 증가시킬 수 있다.

본 발명에 따라, 무기, 유기 또는 금속성 분말, 섬유 또는 칩트 스트랜드(chopped strands)의 혼합 사용은 선상 팽창계수의 저하, 모듈러스의 상승, 유동성 조절 또는 생산단가의 인하여 유용하다. 또한 합성된 폴리아미드, 그의 전구체 또는 폴리아미드-이미드를 따로 혼합할 수 있다.

본 발명의 저-열팽창성 수지는 $16 \times 10^{-6} (k^{-1})$ 이하의 선상 팽창계수를 갖는 것이 바람직하다. 이보다 큰 계수를 갖는 수지는 금속성 또는 무기 플레이트에 사용할 때, 웬(warp), 균열 또는 박리되거나 기질에 손상을 입힌다. 선상 팽창계수는 다음과 같이 측정한다 : 폴리아미드-이미드 전구체의 용액을 구리 호일에 입혀 경화시키고, 구리 호일을 에칭제거 시킨후, 나머지 $25 \mu m$ 두께의 필름을 $250^\circ C$ 로 가열하고, 1분당 $10^\circ C$ 의 속도로 냉각시킨 다음, $240 \sim 100^\circ C$ 에서 치수변화의 평균, 즉

$$\frac{240^\circ C \text{에서 길이} - 100^\circ C \text{에서 길이}}{(240^\circ C - 100^\circ C) \times 100^\circ C \text{에서 길이}}$$

을 선상 팽창계수로 취한다.

물 흡수성은 3% 이하가 바람직하다. 그 이상의 물 흡수성을 갖는 수지는 접합동안 팽윤 또는 박리될 뿐 아니라 절연성이 손실된다. 물 흡수성은 상술한 방법으로 제조되어 실온에서 24시간 동안 물에 침지시킨 필름의 중량 변화, 즉

$$\frac{(\text{침지후의 중량} - \text{침지전의 중량})}{(\text{침지전의 중량})} \times 100$$

로부터 결정한다.

본 발명의 저-열팽창성 수지는 성형품, 필름, 접착제, 피복제 등으로 유용하다.

그의 높은 내열성, 낮은 선상 팽창계수, 낮은 물 흡수성, 양호한 전기 절연 및 우수한 유연성으로 인해, 유연성 인쇄 회로판, 다층 회로판, 플랫 케이블, 필름 캐리어, IC 및 LSI의 피복제, 광섬유의 2차 피복제, 광섬유의 태양전지 및 기타 시이트와 같이 양호한 내열성 및 전기 절연을 요구하는 분야에서 필름 및 피복용으로 및 내열성, 내광성 및 치수 안정성을 요구하는 접착제로 특히 유용하다. 또한 감광기를 도입함으로써 감광수지를 만들 수도 있다.

상술한 폴리아미드-이미드는 유연성 인쇄 회로판의 기초 필름으로 사용될 때 공지된 폴리아미드의 기계적 특성 및 특징을 유지하면서 뒤틀림이 없는 유연성판을 제공한다. 더우기, 폴리아미드-이미드 전구체의 용액은 접착제의 도움없이 구리 호일에 직접 사용될 수 있다. 이러한 점은, 미리 형성된 필름 및 금속 호일을 접착제에 의해 결합시키는 공지의 방법보다 제조공정을 더 단순하게 할 수 있으며, 저온 경화성 접착제를 사용함으로써 야기되는 내열성의 급격한 저하는 방지할 수 있다.

또한, 접착제의 사용과 관련된 방염성의 저하도 없으며, 매우 바람직한 회로 재료가 수득된다. 본 발명의 폴리아미드-이미드는 구리 호일에 강하게 접착되며, 그의 낮은 물 흡수성 때문에 미리 건조시키지 않고 접합을 할 수 있다. 그러나, 물 흡수성이 높은 수지는 미리 건조시키지 않으면 팽윤 및 박리된다.

또한, 본 발명의 폴리아미드-이미드는 필름 캐리어로 사용할 때 제조공정을 단순화 할 수 있으며, 신뢰성을 강화시킨다. α -선의 섀딩(shielding) 및 패시베이션(passivation)을 위해 및 LSI의 피복제 폴리아미드기재의 니스를 사용하고 있다. 이 경우 본 발명의 수지는 선상 팽창계수의 차이로 인해 침에서 발생한 스트레인을 감소시킬 수 있으므로, 높은 신뢰성을 준다. 이 필름은 그의 높은 접착강도로 인해 박리가 적다. 따라서 우수한 특성을 갖으며, 그의 낮은 물 흡수성은 알루미늄 와이어의 부식으로 인한 신뢰성 손상을 최소화 한다.

