



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0169974
(43) 공개일자 2024년12월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B32B 27/28 (2006.01) B32B 15/08 (2006.01)
B32B 15/20 (2006.01) B32B 27/08 (2006.01)
B32B 27/20 (2006.01) C08G 73/10 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B32B 27/281 (2013.01)
B32B 15/08 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2023-0067850

(22) 출원일자 2023년05월25일

심사청구일자 2023년05월25일

(71) 출원인

인하대학교 산학협력단

인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)

(72) 발명자

육지호

서울특별시 강서구 등촌로 163 등촌아이파크아파트

엄유신

경기도 안산시 상록구 중보로 22 늘푸른아파트

박진수

인천광역시 미추홀구 재님이길 143 문화

(74) 대리인

이원희

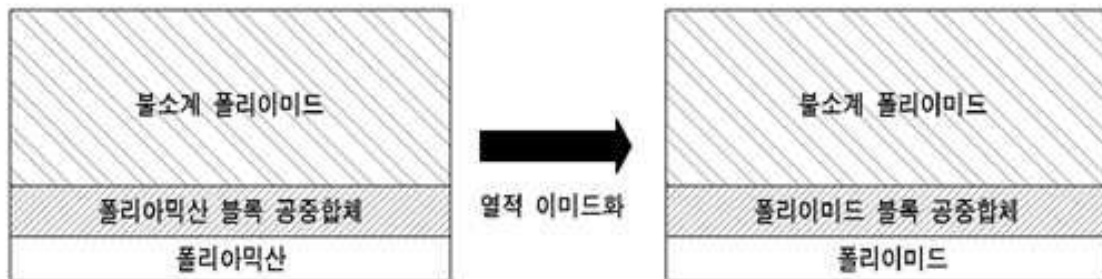
전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 발명의 명칭 폴리아믹산 블록 공중합체를 접착층으로 이용한 저유전손실 다층 폴리이미드 필름

(57) 요약

본 발명은 폴리아믹산 블록 공중합체를 접착층으로 이용한 연성금속적층판의 금속층에 적층되는 유전층 소재 및 연성금속적층판에 관한 것으로, 구체적으로는 제1폴리이미드층으로 나타나는 비불소계 폴리이미드층; 제1폴리이미드층 상에 적층되며, 제2폴리이미드층으로 나타나는 비불소계 및 불소계 폴리이미드의 공중합체층; 및 제2폴리이미드층 상에 적층되며 제3폴리이미드층으로 나타나는 불소계 폴리이미드층의 3층 구조를 통해 고주파수 영역에서의 우수한 저유전율 특성, 내열성, 내화학성 및 우수한 접착력, 금속 도금성 등 기계적 물성을 구현하는 것이다.

대표도 - 도3



(52) CPC특허분류

B32B 15/20 (2013.01)

B32B 27/08 (2021.01)

B32B 27/20 (2013.01)

C08G 73/1039 (2013.01)

C08G 73/1042 (2013.01)

B32B 2311/14 (2013.01)

B32B 2457/00 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

연성금속적층판의 금속층에 적층되는 유전층 소재로서, 상기 유전층 소재는,
상기 금속층을 적층할 수 있는, 비불소계 폴리이미드를 포함하는 제1폴리이미드층;
상기 제1폴리이미드층에 적층되며, 비불소계 폴리이미드 및 불소계 폴리이미드의 공중합체를 포함하는 제2폴리이미드층;
상기 제2폴리이미드층에 적층되며, 불소계 폴리이미드를 포함하는 제3폴리이미드층;을 포함하는,
연성금속적층판용 유전층 소재.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 제2폴리이미드층에 포함된 상기 공중합체는
상기 제1폴리이미드층에 포함된 비불소계 폴리이미드 및 상기 제3폴리이미드층에 포함된 불소계 폴리이미드의 공중합체인,
연성금속적층판용 유전층 소재.

청구항 3

제1항에 있어서,
상기 공중합체는 블록형 공중합체인,
연성금속적층판용 유전층 소재.

청구항 4

금속층; 및
상기 금속층 상에 적층된 제1항에 따른 연성금속적층판용 유전층 소재를 포함하는,
연성금속적층판.

