

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. B32B 15/08 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2006년06월19일 10-0591068 2006년06월12일
---------------------------------------	-------------------------------------	--

(21) 출원번호 (22) 출원일자	10-2004-0070206 2004년09월03일	(65) 공개번호 (43) 공개일자	10-2006-0021458 2006년03월08일
------------------------	--------------------------------	------------------------	--------------------------------

(73) 특허권자 주식회사 코오롱
 경기 과천시 별양동 1-23

(72) 발명자 김상균
 서울특별시 강남구 압구정동 현대아파트 63동 204호

 문정열
 경기도 용인시 구성면 중리 삼정아파트 105동 1403호

 김태형
 경기 용인시 신봉동 LG자이아파트 112동 304호

 김성근
 경기도 용인시 구성읍 마북리 정광산호아파트 104동 1001호

 정창범
 경기도 용인시 수지읍 성북리 LG빌리지 3차 314동 901호

 박종민
 경기 과천시 중앙동 11-1 주공아파트 139동 302호

(74) 대리인 김능균

(56) 선행기술조사문헌 JP2004068002 A KR1019970033820 A 1020040062594 *	KR1019950010943 A KR1020040030225 A *
---	--

* 심사관에 의하여 인용된 문헌

심사관 : 이학왕

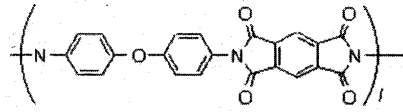
(54) 플렉시블 동박 폴리이미드 적층판 및 그 제조방법

요약

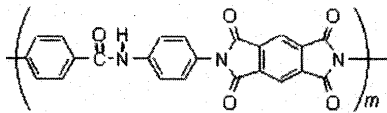
본 발명은 동박의 적어도 일면에 다음 화학식 1로 표시되는 반복단위 0.25 ~ 90.25 몰%, 다음 화학식 2로 표시되는 반복단위 0.25 ~ 90.25 몰%, 다음 화학식 3으로 표시되는 반복단위 0.25 ~ 90.25 몰% 및 다음 화학식 4로 표시되는 반복단위

0.25 ~ 90.25 몰%가 선상으로 불규칙하게 배열한 분자량 5,000 내지 10,000,000의 폴리이미드층이 형성된 플렉시블 동박 폴리이미드 적층판을 제공하는 바, 이와같은 폴리이미드층을 갖는 플렉시블 동박 폴리이미드 적층판은 구부러짐이 없으며, 흡습율이 우수하고, 치수안정성이 뛰어나며, 인장 성질이나 내굴곡성, 내굴절성이 우수하다.

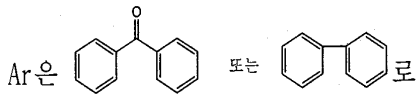
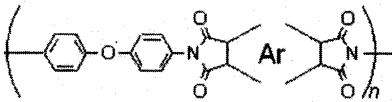
화학식 1



화학식 2



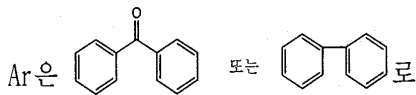
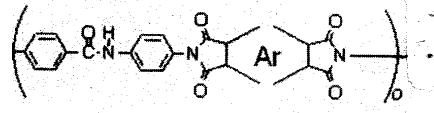
화학식 3



상기 식에서,

표시된다.

화학식 4



상기 식에서,

표시된다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 플렉시블 동박 폴리이미드 적층판 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 2종의 디아민류와 2종의 디안하이드류로부터 폴리아믹산을 중합한 다음 이를 동박에 도포한 후 이미드화하여 얻어진 폴리이미드층이 형성된 플렉시블 동박 폴리이미드 적층판과 이를 제조하는 방법에 관한 것이다.

최근 급속한 산업성장과 기술신장으로 인해 휴대폰, PDP 등 전자산업의 발전속도도 놀라운 정도로 가속화되고 있다. 그리고 갈수록 소형화와 플렉시블(flexible)화 기술이 전자재료산업에 있어서의 생존을 좌우할 정도로 필수불가결한 요소가 되어가고 있다.