본 발명의 수지는 광섬유의 2차 피복제로 사용될 때 코어의 피복에 가까운 선상 피복 계수를 가지므로 스트레인을 감소시키고, 광투와 손실을 최소화 한다. 본 발명의 폴리아미드-이미드로 피복된 금속 호일을 무정형 태양전지의 기초판으로 사용할때, 무정형 실리콘 필름의 균열이 적다.

본 발명의 수지는 작은 열팽창성, 우수한 유연성, 높은 접착 강도 및 낮은 물 흡수성을 나타내며, 공업용 재료로 매우 유용하다.

본 발명은 하기의 실시예 및 비교예를 참고로 설명한다.

선상 팽창계수는 폴리아미드-이미드전구체의 용액을 구리 호일에 입히고, 전구체를 이미드화한 후, 구리호일을 용해제거하고, 나머지 $25 \mu m$ 두께 필름을 $250^\circ C$ 로 가열한 다음, 필름을 1분당 $10^\circ C$ 의 속도로 냉각시키고, $240 \sim 100^\circ C$ 의 평균을 계산함으로써, 열기계 분석기(TMA)의 도움으로 충분히 이미드화된 시료에 대해 측정한다. 접착 강도는 10mm 너비 수지-피복 구리 호일의 수지층을 이중 피복 접착 테이프에 의해 알루미늄판에 고정시키고, 구리를 $180^\circ C$ 에서 박리시킴으로써 텐실론테스터로 측정한다. 물 흡수성은 선상팽창계수의 측정에서 제조된 필름을 실온에서 24시간 동안 물에 침지시키고, 침지전 및 후의 중량 변화를 측정함으로써 결정한다. 유연성 시험은 MIT 크레아제-플렉스 퍼더 그 테스타[도요세이끼세이사꾸소재의 척(chuck) : $0.38mmR$; 중량 : 1kg]를 사용하여 너비 10mm 및 두께 약 $25 \mu m$ 의 시료에 대해 수행한다.

실시에에서, 다음의 기호가 사용된다.

PMDA : 피리멜리트산 2 무수물

BPDA : 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산 2 무수물

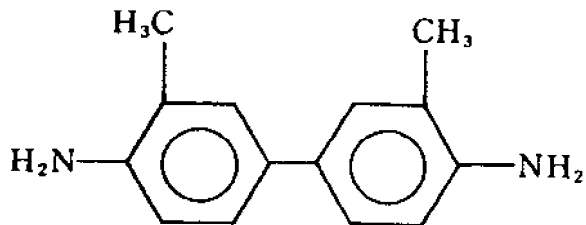
BTDA : 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복실산 2 무수물