청구항 5

제4항에 있어서,
상기 금속층은 구리를 포함하는,
연성금속적층판.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 폴리아미산 블록 공중합체를 접착층으로 이용한 저유전손실 다층 폴리이미드 필름 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 폴리이미드(PI)는 강직한 방향족 주쇄와 함께 화학적 안정성이 매우 우수한 이미드 고리를 가지고 있어 유기 재료들 중에서도 가장 높은 수준의 내열성, 내약품성, 전기 절연성, 내화학적 및 내후성 등을 지닌 고분자

재료로, FPCB(Flexible Printed Circuit Board), TAB(Tape Automated Bonding), COF(Chip on Film) 등의 전자 재료로 널리 사용되고 있다. 특히, 폴리이미드는 도금 작업성이 우수하여 FCCL 유전층 소재로 사용되기에 적합한 특성을 갖고 있다. [출원번호 10-2021-0137606]

- [0003] 일반적으로 단말기의 통신 안테나로 사용되는 FCCL(Flexible Copper Clad Laminate)은, 도체인 동박(Copper foil)과 유전층(Dielectric Layer)의 적층 구조로 이루어져 있다.
- [0004] 폴리이미드의 여러 장점에도 불구하고, 통상의 폴리이미드의 경우 유전상수가 3.4 내지 3.6 정도로 고주파 통신에서 충분한 절연성을 유지할 수 있을 정도로 우수한 수준은 아니어서 고주파 안테나 소재로 사용되기에 적합하지 않다. [출원번호 10-2021-0137606]
- [0005] 고주파 안테나 소재로 적합한 FCCL을 제조하기 위하여, 기존의 공지되어 있는 유전층 구조는 폴리이미드의 유전상수를 낮추기 위하여 불소계 고분자를 첨가하거나 불소 원자를 함유하는 불소계 폴리이미드를 합성하였다. [등록특허 10-1769101]
- [0006] 연성동박적층판(Flexible Copper Clad Laminate, FCCL)의 제조 방법으로는, (i) 금속박 상에 폴리이미드의 전구체인 폴리이미산을 유연(cast), 또는 도포한 후, 이미드화하는 캐스팅법, (ii) 스퍼터링 또는 도금에 의해 폴리이미드 필름 상에 직접금속층을 설치하는 메탈라이징법 및 (iii) 열가소성 폴리이미드를 통해 폴리이미드 필름과 금속박을 열과 압력으로 접합시키는 라미네이트법 등을 들 수 있다.
- [0007] 위 캐스팅법이나 메탈라이징법은 기체층인 폴리이미드와 구리의 접착력이 우수해야 하나, 유전상수가 낮은 불소계 폴리이미드의 경우는 불소 원자의 낮은 극성으로 구리와의 접착력이 좋지 않아 FCCL의 제조가 용이하지 않다.
- [0008] 따라서 고주파 영역에서 저유전 특성뿐만 아니라 금속층과의 접착성이 강하여 소재의 손실을 개선할 수 있는 새로운 구조의 유전층 개발이 필요하다.
- [0009] 전술한 배경기술은 발명자가 본원의 개시 내용을 도출하는 과정에서 보유하거나 습득한 것으로서, 반드시 본 출원 전에 일반 공중에 공개된 공지기술이라고 할 수는 없다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0010] 본 발명의 목적은 다음과 같다.
- [0011] 일 측면에서, 고주파 영역에서 저유전 손실 특성을 가질 뿐만 아니라 금속층과의 접착성이 강하여 소재의 손실을 개선할 수 있는, 연성금속적층판용 유전층 소재를 제공한다.
- [0012] 다른 측면에서, 금속층과의 접착성이 강하여 소재의 손실을 개선할 수 있는, 연성금속적층판을 제공하는 데에 있다.

과제의 해결 수단

- [0013] 본 발명은 일 측면에서,
- [0014] 금속층을 적층할 수 있는, 비불소계 폴리이미드를 포함하는 제1폴리이미드층;
- [0015] 상기 제1폴리이미드층 상에 적층되며, 비불소계 폴리이미드 및 불소계 폴리이미드의 공중합체를 포함하는 제2폴리이미드층; 및
- [0016] 상기 제2폴리이미드층 상에 적층되며, 불소계 폴리이미드를 포함하는 제3폴리이미드층;을 포함하는
- [0017] 연성금속적층판용 유전층 소재를 제공한다.
- [0019] 본 발명은 다른 측면에서,
- [0020] 금속층; 및
- [0021] 상기 금속층에 상기 연성금속적층판용 유전층 소재가 적층된,

[0022] 연성금속적층판을 제공한다.

발명의 효과

[0023] 고주파 영역에서 불소계 폴리이미드 층과 방향족 폴리이미드 층의 단순 적층의 경우에는 각 층의 화학적인 특성이 너무 상이하여 단순 적층 코팅만으로는 접착이 되지 않는다.

[0024] 본 발명에 따른 연성금속적층판용 유전층 소재가 적용된 5G용 연성금속적층판은 금속층과의 접착력이 강화되어 내열성 및 내화학성이 우수하고, 접착력 및 금속의 도금 작업성 등 기계적 물성이 우수한 특성을 갖는다.

도면의 간단한 설명

[0025] 도 1은 본 발명에 따른 폴리아믹산 멀티블록 공중합체의 중합 공정을 도시한 것이다.

도 2는 본 발명에 따른 저유전손실 다층 폴리이미드 필름 제조방법의 일례이다.

도 3은 본 발명에 따른 저유전손실 다층 폴리이미드 필름 제조방법의 다른 예이다.