이와같은 산업분야에서 접착제(Adhesive)를 사용함으로써 나타나는 여러 가지 문제점들을 극복하기 위해 많은 방법들이 제안되어 왔지만, 접착층으로 인한 난연성 저하 문제는 해결되나 금속과 필름사이의 선팅창계수 차에 의해 구부러짐(curl)이 생기고 주름이 생기는 등의 문제점이 있었다. 그리고 폴리이미드(polyimide)의 특성상 함습율이 높아 문제를 야기하게 된다. 또한 접착층의 연성이 떨어져 내굴곡성이나 내굴절성이 문제가 되었다. 이런 문제를 해결하기 위해 여러가지 연구들이 발표되어 왔다.

예로 폴리아마이드 이미드(polyamide imide) 용액을 금속박에 도포하고, 건조시킨 후 나타나는 구부러짐(curl)을 완화시키기 위해서 후속공정으로 열처리를 하는 방법이 제시되었다(특개소 제 56-23,791호 공보). 또한 저열팽창성 수지를 금속에 도포하여 적층판을 제조하는 방법(특개소 제 60-157, 286호 공보, JP 1989-244841 공보), 폴리이미드 필름의 한쪽에는 열가소성 폴리이미드를 도포하고, 다른 한쪽에는 내열성 폴리이미드를 도포하는 방법(JP 1997-148695 공보), 공중합을 통해 얻어진 폴리이미드를 도포하여 적층판을 얻는 방법(JP 1993-245433 공보) 등 많은 방법들이 개발, 보고되어 오고 있다.

이러한 부단한 노력에도 불구하고, 각각의 방법들은 아직도 많은 문제점들을 가지고 있다.

접착제를 사용하지 않고 폴리이미드를 금속박에 부착하는 방법으로서, 유기용제로 희석한 폴리아믹산(polyamic acid)을 금속박에 도포하고 건조하여 이미드화(imidization)하는 방법이 있다. 그러나 이때 금속과 폴리이미드 간의 서로 다른 선팅창율로 인해 구부러지는 문제점(curl이 생기는 문제점)이 있다.

또한 폴리이미드는 내열성이 우수하고, 전기절연특성도 뛰어나지만 금속과의 접착성이 떨어지기 때문에 접착제를 사용하는 경우도 있으나, 접착제가 내열성 측면에서 효과를 발휘하지 못한다는 단점이 있으며 수분의 침투로 인한 함습율이 높은 문제점이 있다. 따라서 이러한 물성들을 충족시키기 위해 공중합이미드를 합성하거나, 몇 가지 폴리아믹산을 섞어서 건조하여 이미드화하는 방법들이 행해졌지만 충분히 좋은 결과들을 주지는 못했다.

또한 금속박에 폴리이미드 필름(polyimide film)을 그 특성에 따라 여러 번 코팅(coating)하는 경우도 있지만 이 경우에 작업의 번거로움이 있다는 단점이 있다.

플렉시블 동박적층판의 경우 반복적인 구동 부위에 사용되어지는 경우가 많기 때문에, 치수안정성이나 인장성질, 내굴절, 내굴곡성 등의 특성이 많이 요구되어 진다.

지금까지 사용되어 오고 있는 폴리이미드 필름은 고가인데다가 공정자체가 복잡하여 제품의 단가가 높게 형성되고 있으며 특히 높은 함습율로 인한 문제점을 가지고 있다. 또한 이러한 플렉시블 동박적층판(Flexible Copper-Clad Laminate)은 반복적인 구동을 요하는 부위에 많이 사용되어지기 때문에 인장 성질 및 내굴절성, 내굴곡성이나 치수안정성 등의 물성이 요구되어 진다.

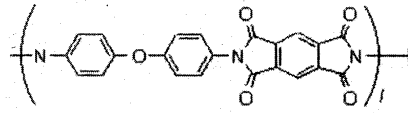
발명이 이루고자 하는 기술적 과제

이에 본 발명자들은 2종의 디아민류와 2종 디안하이드라이드를 이용하여 중합시켜 폴리아믹산을 얻고 이를 이미드화 하여 동박적층판을 제조한 결과, 비교적 간단한 제조공정을 통해 요구 물성을 충족시키면서 가격을 낮출 수 있음을 알게 되어 본 발명을 완성하게 되었다.