DDE : 4,4'-디아미노디페닐에테르

DDM : 4,4'-디아미노디페닐메탄

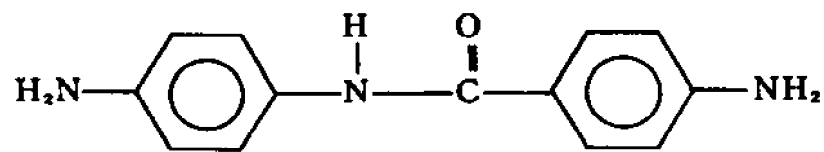
o-시우 : o-톨리딘

화학식 9



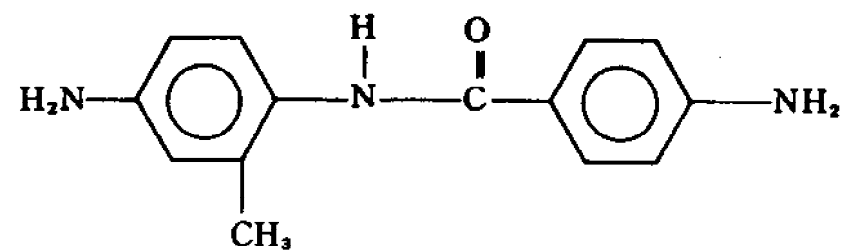
DABA : 4,4'-디아미노벤즈아닐리드

화학식 10



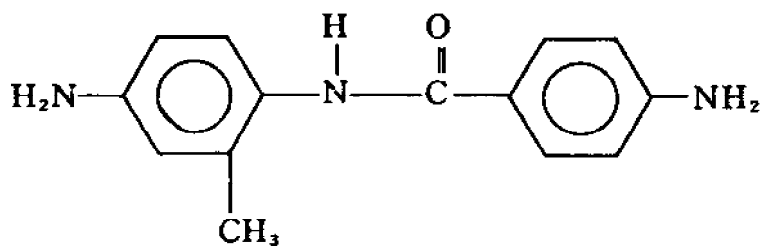
Mt-DABA : 2'-메틸-4,4'-디아미노벤즈아닐리드

화학식 11



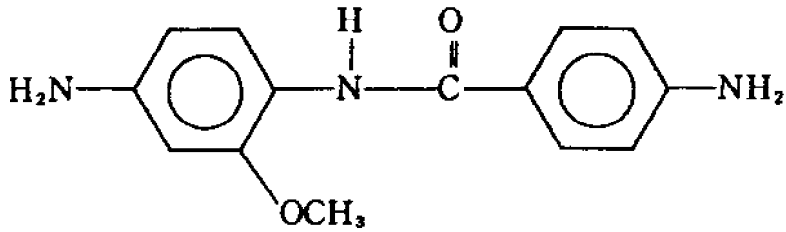
Cl-DABA : 2'-클로로-4,4'-디아미노벤즈아닐리드

화학식 12



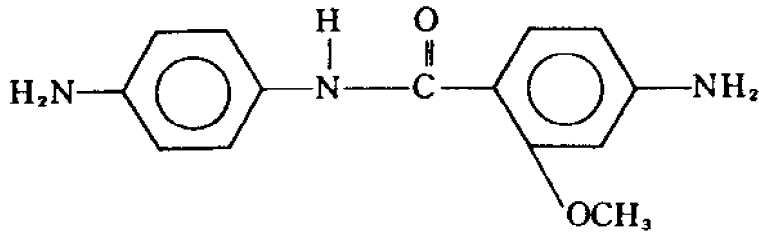
2'-Mo-DABA : 2'-메톡시-4,4'-디아미노벤즈아닐리드

화학식 13



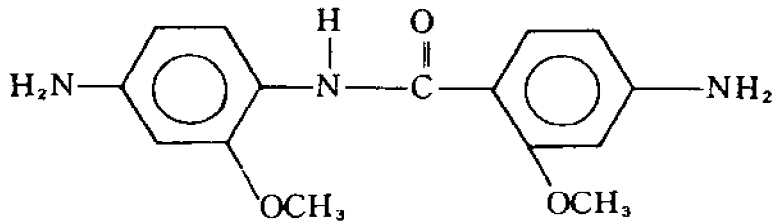
2-Mo-DABA : 2-메톡시-4,4'-디아미노벤즈아닐리드

화학식 14



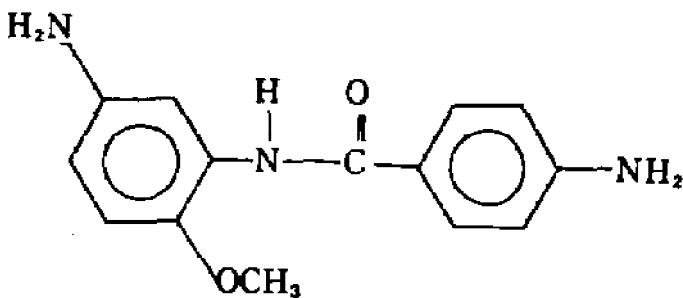
2,2'-dMo-DABA : 2,2'-디메톡시-4,4'-디아미노벤즈아닐리드

화학식 15



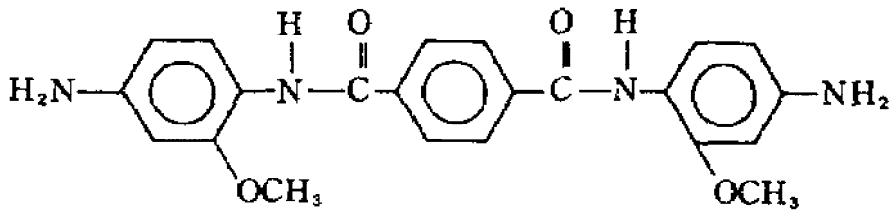
4,5'-dA-2'-MoBA : 4,5'-디아미노-2'-메톡시벤즈아닐리드