도 4는 실시예 1에서 제조된 저유전손실 다층 폴리이미드 필름을 연신하여 절단된 단면의 주사전자현미경(SEM) 사진이다.

도 5는 실시예 2에서 제조된 저유전손실 다층 폴리이미드 필름을 연신하여 절단된 단면의 주사전자현미경 사진이다.

도 6은 실시예 3에서 제조된 저유전손실 다층 폴리이미드 필름을 연신하여 절단된 단면의 주사전자현미경 사진이다.

도 7은 비교예에서 제조된 저유전손실 다층 폴리이미드 필름의 주사전자현미경 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0026] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0027] 한편, 본 발명의 실시 형태는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 이하 설명하는 실시 형태로 한정되는 것은 아니다. 또한, 본 발명의 실시 형태는 당해 기술분야에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 더욱 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다.

[0028] 나아가, 명세서 전체에서 어떤 구성요소를 “포함” 한다는 것은 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있다는 것을 의미한다.

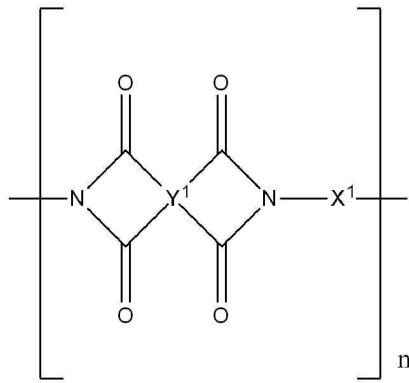
[0030] 본 발명의 일 측면에서 제공되는 연성금속적층판용 유전층 소재에 대해서 설명한다.

[0031] 본 발명에서 금속 또는 금속층은 열 및 전기를 전달하는 도체를 의미한다. 상기 금속 또는 금속층은 구리, 철, 니켈, 티타늄, 알루미늄, 은 및 금으로 구성되는 군으로부터 선택되는 1종, 또는 2종 이상의 합금 박막일 수 있다. 바람직하게, 상기 금속층은 전기전도도가 우수하고, 가격이 저렴한 구리 박막, 즉 동박(Copper foil)일 수 있다. 부가하여, 금속적층판을 제조하기 위한 금속박은 그 두께가 특별히 제한되지 않는다. 또한, 상기 금속층 표면의 십점 평균조도(Rz)는 0.1 내지 5.0 μ m인 것이 좋으며, 바람직하게는 0.1 내지 3.0 μ m, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 2.0 μ m인 것이 좋다.

[0033] 본 발명에서 제1폴리이미드층은 상기 금속층을 적층할 수 있는 층이며, 비불소계 폴리이미드를 포함한다. 비불소계 폴리이미드라고 함은 폴리이미드를 형성하기 위한 이무수물 단량체 및 디아민 단량체로서, 이들 단량체가 불소 치환기를 포함하지 않으면서 폴리이미드로 중합된 것을 의미한다.

[0034] 본 발명에서 비불소계 폴리이미드는 하기 화학식 1로 표시된다.

화학식 1

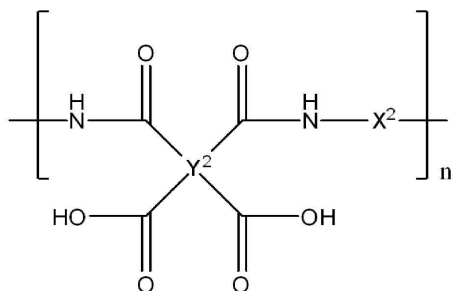


[0035]

[0036] 상기 화학식 1에서 Y^1 은 불소 치환기를 포함하지 않는 4가의 방향족 유기 작용기이고, X^1 은 불소 치환기를 포함하지 않는 2가의 방향족 유기 작용기이고, 상기 n 은 1 내지 1000의 정수이다. 다른 예로서 상기 n 은 10 내지 500의 정수일 수 있다.

[0038] 본 발명에서 상기 비불소계 폴리이미드는 전구체로서 폴리아믹산의 고리화를 통해서 형성되며, 이때 전구체로서의 비불소계 폴리아믹산은 하기 화학식 2로 표시된다.

화학식 2



[0039]

[0040] 상기 화학식 2에서 Y^2 은 불소 치환기를 포함하지 않는 4가의 방향족 유기 작용기이고, X^2 은 불소 치환기를 포함하지 않는 2가의 방향족 유기 작용기이고, 상기 n 은 1 내지 1000의 정수이다. 다른 예로서 상기 n 은 10 내지 500의 정수일 수 있다.