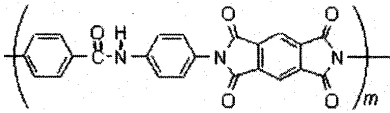
따라서, 본 발명의 목적은 접착제를 사용하지 않고서, 구부러짐(curl)이 없으며, 함습율이 낮고, 치수안정성이나 인장 성질 및 내굴절, 내굴곡성이 우수한 플렉시블 동박적층판(Flexible Copper-Clad Laminate)을 제공하는 데 그 목적이 있다.

상기와 같은 목적을 달성하기 위한 본 발명의 플렉시블 동박적층판은 동박의 적어도 일면에 다음 화학식 1로 표시되는 반복단위 0.25 ~ 90.25 몰%, 다음 화학식 2로 표시되는 반복단위 0.25 ~ 90.25 몰%, 다음 화학식 3으로 표시되는 반복단위 0.25 ~ 90.25 몰% 및 다음 화학식 4로 표시되는 반복단위 0.25 ~ 90.25 몰%가 선상으로 불규칙하게 배열한 분자량 5,000 내지 10,000,000의 폴리이미드층이 형성된 것임을 그 특징으로 한다.

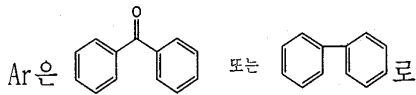
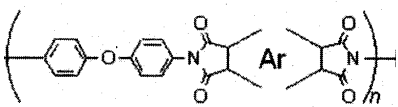
화학식 1



화학식 2

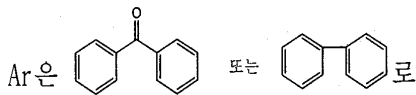
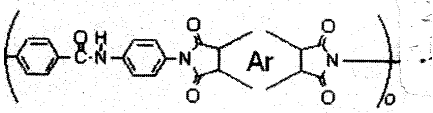


화학식 3



상기 식에서, 표시된다.

화학식 4



상기 식에서, 표시된다.

발명의 구성 및 작용

이와같은 본 발명을 더욱 상세하게 설명하면 다음과 같다.

본 발명은 화학식 1로 표시되는 반복단위, 화학식 2로 표시되는 반복단위, 화학식 3으로 표시되는 반복단위 및 화학식 4로 표시되는 반복단위가 선형으로 불규칙하게 배열한 폴리이미드층이 형성된 플렉시블 동박적층판에 관한 것인 바, 이와같은 폴리이미드층의 형성은 우선적으로 폴리아믹산을 제조하고, 이를 동박에 도포한 다음 이미드화시키는 방법으로 수행된다.

본 발명에 따른 폴리이미드층 형성은, 먼저 2종의 디아민류와 2종의 디안하이드류로부터 폴리아믹산을 제조하는 과정으로부터 시작되는 바, 여기서 2종의 디아민류는 4,4'-디아미노 페닐 에테르(이하, ODA라 함)와 4-아미노-N-(4-아미노페닐)벤즈아마이드(이하, DABA라 함)이다. 구체적으로는 총 디아민류 함량 중 ODA를 x 몰%로 사용하고, DABA를 $(100-x)$ 몰%(여기서, x 는 $5.0 \leq x \leq 95.0$)로 사용할 수 있다.

디안하이드라이드류로는 피로멜리트산 이무수물(Pyromellitic dianhydride, 이하 PMDA)과 3,4,3',4'-비페닐 테트라카복실산 이무수물(3,4,3',4'-biphenyl tetracarboxylic dianhydride, 이하 BPDA) 또는 3,4,3',4'-벤조페논 테트라카복실릭 이무수물(이하, BTDA라 함)을 사용한다. 구체적으로는 전체 디안하이드라이드류 함량 중 PMDA를 ξ 몰%로 사용하고, BPDA 또는 BTDA를 $(100-\xi)$ 몰%(여기서, ξ 는 $5.0 \leq x \leq 95.0$)로 사용한다.

이와같은 2종의 디아민류와 2종의 디안하이드라이드류를 사용한 폴리이미딧산의 중합은 통상의 폴리이미딧산의 중합방법에 따르는 바, 디아민류와 디안하이드라이드류의 반응비나 반응조건 등이 각별히 한정되는 것은 아니다.