화학식 16



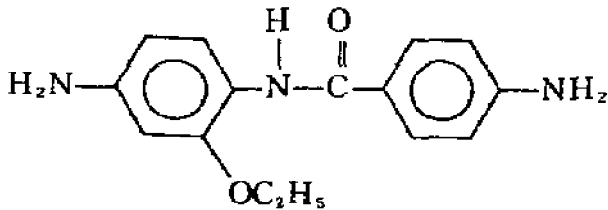
B(4A,2Mo)TPA : 비스(4-아미노-2-메톡시)테레프탈아닐리드

화학식 17



2'-Eo-DABA : 2'-에톡시-4,4'-디아미노벤즈아닐리드

화학식 18



DMAc : 디메틸아세트아미드

NMP : N-메틸-2-피롤리돈

실시예 1

온도계, 염화 칼슘 건조 튜브, 교반 막대 및 질소 유입 튜브가 장치된 4구 플라스크에 1분당 200ml 속도로 질소 공급하에 교반하면서 0.075몰의 2'-Mo-DABA 및 170ml의 DMAc를 도입한다. 2'-Mo-DABA는 전혀 용해되지 않는다. 그러나, 용액을 냉수욕에서 10℃ 이하로 냉각시키고, 0.075몰의 PMDA를 서서히 가할 때 고체 2'-Mo-DABA가 서서히 용해되면서 반응이 일어난다.

약 20분간 반응시킨 후, 0.025몰의 DDE, 0.025몰의 BTDA 및 50ml의 DMAc를 가하고, 혼합물을 실온에서 약 2시간 동안 교반하여 블록 공중합체를 수득한다.

알루미늄판에 고정된 전해 구리 호일을 이플리케이션에 의해 블록 공중합체의 용액으로 약 25 μ m 필름두께로 피복하고, 미리 건조시키기 위해 130℃의 강제 환기 오븐 및 이어서 150℃의 또다른 오븐에 각각 10분씩 방치한 후, 300℃의 순환 열기 오븐에서 가열하여 이미드화 시킨다. 냉각시킨 후, 구리 호일을 용해 제거하여 $8 \times 10^{-6} (K^{-1})$ 의 열팽창 계수 및 2.8%의 물 흡수성을 가지며 20,000 이상의 굽힘에 견디는 필름을 수득한다.

또한, 이 수지 용액을 알루미늄판에 고정된 시판되는 35 μ m 두께 전해 구리 호일에 약 25 μ m 두께로 피복하고, 130℃의 강제 환기 오븐 및 이어서 150℃의 또 다른 오븐에서 각각 10분씩 방치한 후, 330℃까지 15분간 가열하여 이미드화 반응을 완결한다. 실제로 구부러짐이 없는 수지 시료가 수득된다. 이 수지-피복구리 호일은 1.4Kg/cm의 접촉강도를 가지며, 76%의 상대습도에서 2시간 저장하고, 260℃의 접합욕에 10초간 침지시킬때도 변화가 없다.

실시예 2

0.090몰의 2'-Mo-DABA, 0.010몰의 DDM 및 170ml의 DMAc를 4구 플라스크에 도입하고, 실온에서 약 2시간 동안 냉각 및 교반하면서 0.090몰의 PMDA 및 0.010몰의 BTDA를 서서히 가한다. 실온에서 약 2시간 동안 교반한 후 점착 수지 용액이 수득된다.

이 수지는 $3 \times 10^{-6} (K^{-1})$ 의 선상 팽창계수 및 2.8%의 물 흡수성을 가지며, 50,000 이상의 굽힘에서 견디는 필름을 제공한다. 이 수지로 피복된 구리 호일은 1.0kg/cm의 접촉 강도를 나타내며, 접합욕에 침지시킬 때 인지가능한 결점을 나타내지 않는다.

실시예 3 및 4

2'-Mo-DABA 대신 2-Mo-DABA 또는 2,2'-dMo-DABA를 사용하여 실시예 1과 같은 방법으로 수지를 제조한다. 결과는 표 1에 나타낸다.

실시예 5

실시예 2에서와 같이, 0.10몰 2'-Mo-DABA 및 170ml의 DMAc를 4구 플라스크에 도입하고, 냉각 및 교반하면서 0.10몰의 PMDA를 서서히 가한다. 실온에서 약 2시간 동안 교반한 후 점착수지 용액이 수득된다. 이 수지는 $1 \times (10^{-6} K^{-1})$ 의 선상 팽창계수 및 2.8%의 물 흡수성을 갖는 필름을 제공한다. 결과는 표 1에 나타낸다.