[0042] 본 명세서에서 비불소계 이무수물 단량체는, 불소 치환기를 포함하지 않는 이무수물 단량체를 의미한다. 일례로, 상기 비불소계 이무수물 단량체는 파이로멜리틱 디안하이드라이드(PMDA), 3,3,4,4'-바이페닐테트라카르복실 디안하이드라이드(BPDA), 4,4'-옥시디프탈릭 디안하이드라이드(ODPA), 디페닐설폰-3,3',4,4'-테트라카르복실릭 디안하이드라이드(DSDA), 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복실릭 디안하이드라이드(BTDA), 파라페닐렌비스트리메틸레이트 언하이드라이드(TAHQ), 트리멜리틱 에틸렌 글리콜(TMEG), 2,2-비스[(3,4-디카복시페녹시)페닐]프로페인 디안하이드라이드(BPADA)로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 것일 수 있다. 일 실시예에서, 비불소계 이무수물 단량체는 PMDA이다.

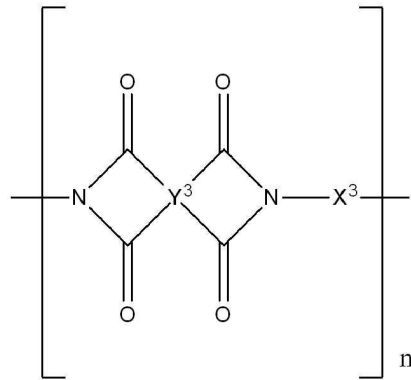
[0043] 본 명세서에서 비불소계 디아민 단량체는, 불소 치환기를 포함하지 않는 디아민 단량체를 의미한다. 일례로, 상기 비불소계 디아민 단량체는 p-페닐 디아민(PDA), 4,4'-디아미노디페닐에테르(4,4'-ODA), 2,2-비스(4-(4-아미노페녹시)-페닐)프로판(BAPP), 4,4'-디아미노벤자일리드(4,4'-DABA), 3,3'-디아미노벤자일리드(3,3'-DABA), p-메틸렌디아닐린(p-MDA), 프로필테트라메틸 디실록산(GAPD), 폴리아로마틱 아민(jeffamine AP-22), 1,3-비스(4-아미

노페녹시)벤젠(TPE-R), 1,4-비스(4-아미노페녹시)벤젠(TPE-Q), 4,4'-디아미노페닐 설펜(DDS), 2,2'-디메틸벤지딘(m-TB-HG), 3,5-디아미노-1,2,4-트리아졸 (트리아졸)로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 것일 수 있다. 일 실시예에서, 비불소계 아민 단량체는 4,4'-ODA이다.

[0045] 본 발명에서 제3폴리이미드층은 제2폴리이미드층 상에 적층되며, 불소계 폴리이미드를 포함한다. 불소계 폴리이미드라고 함은 폴리이미드를 형성하기 위한 이무수물 단량체 및 디아민 단량체로서, 이들 단량체가 불소 치환기를 포함하여 폴리이미드로 중합된 것을 의미한다.

[0046] 본 발명에서 불소계 폴리이미드는 하기 화학식 3으로 표시된다.

화학식 3

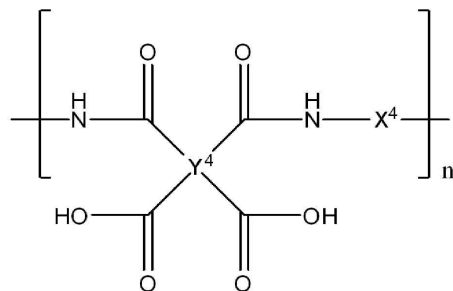


[0047]

[0048] 상기 화학식 3에서 Y^3 은 불소 치환기를 포함한 4개의 방향족 유기 작용기이고, X^3 은 불소 치환기를 포함한 2개의 방향족 유기 작용기이고, 상기 n은 1 내지 1000의 정수이다. 다른 예로서 상기 n은 10 내지 500의 정수일 수 있다.

[0050] 본 발명에서 상기 불소계 폴리이미드는 전구체로서 폴리아믹산의 고리화를 통해서 형성되며, 이때 전구체로서의 불소계 폴리아믹산은 하기 화학식 4로 표시된다.

화학식 4



[0051]

[0052] 상기 화학식 4에서 Y^4 은 불소 치환기를 포함한 4개의 방향족 유기 작용기이고, X^4 은 불소 치환기를 포함한 2개의 방향족 유기 작용기이고, 상기 n은 1 내지 1000의 정수이다. 다른 예로서 상기 n은 10 내지 500의 정수일 수 있다.

[0054] 상기 불소계 폴리이미드 또는 불소계 폴리아믹산은 불소계 이무수물 단량체 및 불소계 디아민 단량체로부터 제조될 수 있다.