얻어진 폴리이미딧산을 동박에 도포한 다음, 통상 플렉시블 동박 폴리이미딧 적층판의 제조방법에서와 같이 폴리이미딧산을 이미드화하면 상기 화학식 1로 표시되는 반복단위 0.25 ~ 90.25 몰%, 화학식 2로 표시되는 반복단위 0.25 ~ 90.25 몰%, 화학식 3으로 표시되는 반복단위 0.25 ~ 90.25 몰% 및 화학식 4로 표시되는 반복단위 0.25 ~ 90.25 몰%가 선상으로 불규칙하게 배열한 분자량 5,000 내지 10,000,000의 폴리이미딧층을 형성시킬 수 있다.

구체적으로 폴리이미딧산을 동박에 어플리케이션을 이용하여 도포한 후 50 내지 400℃에서 1시간 내지 8시간 동안 건조하면 이미드화가 수행되어 두께 10 내지 50μm 정도로 폴리이미딧층이 형성된다.

DABA와 PMDA로부터 얻어진 폴리이미딧층은 접착력 및 흡습율 등의 문제가 있고, ODA와 BPDA로부터 얻어진 폴리이미딧층은 구부러짐의 문제를 해결할 수 없다. 이를 해결할 수 있는 방안으로서 DABA/PMDA로부터 얻어진 폴리이미딧산과 ODA/BPDA로부터 얻어진 폴리이미딧산을 혼합 도포하여 이미드화하는 방법을 생각할 수도 있으나, 이는 폴리이미딧산의 합성을 2회 이상 해야 하는 작업상의 번거로움이 있다. 따라서, 본 발명에서는 각각의 단량체들을 이용하여 공중합된 폴리이미딧산을 제조하고 그것을 도포하여 폴리이미딧층을 형성하도록 한 것이다.

이와같은 폴리이미딧층이 형성된 플렉시블 동박적층판은 구부러짐(curl)이 없으며, 흡습율이 낮고, 치수안정성이나 인장성질 및 내굴절, 내굴곡성이 우수하다.

특히 폴리이미딧층을 얇게 혹은 두껍게 도포하더라도 두께에 상관없이 구부러짐이 전혀 없고, 흡습율이 낮고, 치수안정성이 우수한 플렉시블 동박 폴리이미딧 적층판(Flexible Copper-Clad Laminate)을 제공할 수 있다.

한편, 본 발명의 플렉시블 동박적층판은 폴리이미딧층에 무기입자가 분산될 수 있는 바, 폴리이미딧층에 무기입자의 분산은 상기와 같이 폴리이미딧산을 제조한 다음 여기에 무기입자를 혼합하여 분산시킨 후, 이를 동박에 도포한 후 이미드화하는 방법을 통해 수행되어질 수 있다.

여기서, 무기입자는 입자크기가 0.1 내지 10μm인 실리카, 석영분말, 티타늄옥사이드, 알루미늄옥사이드, 지르콘 분말, 오가노 클레이, 마그네슘 옥사이드, 탄산칼슘 및 산화아연 중에서 선택된 1종 이상의 것을 들 수 있는데, 폴리이미딧산 전체 고형분 함량 100중량부에 대해 0.001 내지 10중량부 되도록 혼합되는 것이 바람직하다.

만일, 분산되는 무기입자의 크기가 10μm 보다 큰 것이면 무기입자가 도포된 폴리이미딧층에 돌출되어 외관 및 물리적 성질에 영향을 줄 수 있다. 또한 그 함량이 폴리이미딧산 전체 고형분 함량 100중량부에 대해 10중량부를 초과하게 되면 분산상의 어려움으로 미분산 입자가 발생하여 폴리이미딧층에 결함으로 작용할 수 있다.

이와같은 적절한 크기의 입자를 분산시키게 되면 폴리이미딧(polyimide)층의 인장 계수(Tensile Modulus)를 증가시켜 인장성질 및 내굴절, 내굴곡성이 우수한 플렉시블 동박 폴리이미딧 적층판(Flexible Copper-Clad Laminate)을 제공할 수 있다.

이하, 본 발명을 실시예에 의거 상세히 설명하면 다음과 같은 바, 본 발명이 이들 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

각 예에서 사용하는 약호는 다음과 같다.