실시예 6

실시예 2에서와 같이, 0.10몰의 2'-Mo-DABA 및 170ml의 NMP를 4구 플라스크에 도입하고, 냉각 및 교반하면서 0.10몰의 SPDA를 서서히 가한다. 실온에서 약 3시간 동안 교반한 후 점착수지 용액이 수득된다.

이 수지는 $15 \times 10^{-6} (K^{-1})$ 의 선상 팽창계수 및 2.0%의 물 흡수성을 갖는 필름을 제공한다.

실시예 7

실시예 2에서와 같이, 0.10몰의 4,5'-dA-2'-MoBA 및 170ml의 DMAc를 4구 플라스크에 도입하고, 냉각 및 교반하면서 0.10몰의 PMDA를 서서히 가한다. 실온에서 약 3시간 동안 교반한 후 점착 수지 용액이 수득된다.

이 수지는 $14 \times 10^{-6} (K^{-1})$ 의 선상 팽창계수 및 2.9%의 물 흡수성을 갖는 필름을 제공한다.

실시예 8

실시예 2에서와 같이, 0.075몰의 B(4A,2Mo)TPA, 0.025몰의 DDE 및 170ml의 DMAc를 4구 플라스크에 도입하고, 냉각 및 교반하면서 0.10몰의 PMDA를 서서히 가한다. 실온에서 약 3시간 동안 교반한 후 점착수지 용액이 수득된다.

이 수지는 $12 \times 10^{-6} (K^{-1})$ 의 선상 팽창계수 및 2.8%의 물 흡수성을 갖는 필름을 제공한다.

실시예 9

실시예 2에서와 같이, 0.049몰의 2'-Eo-DABA, 0.051몰의 DDE 및 170ml의 DMAc를 4구 플라스크에 도입하고, 냉각 및 교반하면서 0.1몰의 PMDA를 서서히 가한다. 실온에서 약 2시간 교반한 후 점착 수지용액이 수득된다.

이 수지는 $15 \times 10^{-6} (K^{-1})$ 의 선상 팽창계수 및 2.5%의 물 흡수성을 갖는 필름을 제공한다.

비교예 1~3

2'-Mo-DABA 대신 DABA, Mt-DABA 또는 Cl-DABA를 사용하여 실시예 1과 같은 방법으로 수지를 제조한다. 결과는 표 1에 나타낸다.

비교예 4

NMP에 용해시킨 BPDA 및 o-TLDN으로부터 실시예 2에서와 같이 수지를 제조한다. 이 수지는 유연성이 불량하다.

비교예 5

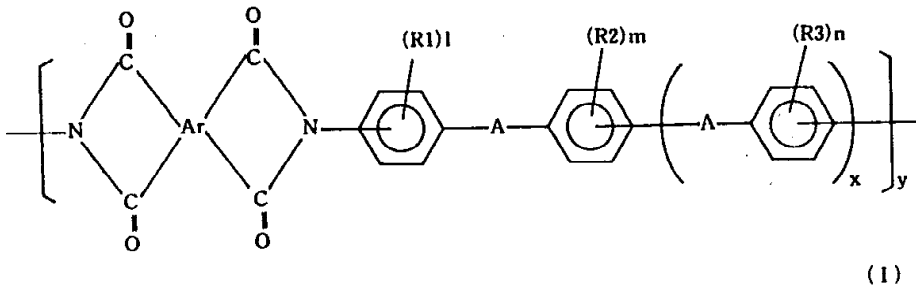
DMAc에 용해시킨 DDE 및 PMDA로부터 실시예 2에서와 같이 수지를 제조한다. 이 수지는 높은 열 팽창성 계수를 갖는다.

[표 1]