- [0055] 본 명세서에서 불소계 이무수물 단량체는, 불소 치환기를 포함한 이무수물 단량체를 의미한다. 일례로, 상기 불소계 이무수물 단량체는 4,4'-(헥사플루오로이소프로필리덴)디프탈산 무수물(6FDA) 및 9,9-비스(트리플루오로메틸)-2,3,4,7-크산틴테트라카복실산 무수물(6FCDA)로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 것일 수 있다. 일 실시예에서 상기 불소계 이무수물 단량체는 6FDA이다.
- [0056] 본 명세서에서 불소계 디아민 단량체는, 불소 치환기를 포함한 디아민 단량체를 의미한다. 일례로, 상기 불소계 디아민 단량체는 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-디아미노바이페닐 (TFDB), 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]헥사플루오로프로판(HFBAPP), 2,2-비스(4-아미노페닐)헥사플루오로프로판(BAHF), 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-디아미노페닐에테르, 4,4'-비스(4-아미노-2-트리플루오로메틸페녹시)비페닐 및 4,4'-비스(4-아미노-2-트리플루오로메틸페녹시)페닐로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 것일 수 있다. 일 실시예에서 상기 불소계 디아민 단량체는 TFDB이다.
- [0057] 본 발명에서, 불소계 폴리이미드는 N,N-다이메틸아세타미드(DMAc), N-메틸피롤리돈(NMP) 등 폴리이미드 중합반응에서 공지된 일반 용매에도 용해성이 좋은 단량체로 제조하는 것이 바람직하다. 이 때 상기 불소계 폴리이미드를 중합한 후 용매에 녹여서 코팅액으로도 사용할 수 있다.
- [0059] 본 발명에서, 제2폴리이미드층은 상기 제1폴리이미드층 상에 적층되며, 상기 제1폴리이미드층과 상기 제3폴리이미드층의 중간층 역할을 한다. 상기 제2폴리이미드층은 비불소계 폴리이미드 및 불소계 폴리이미드의 공중합체를 포함한다.
- [0060] 본 발명에서 “폴리이미드 공중합체”란, 2종 이상의 이무수물 단량체 또는 2종 이상의 디아민 단량체로 중합반응을 진행한 폴리이미드 수지를 의미한다.
- [0061] 본 발명에서 “비불소계 폴리이미드 및 불소계 폴리이미드의 공중합체”란, 이무수물 단량체와 디아민 단량체의 중합에 의해서 형성되는 공중합체로서,
- [0062] 상기 이무수물 단량체는 1종 이상의 비불소계 이무수물 단량체 및 1종 이상의 불소계 이무수물 단량체를 포함하며,
- [0063] 상기 디아민 단량체는 1종 이상의 비불소계 디아민 단량체 및 1종 이상의 불소계 디아민 단량체를 포함할 수 있다.
- [0065] 상기 “비불소계 폴리이미드 및 불소계 폴리이미드의 공중합체”는 일례로 블록형, 교대형, 랜덤형 공중합체 등을 포함할 수 있으나, 바람직하게는 블록형 공중합체이다.
- [0066] 블록형 공중합체라 함은 1개 이상의 비불소계 폴리이미드 블록과 1개 이상의 불소계 폴리이미드 블록이 연결된 공중합체를 의미하며, 상기 “블록”이 2개 이상인 공중합체, 즉 다이블록 공중합체, 트리블록 공중합체, 및 4개 이상의 멀티블록 공중합체 등을 포함한다. 본 발명에서 “블록형 공중합체”의 제조방법으로서 다이블록 공중합체를 예를 들면, 불소계 이무수물 단량체 및 불소계 디아민 단량체로 중합반응을 진행하여 불소계 폴리이미드 블록을 생성한 후, 비불소계 이무수물 단량체 및 비불소계 디아민 단량체로 중합반응을 진행하여 불소계 폴리이미드에 비불소계 폴리이미드를 연결하여 제조하거나,
- [0067] 또는 비불소계 폴리이미드 블록의 형성 후에 불소계 폴리이미드 블록을 연결하여 형성할 수 있다.
- [0068] 일 실시예에서, 상기 “블록형 공중합체”는 멀티블록 공중합체이다. 원활한 반응을 위해, 제1단계에서 투입된 이무수물 및 디아민 단량체 중 어느 하나가 과량으로 투입될 수 있으며, 이 때 제2단계 중합 반응은 제1단계에서 과량으로 투입된 단량체가 아닌 다른 종류의 단량체가 과량으로 투입될 수 있다. 일 실시예에서, 제1단계에서 불소계 이무수물 및 디아민 단량체가 투입되고 불소계 디아민 단량체가 과량인 경우, 제2단계에서는 비불소계 이무수물 및 디아민 단량체가 투입되고 비불소계 이무수물 단량체가 과량이 된다.
- [0069] 상기 멀티블록형 공중합체에서 고분자량의 중합체를 얻기 위해서는 바람직하게는, 총 투입된 이무수물 단량체 및 총 투입된 디아민 단량체의 몰비가 1 대 1 일 수 있다.
- [0071] 랜덤형 공중합체란, 일례로 비불소계 및 불소계 이무수물 단량체, 비불소계 및 불소계 디아민 단량체를 원-스텝

으로 반응시켜 중합반응을 진행하여, 그 단량체의 배열순서가 무작위인 공중합체를 의미한다.