PMDA : Pyromellitic dianhydride

BTDA : 3,4,3',4'-benzophenone tetracarboxylic dianhydride

BPDA : 3,4,3',4'-biphenyl tetracarboxylic dianhydride

ODA : 4, 4'-diamino phenyl ether

p-PDA : p-phenylene diamine

DABA : 4-Amino-*N*-(4-aminophenyl) benzamide

TPER : 1,3-bis(4-aminophenoxy) benzene

<합성예>

다음 표 2에 나타낸 바와 같은 조성 및 함량으로 디아민류로서 p-PDA 또는 ODA, TPER, DABA를, 그리고 디안하이드류로서 PMDA, BTDA 또는 BPDA를 사용하여 통상의 방법에 따라 폴리아믹산을 합성하였다. 표 2 기재에서 함량은 몰%이다.

디아민류와 디안하이드류를 1:1몰비 되도록 사용하여 폴리아믹산을 제조하였다. 폴리아믹산을 원소분석을 통해 확인하였는 바, 일례로서 합성예 1, 11, 15, 20을 통해 얻어진 폴리아믹산 생성물 확인결과는 다음 표 1과 같다. 표 1은 원소분석 결과를 나타낸 것이다.

[표 1]

	C	O	N	H
합성예 1	65.47 %	23.69 %	7.41 %	3.40 %
합성예 11	64.96 %	24.03 %	7.48 %	3.49 %
합성예 15	63.38 %	26.35 %	6.87 %	3.36 %
합성예 20	58.87 %	29.46 %	8.58 %	3.05 %

[표 2]

합성예	디아민류 (100몰%)				디안하이드라이드 (100몰%)		
	p-PDA	ODA	TPER	DABA	PMDA	BTDA	BPDA
1	-	20	-	80	10	90	-
2	-	20	-	80	50	50	-
3	-	20	-	80	90	10	-
4	-	20	-	80	10	-	90
5	-	20	-	80	50	-	50
6	-	20	-	80	90	-	10
7	-	50	-	50	10	90	-
8	-	50	-	50	50	50	-
9	-	50	-	50	90	10	-
10	-	50	-	50	10	-	90
11	-	50	-	50	50	-	50
12	-	50	-	50	90	-	10
13	-	90	-	10	10	90	-
14	-	90	-	10	50	50	-
15	-	90	-	10	90	10	-
16	-	90	-	10	10	-	90
17	-	90	-	10	50	-	50
18	-	90	-	10	90	-	10
19	-	100	-	-	100	-	-
20	100	-	-	-	100	-	-
21	-	50	50	-	-	100	-
22	-	-	-	100	-	-	100
23	-	100	-	-	-	100	-
24	-	-	100	-	50	50	-

25	100	-	-	-	-	50	50
----	-----	---	---	---	---	----	----

< 실시예 1~18 >

상기 합성예 1 내지 18에서 얻어진 각각의 폴리아믹산(polyamic acid)을 시판중인 두께 12 μ m의 동박(Frukawa제)에 어플리케이터(applicator)로 도포한 후 80 $^{\circ}$ C에서 2시간, 200 $^{\circ}$ C에서 2시간, 350 $^{\circ}$ C에서 1시간 건조하여 이미드화하여 이미드층이 25 μ m인 플렉시블 동박 폴리이미드 적층판(Flexible Copper-Clad Laminate)을 얻었다.

< 비교예 1~7 >

상기 합성예 19~25에서 얻어진 폴리아믹산(polyamic acid)을 시판중인 두께 12 μ m의 동박(Frukawa제)에 어플리케이터(applicator)로 도포한 후 80 $^{\circ}$ C에서 2시간, 200 $^{\circ}$ C에서 2시간, 350 $^{\circ}$ C에서 1시간 건조하여 이미드화하여 이미드층이 25 μ m인 플렉시블 동박 폴리이미드 적층판 (Flexible Copper-Clad Laminate)을 얻었다.

< 실시예 19~21 >

상기 합성예 2, 7, 15에서 얻어진 각각의 폴리아믹산(polyamic acid)에 SiO₂ 입자(Gasil 35M, Crossfield사제)를 폴리아믹산 고형분 함량 100중량부에 대해 5.0중량부 되도록 첨가하고 호모게나이저(T25 basic, IKA LABORTECHNIK사제) 9500rpm으로 5분간 분산시켰다.