	아민성분		산무수물 성분		필름의 특성			수지회복된 구리의 특성																																																																																																																																																													
	종 류	사용된 량 물 %	종 류	사용된 량 물 %	열팽창 계수 $\times 10^{-4} (K^{-1})$	물 흡수성 %	유연성 시험의 굽힘수	경화강도 Kg/cm	결합저항																																																																																																																																																												
실시예 1	2'-Mo-DABA	0.075	PMDA	0.075	8	2.8	>50,000	1.4	양호																																																																																																																																																												
	DDE	0.025	BTDA	0.025						" 2	2'-Mo-DABA	0.09	PMDA	0.09	3	2.8	>50,000	1.0	양호	DDM	0.01	BTDA	0.01	" 3	2'-Mo-DABA	0.075	PMDA	0.075	8	2.9	>50,000	1.4	양호	DDE	0.025	BTDA	0.025	" 4	2,2'-dMo-DABA	0.075	PMDA	0.075	15	2.5	>50,000	1.5	양호	DDE	0.025	BTDA	0.025	" 5	2'-Mo-DABA	0.10	PMDA	0.10	1	2.8	10,000	1.0	"	" 6	2'-Mo-DABA	0.10	BPDA	0.10	15	2.0	>50,000	1.1	"	" 7	4,5'-dA-2'-MoBA	0.10	PMDA	0.10	14	2.9	10,000	1.0	"	B(4A,2Mo)TPA	0.075			" 8	DDE	0.025	PMDA	0.10	12	2.8	10,000	1.0	"	2'-Eo-DABA	0.049			" 9	DDE	0.051	PMDA	0.10	15	2.5	>50,000	1.0	"	비교예 1	DABA	0.075	PMDA	0.075	5	7.0	5,000	0.6	불량	DDE	0.025	BTDA	0.025	" 2	Mt-DABA	0.075	PMDA	0.075	10	4.5	5,000	0.6	불량	DDE	0.025	BTDA	0.025	" 3	Cl-DABA	0.075	PMDA	0.075	10	4.0	3,000	0.5	불량	DDE	0.025	BTDA	0.025	" 4	o-TLDN	0.10	BTDA	0.10	20	2.9	200	0.9	양호	" 5	DDE	0.10	PMDA
" 2	2'-Mo-DABA	0.09	PMDA	0.09	3	2.8	>50,000	1.0	양호																																																																																																																																																												
	DDM	0.01	BTDA	0.01						" 3	2'-Mo-DABA	0.075	PMDA	0.075	8	2.9	>50,000	1.4	양호	DDE	0.025	BTDA	0.025	" 4	2,2'-dMo-DABA	0.075	PMDA	0.075	15	2.5	>50,000	1.5	양호	DDE	0.025	BTDA	0.025	" 5	2'-Mo-DABA	0.10	PMDA	0.10	1	2.8	10,000	1.0	"	" 6	2'-Mo-DABA	0.10	BPDA	0.10	15	2.0	>50,000	1.1	"	" 7	4,5'-dA-2'-MoBA	0.10	PMDA	0.10	14	2.9	10,000	1.0	"	B(4A,2Mo)TPA	0.075			" 8	DDE	0.025	PMDA	0.10	12	2.8	10,000	1.0	"	2'-Eo-DABA	0.049			" 9	DDE	0.051	PMDA	0.10	15	2.5	>50,000	1.0	"	비교예 1	DABA	0.075	PMDA	0.075	5	7.0	5,000	0.6	불량	DDE	0.025	BTDA	0.025	" 2	Mt-DABA	0.075	PMDA	0.075	10	4.5	5,000	0.6	불량	DDE	0.025	BTDA	0.025	" 3	Cl-DABA	0.075	PMDA	0.075	10	4.0	3,000	0.5	불량	DDE	0.025	BTDA	0.025	" 4	o-TLDN	0.10	BTDA	0.10	20	2.9	200	0.9	양호	" 5	DDE	0.10	PMDA	0.10	35	3.5	>50,000	0.7	"								
" 3	2'-Mo-DABA	0.075	PMDA	0.075	8	2.9	>50,000	1.4	양호																																																																																																																																																												
	DDE	0.025	BTDA	0.025						" 4	2,2'-dMo-DABA	0.075	PMDA	0.075	15	2.5	>50,000	1.5	양호	DDE	0.025	BTDA	0.025	" 5	2'-Mo-DABA	0.10	PMDA	0.10	1	2.8	10,000	1.0	"	" 6	2'-Mo-DABA	0.10	BPDA	0.10	15	2.0	>50,000	1.1	"	" 7	4,5'-dA-2'-MoBA	0.10	PMDA	0.10	14	2.9	10,000	1.0	"	B(4A,2Mo)TPA	0.075			" 8	DDE	0.025	PMDA	0.10	12	2.8	10,000	1.0	"	2'-Eo-DABA	0.049			" 9	DDE	0.051	PMDA	0.10	15	2.5	>50,000	1.0	"	비교예 1	DABA	0.075	PMDA	0.075	5	7.0	5,000	0.6	불량	DDE	0.025	BTDA	0.025	" 2	Mt-DABA	0.075	PMDA	0.075	10	4.5	5,000	0.6	불량	DDE	0.025	BTDA	0.025	" 3	Cl-DABA	0.075	PMDA	0.075	10	4.0	3,000	0.5	불량	DDE	0.025	BTDA	0.025	" 4	o-TLDN	0.10	BTDA	0.10	20	2.9	200	0.9	양호	" 5	DDE	0.10	PMDA	0.10	35	3.5	>50,000	0.7	"																						
" 4	2,2'-dMo-DABA	0.075	PMDA	0.075	15	2.5	>50,000	1.5	양호																																																																																																																																																												
	DDE	0.025	BTDA	0.025						" 5	2'-Mo-DABA	0.10	PMDA	0.10	1	2.8	10,000	1.0	"	" 6	2'-Mo-DABA	0.10	BPDA	0.10	15	2.0	>50,000	1.1	"	" 7	4,5'-dA-2'-MoBA	0.10	PMDA	0.10	14	2.9	10,000	1.0	"	B(4A,2Mo)TPA	0.075			" 8	DDE	0.025	PMDA	0.10	12	2.8	10,000	1.0	"	2'-Eo-DABA	0.049			" 9	DDE	0.051	PMDA	0.10	15	2.5	>50,000	1.0	"	비교예 1	DABA	0.075	PMDA	0.075	5	7.0	5,000	0.6	불량	DDE	0.025	BTDA	0.025	" 2	Mt-DABA	0.075	PMDA	0.075	10	4.5	5,000	0.6	불량	DDE	0.025	BTDA	0.025	" 3	Cl-DABA	0.075	PMDA	0.075	10	4.0	3,000	0.5	불량	DDE	0.025	BTDA	0.025	" 4	o-TLDN	0.10	BTDA	0.10	20	2.9	200	0.9	양호	" 5	DDE	0.10	PMDA	0.10	35	3.5	>50,000	0.7	"																																				