- [0073] 일 실시예에서, 제2폴리이미드층에 사용되는 상기 공중합체는 상기 제1폴리이미드층 및 상기 제3폴리이미드층의 접합력을 높이기 위하여, 전술하였듯 블록형 공중합체일 수 있다.
- [0074] 일 실시예에서, 제2폴리이미드층에 사용되는 상기 공중합체는 상기 제1폴리이미드층 및 상기 제3폴리이미드층의 접합력을 높이기 위하여, 제1폴리이미드층에 사용되는 비불소계 폴리이미드 및 제3폴리이미드층에 사용되는 불소계 폴리이미드의 중합에 의해 생성된다.
- [0076] 제1폴리이미드층의 건조 후 두께는 $50\mu\text{m}$ 이하일 수 있으며, 바람직하게는 $40\mu\text{m}$ 이하, $30\mu\text{m}$ 이하, 더욱 바람직하게는 $20\mu\text{m}$ 이하일 수 있다. 다만 접착을 위해 상기 제1폴리이미드층의 건조 후 두께는 $1\mu\text{m}$ 이상, 바람직하게는 $5\mu\text{m}$ 이상일 수 있다. 일 실시예에서 제1폴리이미드층의 건조 후 두께는 $10\mu\text{m}$ 내지 $20\mu\text{m}$ 이다.
- [0077] 제2폴리이미드층의 건조 후 두께는 $50\mu\text{m}$ 이하일 수 있으며, 바람직하게는 $40\mu\text{m}$ 이하, $30\mu\text{m}$ 이하, 더욱 바람직하게는 $20\mu\text{m}$ 이하일 수 있다. 다만 접착을 위해 상기 제2폴리이미드층의 건조 후 두께는 $1\mu\text{m}$ 이상, 바람직하게는 $5\mu\text{m}$ 이상일 수 있다. 일 실시예에서 제2폴리이미드층의 건조 후 두께는 $6\mu\text{m}$ 내지 $12\mu\text{m}$ 이다.
- [0078] 제3폴리이미드층의 건조 후 두께는 $5\mu\text{m}$ 내지 $200\mu\text{m}$ 일 수 있으며, 바람직하게는 $7.5\mu\text{m}$ 내지 $150\mu\text{m}$, $10\mu\text{m}$ 내지 $100\mu\text{m}$ 일 수 있으며, 더욱 바람직하게는 FCCL의 용도에 따라 $12.5\mu\text{m}$ 내지 $75\mu\text{m}$ 일 수 있다. 일 실시예에서 제3폴리이미드층의 건조 후 두께는 $30\mu\text{m}$ 내지 $50\mu\text{m}$ 이다.
- [0080] 본 발명에서, 제1폴리이미드층의 목적은 금속의 도금 작업성을 우수하게 하기 위함이며, 제3폴리이미드층의 목적은 저유전율 특성을 달성하기 위함이다. 바람직하게는, 고주파수에서의 저유전율 특성을 달성하며 우수한 기계적 물성을 달성하기 위해, 상기 제1폴리이미드층은 상기 제3폴리이미드층보다 얇게 적층된다.
- [0082] 제1폴리이미드층과 제3폴리이미드층의 단순 적층의 경우, 각 층의 화학적 특성이 너무 상이하여 단순 적층 코팅만으로는 접착이 되지 않는다. 본 발명에서, 제2폴리이미드층의 목적은 제1폴리이미드층과의, 또한 제3폴리이미드층과의 두 계면에서 접착력을 잘 발휘할 수 있는 블록 공중합체를 제조하여 접착제층을 만들기 위함이다. 바람직하게는, 우수한 저유전 특성, 내열성, 내화학성, 기계적 물성을 달성하기 위하여 상기 제2폴리이미드층은, 제1폴리이미드층 및 제3폴리이미드층보다 얇게 적층된다.
- [0084] 본 발명에 따른 유전층 소재는 일례로 비불소계 폴리아믹산을 도포하고, 상기 비불소계 폴리아믹산 상에 폴리아믹산 공중합체를 적층하고, 상기 폴리아믹산 공중합체 상에 불소계 폴리아믹산을 적층한 후 열적 이미드화 단계를 거쳐, 제1폴리이미드층인 비불소계 폴리이미드층, 제2폴리이미드층은 폴리이미드 공중합체층, 제3폴리이미드층인 불소계 폴리이미드층을 제조할 수 있다.
- [0085] 또는, 본 명세서에 따른 유전층 소재는 비불소계 폴리아믹산을 도포하고, 상기 비불소계 폴리아믹산 상에 폴리아믹산 공중합체를 적층하고, 상기 폴리아믹산 공중합체 상에 불소계 폴리이미드를 적층한 후 열적 이미드화 단계를 거쳐, 제1폴리이미드층인 비불소계 폴리이미드층, 제2폴리이미드층은 폴리이미드 공중합체층을 제조할 수 있다.
- [0086] 이는 각 폴리아믹산 층을 코팅한 후에 열처리를 통한 이미드화 반응을 진행하면, 각 층간 접착력을 높일 수 있기 때문이다. 또한, 상기 제조방법은 본 발명의 제조방법을 예시한 것일 뿐, 본 발명이 상기 제조방법에 의하여 한정되는 것은 아니다.
- [0088] 본 발명의 다른 측면에서 제공되는 연성금속적층판에 대해서 설명한다.
- [0089] 상기 연성금속적층판은 금속층; 및 상기 금속층 상에 적층된 연성금속적층판용 유전층 소재를 포함한다.