준비된 조액을 시판중인 두께 12 μ m의 동박(Frukawa제)에 어플리케이터(applicator)로 도포한 후 80 $^{\circ}$ C에서 2시간, 200 $^{\circ}$ C에서 2시간, 350 $^{\circ}$ C에서 1시간 건조하여 이미드화하여 이미드 층이 25 μ m인 플렉시블 동박 폴리이미드 적층판 (Flexible Copper-Clad Laminate)을 얻었다.

< 실시예 22~24 >

상기 합성예 2, 7, 15에서 얻어진 폴리아믹산(polyamic acid)에 TiO₂ 입자 (R700, DuPont사제)를 폴리아믹산 고형분 함량 100중량부에 대해 5.0중량부 되도록 첨가하고 호모게나이저(T25 basic, IKA LABORTECHNIK사제) 9500rpm으로 5분간 분산시켰다.

준비된 조액을 시판중인 두께 12 μ m의 동박(Frukawa제)에 어플리케이터(applicator)로 도포한 후 80 $^{\circ}$ C에서 2시간, 200 $^{\circ}$ C에서 2시간, 350 $^{\circ}$ C에서 1시간 건조하여 이미드화하여 이미드 층이 25 μ m인 플렉시블 동박 폴리이미드 적층판 (Flexible Copper-Clad Laminate)을 얻었다.

상기 실시예 및 비교예에 따라 얻어진 각각의 플렉시블 동박 적층판(Flexible Copper-Clad Laminate)에 대해 다음 표 3과 같은 방법으로 구부러짐(curl), 흡습율, 치수안정성, 인장성질, 내굴곡성 및 내굴절성을 측정하였으며, 그 결과를 다음 표 4에 나타내었다.

[표 3]

측정명	측정방법	측정장비
Cur l	육안 관찰	-
흡습율	IPC-TM-650, 2.6.2	JE10 TECH 0-25 Oven, Mottler 저울
치수안정성	IPC-TM-650, 2.2.4	비접촉3차원측정기 (EG40600, VIMTEC사제)
인장성질	IPC-TM-650, 2.4.19	UTM (INSTRON 4303, INSTRON사제)
내굴곡성	IPC-TM-650, 2.4.3	내굴곡성 tester (경성시험기사제)
내굴절성	JIS C6471, 8.2	Folding Endurance Tester (MIT-0)

[표 4]

		측정명								
		Curl	함습율	치수안정성		인장성질			내굴곡성	내굴절성
				MD	TD	인장강도	신장율	인장계수		
		-	%	%	%	MPa	%	MPa	회	회
실 예	1	없음	0.1	-0.024	-0.025	202.5	21.2	8620	24800	7500
	2	없음	0.1	-0.025	-0.025	203.4	21.8	8710	24900	7650
	3	없음	0.2	-0.023	-0.024	204.8	22.4	8790	25100	7710
	4	없음	0.1	-0.026	-0.026	201.2	20.4	8580	24900	7610
	5	없음	0.2	-0.025	-0.026	202.9	21.1	8690	25000	7700
	6	없음	0.2	-0.023	-0.027	203.6	22.1	8760	25200	7730
	7	없음	0.2	-0.024	-0.026	205.7	23.4	8850	25000	7680
	8	없음	0.1	-0.025	-0.026	206.4	23.8	8910	25100	7700
	9	없음	0.2	-0.023	-0.026	207.3	24.6	8980	25300	7740
	10	없음	0.1	-0.022	-0.024	204.9	23.1	8810	25200	7710
	11	없음	0.1	-0.024	-0.026	205.6	23.9	8930	25300	7730
	12	없음	0.1	-0.025	-0.025	206.1	24.2	8960	25500	7760
	13	없음	0.1	-0.022	-0.025	206.8	24.4	8970	25400	7750
	14	없음	0.2	-0.025	-0.027	207.5	24.9	9010	25500	7770
	15	없음	0.2	-0.024	-0.024	208.6	25.2	9040	25700	7780
	16	없음	0.1	-0.023	-0.026	205.4	23.6	8910	25300	7710
	17	없음	0.2	-0.026	-0.027	206.5	24.3	8960	25400	7730
	18	없음	0.2	-0.024	-0.025	207.9	25.1	9020	25500	7740
	19	없음	0.2	-0.029	-0.031	215.7	26.2	9760	26000	7790
	20	없음	0.3	-0.028	-0.029	216.8	27.1	9790	25900	7790
	21	없음	0.3	-0.027	-0.028	218.4	28.1	9850	26100	7800
	22	없음	0.2	-0.026	-0.029	217.2	27.1	9840	25800	7800
	23	없음	0.2	-0.028	-0.030	219.2	27.8	9870	26200	7910
	24	없음	0.3	-0.027	-0.029	220.3	28.4	9920	26100	7880
비 예	1	심함	1.2	-0.042	-0.045	185.7	11.5	7810	20800	6590
	2	심함	1.4	-0.031	-0.035	190.5	9.6	10360	22100	6820
	3	심함	1.1	-0.046	-0.048	167.8	16.4	6890	19800	5840
	4	심함	1.0	-0.048	-0.050	154.2	18.2	5960	19900	5950
	5	심함	1.4	-0.039	-0.041	174.1	14.6	7520	20400	6730
	6	심함	1.1	-0.042	-0.044	170.9	13.2	7450	20100	6570
	7	심함	1.2	-0.038	-0.040	192.5	10.2	9860	21800	6390