" 5	2'-Mo-DABA	0.10	PMDA	0.10	1	2.8	10,000	1.0	"																																																																																																																																																												
" 6	2'-Mo-DABA	0.10	BPDA	0.10	15	2.0	>50,000	1.1	"																																																																																																																																																												
" 7	4,5'-dA-2'-MoBA	0.10	PMDA	0.10	14	2.9	10,000	1.0	"																																																																																																																																																												
	B(4A,2Mo)TPA	0.075								" 8	DDE	0.025	PMDA	0.10	12	2.8	10,000	1.0	"	2'-Eo-DABA	0.049			" 9	DDE	0.051	PMDA	0.10	15	2.5	>50,000	1.0	"	비교예 1	DABA	0.075	PMDA	0.075	5	7.0	5,000	0.6	불량	DDE	0.025	BTDA	0.025	" 2	Mt-DABA	0.075	PMDA	0.075	10	4.5	5,000	0.6	불량	DDE	0.025	BTDA	0.025	" 3	Cl-DABA	0.075	PMDA	0.075	10	4.0	3,000	0.5	불량	DDE	0.025	BTDA	0.025	" 4	o-TLDN	0.10	BTDA	0.10	20	2.9	200	0.9	양호	" 5	DDE	0.10	PMDA	0.10	35	3.5	>50,000	0.7	"																																																																						
" 8	DDE	0.025	PMDA	0.10	12	2.8	10,000	1.0	"																																																																																																																																																												
	2'-Eo-DABA	0.049								" 9	DDE	0.051	PMDA	0.10	15	2.5	>50,000	1.0	"	비교예 1	DABA	0.075	PMDA	0.075	5	7.0	5,000	0.6	불량	DDE	0.025	BTDA	0.025	" 2	Mt-DABA	0.075	PMDA	0.075	10	4.5	5,000	0.6	불량	DDE	0.025	BTDA	0.025	" 3	Cl-DABA	0.075	PMDA	0.075	10	4.0	3,000	0.5	불량	DDE	0.025	BTDA	0.025	" 4	o-TLDN	0.10	BTDA	0.10	20	2.9	200	0.9	양호	" 5	DDE	0.10	PMDA	0.10	35	3.5	>50,000	0.7	"																																																																																				
" 9	DDE	0.051	PMDA	0.10	15	2.5	>50,000	1.0	"																																																																																																																																																												
비교예 1	DABA	0.075	PMDA	0.075	5	7.0	5,000	0.6	불량																																																																																																																																																												
	DDE	0.025	BTDA	0.025						" 2	Mt-DABA	0.075	PMDA	0.075	10	4.5	5,000	0.6	불량	DDE	0.025	BTDA	0.025	" 3	Cl-DABA	0.075	PMDA	0.075	10	4.0	3,000	0.5	불량	DDE	0.025	BTDA	0.025	" 4	o-TLDN	0.10	BTDA	0.10	20	2.9	200	0.9	양호	" 5	DDE	0.10	PMDA	0.10	35	3.5	>50,000	0.7	"																																																																																																												
" 2	Mt-DABA	0.075	PMDA	0.075	10	4.5	5,000	0.6	불량																																																																																																																																																												
	DDE	0.025	BTDA	0.025						" 3	Cl-DABA	0.075	PMDA	0.075	10	4.0	3,000	0.5	불량	DDE	0.025	BTDA	0.025	" 4	o-TLDN	0.10	BTDA	0.10	20	2.9	200	0.9	양호	" 5	DDE	0.10	PMDA	0.10	35	3.5	>50,000	0.7	"																																																																																																																										
" 3	Cl-DABA	0.075	PMDA	0.075	10	4.0	3,000	0.5	불량																																																																																																																																																												
	DDE	0.025	BTDA	0.025						" 4	o-TLDN	0.10	BTDA	0.10	20	2.9	200	0.9	양호	" 5	DDE	0.10	PMDA	0.10	35	3.5	>50,000	0.7	"																																																																																																																																								
" 4	o-TLDN	0.10	BTDA	0.10	20	2.9	200	0.9	양호																																																																																																																																																												
" 5	DDE	0.10	PMDA	0.10	35	3.5	>50,000	0.7	"																																																																																																																																																												