[0090] 여기서, 금속층 및 유전층 소재는 전술한 바에 따른다.

[0092] 이하, 제조예, 실시예 및 실험예를 통해서 설명한다.

[0094] <제조예 1> 폴리아믹산의 중합

[0095] 질소가 주입되고 있는 500mL 이중자켓 반응조에 디아민으로 4,4'-옥시디아닐린(4,4'-ODA) 8.00g과 용매로 디메틸아세트아미드(DMAc) 193.22g을 넣고 4,4'-옥시디아닐린이 완전히 녹을 때까지 25℃에서 충분히 교반시켜 주었다. 이후 4,4'-옥시디아닐린이 용해된 용액에 피로멜리틱디안하이드라이드(PMDA) 8.80g을 첨가하고 25℃에서 6 시간 동안 중합 반응을 진행하여 최종적으로 고형분 함량 8 중량%의 폴리아믹산 용액을 얻었다.

[0097] <제조예 2> 불소계 폴리이미드의 중합

[0098] 질소가 주입되고 있는 500mL 이중자켓 반응조에 디아민 화합물로 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘(TFDB) 15.00g과 용매로 디메틸아세트아미드 164.08g을 투입하고 TFDB가 완전히 녹을 때까지 25℃에서 충분히 교반시켜 주었다. 이후 TFDB가 용해된 용액에 4,4'-(헥사플루오로이소프로필리덴)디프탈산무수물(6FDA) 21.02g을 첨가하고 25℃에서 24시간 동안 중합 반응을 진행하여 폴리아믹산 용액을 얻었다. 상기 불소계 폴리아믹산 용액에 피리딘 9.35g, 아세트산하이드라이드 12.07g을 화학적 이미드화 반응의 촉매와 탈수제로 투입한 뒤 상온에서 30분, 80℃에서 1시간 동안 교반하였다. 이후 중합액을 메탄올 2L에 천천히 적하하여 중합물을 침전시키고, 이를 회수한 후 과량의 메탄올에 3회 반복하여 세척하였다. 회수된 고형분은 80℃의 진공 오븐에서 밤새 건조하여 최종 불소계 폴리이미드 27.76g을 얻었다.

[0100] <제조예 3> 폴리아믹산 멀티블록 공중합체의 중합

[0101] 질소가 주입되고 있는 500mL 이중자켓 반응조에 디아민 화합물인 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘(TFDB) 10.00g과 용매로 디메틸아세트아미드 189.81g을 넣고 완전히 녹을 때까지 25℃에서 충분히 교반시켜 주었다. 이후 TFDB가 용해된 용액에 TFDB보다 더 적은 몰수의 4,4'-(헥사플루오로이소프로필리덴)디프탈산무수물(6FDA) 9.71g을 첨가하고 4 시간 동안 중합 반응을 진행하여 양 말단이 아민기인 제1 폴리아믹산 블록을 중합하였다. 상기 제1 폴리아믹산 블록 용액에 디아민 화합물 4,4'-옥시디아닐린 4.38g과 이보다 많은 몰수의 피로멜리틱디안하이드라이드(PMDA) 6.81g을 첨가하고 25℃에서 4시간 동안 중합 반응을 진행하여 고형분 14 중량%의 폴리아믹산 멀티블록 공중합체 용액을 얻었다. 최종으로 투입된 모든 디아민과 디안하이드라이드의 투입비는 1:1로 같은 몰비이다.

[0103] <실시예 1>

[0104] 유리 기판 위에 제조예 1에서 중합한 폴리아믹산 용액을 바코터를 이용해 300 μm 두께로 코팅을 한 후 90℃ 컨벡션 오븐에서 1시간 동안 용매를 건조시켜 첫번째 필름층을 제조하였다. 건조된 첫번째 필름 위에 제조예 3에서 중합한 폴리아믹산 멀티블록 공중합체 용액을 바코터를 이용해 70 μm 두께로 코팅을 한 후에 90℃ 컨벡션 오븐에서 1시간 동안 용매를 건조시켜 두번째 필름층을 올렸다. 이후 제조예 2에서 중합한 불소계 폴리이미드를 디메틸아세트아미드에 고형분 14 중량%로 용해시켜 이를 두번째 필름층 위에 바코터를 이용해 650 μm 두께로 코팅을 한 후에 90℃ 컨벡션 오븐에서 1시간 동안 용매를 건조시켰다. 최종적으로 완성된 3층의 적층 필름은 200℃에서 1시간, 250℃에서 1시간 동안 열적 이미드화를 진행하여 3층이 적층된 저유전손실 폴리이미드 적층 필름을 얻었다.