상기 표 1에서 나타난 바와 같이 본 발명의 플렉시블 동박 폴리이미드 적층판은 비교예에 나타난 기존의 플렉시블 동박 폴리이미드 적층판에 비해 구부러짐이 없으며, 함습율이 우수하고, 치수안정성이 뛰어나며, 인장 성질이나 내굴곡성, 내굴절성이 우수하다는 것을 확인할 수 있다. 특히, 실시예 19 내지 24에 나타난 바와 같이 폴리이미드층에 무기입자를 분산시키게 되면 인장성질, 내굴절성 및 내굴곡성이 더욱 향상됨을 알 수 있다.

발명의 효과

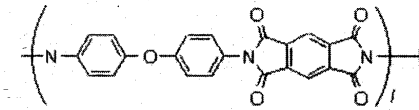
이상에서 상세히 설명한 바와 같이, 본 발명에 따라 디아민류로서 ODA와 DABA를 혼용하고, 디안하이드류로서 PMDA와 BPDA 또는 BTDA를 혼용하여 선상으로 불규칙하게 배열된 폴리이미산을 제조한 다음 이것을 동박에 도포하여 이미드화하여 형성된 폴리이미드층을 갖는 플렉시블 동박 폴리이미드 적층판은 구부러짐이 없으며, 함습율이 우수하고, 치수안정성이 뛰어나며, 인장 성질이나 내굴곡성, 내굴절성이 우수하다.

(57) 청구의 범위

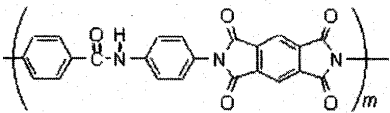
청구항 1.

동박의 적어도 일면에, 다음 화학식 1로 표시되는 반복단위 0.25 ~ 90.25 몰%, 다음 화학식 2로 표시되는 반복단위 0.25 ~ 90.25 몰%, 다음 화학식 3으로 표시되는 반복단위 0.25 ~ 90.25 몰% 및 다음 화학식 4로 표시되는 반복단위 0.25 ~ 90.25 몰%가 선상으로 불규칙하게 배열한 분자량 5,000 내지 10,000,000의 폴리이미드층이 형성된 플렉시블 동박 폴리이미드 적층판.

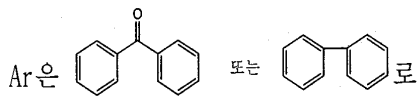
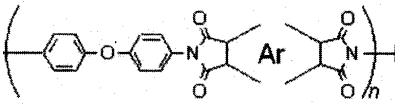
화학식 1



화학식 2

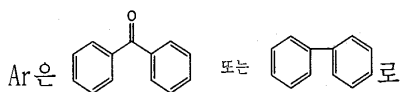
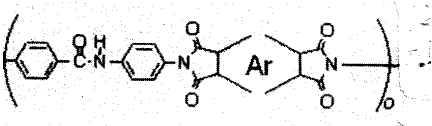


화학식 3



상기 식에서, 표시된다.