(57) 청구의 범위**청구항 1**

하기 일반식 (1)의 반복 구조단위를 갖는 저-열팽창성 수지



(상기 식중, Ar은 4가의 방향족기이고, A는 -NHCO-이며, R1~R3는 알킬, 알콕시 또는 할로겐이고, l, m 및 n은 0~4의 정수이며, x는 0 또는 1이고, y는 반복단위의 수를 나타내는 정수이며, 상기 식에는 적어도 하나의 알콕시기가 존재한다.)

청구항 2

제1항에 있어서, 알콕시기가 3 이하의 탄소원자를 갖는 저급알콕시기인 저-열팽창성 수지.

청구항 3

제1항에 있어서, 알콕시기가 메톡시기인 저-열팽창성 수지.

청구항 4

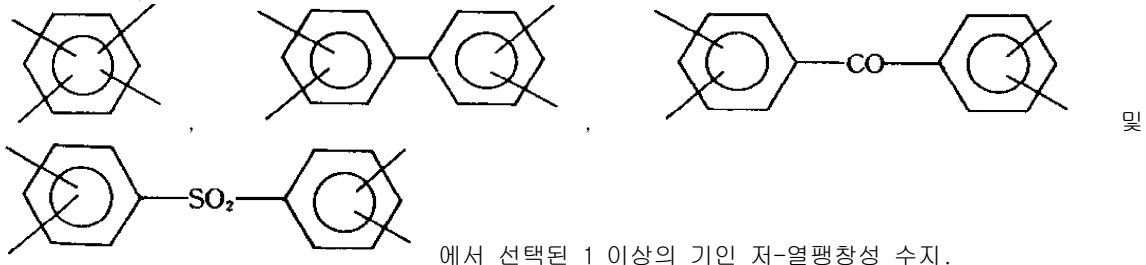
제1항에 있어서, 알콕시기가 아마이드 결합에 인접한 벤젠고리의 오르토 위치에 위치한 저-열팽창성 수지.

청구항 5

제1항에 있어서, 알콕시기가 아마이드 결합의 질소원자에 인접한 벤젠고리의 오르토 위치에 위치한 저-열팽창성 수지.

청구항 6

제1항에 있어서, 일반식 1의 Ar이

**청구항 7**

제1항에 있어서, 일반식 1에서 x가 0이고, R1 또는 R2가 메톡시이며, (l+m)이 1인 저-열팽창성 수지.

청구항 8

제1항에 있어서, 선상 팽창계수가 $16 \times 10^{-6} (K^{-1})$ 이하인 저-열팽창성 수지.

청구항 9

제1항에 있어서, 물 흡수성이 3% 이하인 저-열팽창성 수지.

청구항 10

제1항에 있어서, 수지가 30몰% 이상의 일반식 1의 반복구조 단위를 함유한 저-열팽창성 수지.