화학식 4



상기 식에서, 표시된다.

청구항 2.

제 1 항에 있어서, 상기 폴리이미드층에 무기입자가 분산된 플렉시블 동박 폴리이미드 적층판.

청구항 3.

제 2 항에 있어서, 상기 무기입자는 입자 크기가 0.1~10 μ m인 실리카 또는 석영 분말, 티타늄옥사이드, 알루미늄옥사이드, 지르콘 분말, 오가노 클레이, 마그네슘 옥사이드, 탄산칼슘 및 산화아연 중에서 선택된 1종 이상의 것임을 특징으로 하는 플렉시블 동박 폴리이미드 적층판.

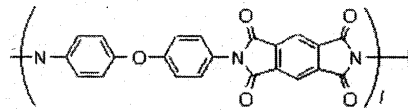
청구항 4.

디아민류와 디안하이드라이드류의 중합으로부터 폴리이미산을 제조한 다음, 이것을 동박에 도포하고 이미드화하여 폴리이미드층을 형성하여 플렉시블 동박 폴리이미드 적층판을 제조하는 방법에 있어서,

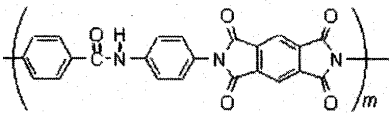
상기 디아민류로는 4,4-디아미노 페닐 에테르 χ 몰%와 DABA 100- χ 몰%(여기서, χ 는 5.0 $\leq\chi\leq$ 95.0)를 사용하고, 디안하이드류로는 피로멜리트산 2무수물 ξ 몰%와 3,4,3',4'-바이페닐 테트라카복실릭 디안하이드라이드 또는 3,4,3',4'-벤조페논 테트라카복실릭 디안하이드라이드 100- ξ 몰%(여기서, ξ 는 5.0 $\leq\xi\leq$ 95.0)를 사용하며,

상기 폴리이미드층은 다음 화학식 1로 표시되는 반복단위 0.25 ~ 90.25 몰%, 다음 화학식 2로 표시되는 반복단위 0.25 ~ 90.25 몰%, 다음 화학식 3으로 표시되는 반복단위 0.25 ~ 90.25 몰% 및 다음 화학식 4로 표시되는 반복단위 0.25 ~ 90.25 몰%가 선상으로 불규칙하게 배열한 분자량 5,000 내지 10,000,000의 폴리이미드를 포함하는 것임을 특징으로 하는 플렉시블 동박 폴리이미드 적층판의 제조방법.

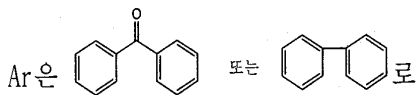
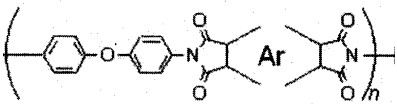
화학식 1



화학식 2

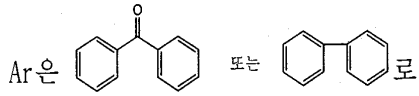
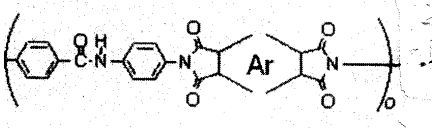


화학식 3



상기 식에서, 표시된다.

화학식 4



상기 식에서, 표기된다.

청구항 5.

제 4 항에 있어서, 상기 폴리아믹산을 제조하는 단계 이후 상기 폴리아믹산을 동박에 도포하기 전에 상기 폴리아믹산에 무기입자를 분산시키는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 플렉시블 동박 폴리이미드 적층판의 제조방법.

청구항 6.

제 5 항에 있어서, 상기 무기입자는 입자 크기가 0.1~10 μ m인 실리카 또는 석영 분말, 티타늄옥사이드, 알루미늄옥사이드, 지르콘 분말, 오가노 클레이, 마그네슘 옥사이드, 탄산칼슘 및 산화아연 중에서 선택된 1종 이상의 것을 상기 폴리아믹산 전체 고형분 함량 100중량부에 대해 0.001~10중량부 되도록 분산시키는 것을 특징으로 하는 플렉시블 동박 폴리이미드 적층판의 제조방법.