[0106] <실시예 2>

[0107] 상기 실시예 1에서 각 중합용액의 코팅 두께가 다른 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 적층 폴리이미드 필름을 제조하였다. 폴리아믹산 용액은 350 μm, 폴리아믹산 멀티블록 공중합체 용액은 80 μm, 불소계

폴리이미드 용액은 700 μm 두께로 바코터를 이용해 순차적으로 코팅을 실시하였다.

[0109] <실시예 3>

[0110] 상기 실시예 1에서 각 중합용액의 코팅 두께가 다른 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 적층 폴리이미드 필름을 제조하였다. 폴리아믹산 용액은 350 μm , 폴리아믹산 멀티블록 공중합체 용액은 100 μm , 불소계 폴리이미드 용액은 700 μm 두께로 바코터를 이용해 순차적으로 코팅을 실시하였다.

[0112] <비교예>

[0113] 상기 실시예 1에서 폴리아믹산 멀티블록 공중합체 층을 도포한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 적층 폴리이미드 필름을 제조하였다.

[0114] 폴리아믹산 용액은 150 μm , 불소계 폴리이미드 용액은 600 μm 두께로 바코터를 이용해 순차적으로 코팅을 실시하였다.

[0116] <실험예 1> 유전율 및 유전정접 측정

[0117] 임피던스 분석기(Agilent E4991A)를 이용하여 1 MHz에서 1 GHz의 주파수 범위에서 각 필름의 유전율 및 유전정접 값을 측정하였다.

[0119] <실험예 2> 필름 두께 측정

[0120] 제조된 필름의 두께는 마이크로미터(micrometer) 장비를 이용하여 측정하였다.

[0122] <실험예 3> 필름 연신 실험

[0123] 제조된 다층 폴리이미드 필름을 1 cm x 6 cm 로 자른 뒤, 만능재료시험기 (Universal test machine, UTM)로 인장 시험을 진행하였다. 측정 길이는 2 cm가 되도록 했다.

[0125] <실험예 4> 필름 단면 분석

[0126] 인장 시험 후 시료의 파단면을 주사전자현미경 (scanning electron microscope, SEM)으로 확인하였다.

표 1

	코팅 필름의 두께(μm)	건조 후 필름 두께(μm)	연신율(%)	유전율(Dk)(1 GHz)	유전정접(Df)(1 GHz)
실시예 1	300/70/650	11.0/7.0/40.9	1.7	2.65	0.0024
실시예 2	350/80/700	16.4/8.0/47.9	2.2	2.66	0.0031
실시예 3	350/100/700	18.2/11.7/45.1	2.3	2.66	0.0027
비교예	150/600	5.2/33.6	-	2.62	0.0015

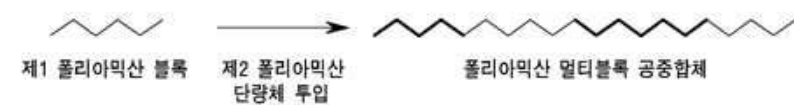
[0130] 상기 표 1에서, 비교예의 경우 제2폴리이미드층이 없으며, 연신되지 않은 필름이다.

[0132] 표 1 실시예의 코팅 필름의 두께(μm)에서 각 데이터는 순서대로 폴리아믹산/폴리아믹산 멀티블록 공중합체/불소계 폴리이미드 필름의 두께를 나타내며, 각각 제1폴리이미드층/제2폴리이미드층/제3폴리이미드층에 대응된다.

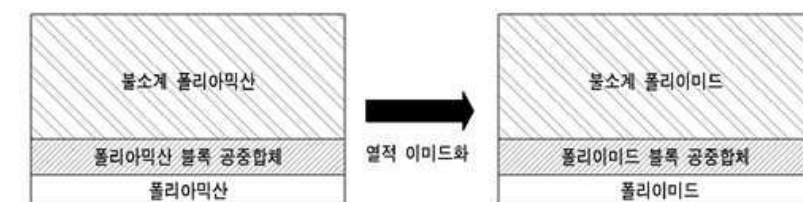
- [0133] 표 1 실시예의 건조 후 필름의 두께(μm)에서 각 데이터는 순서대로 상기 코팅 필름의 두께(μm) 데이터의 순서와 동일하다.
- [0134] 표 1 비교예의 코팅 필름의 두께(μm)에서 각 데이터는 순서대로 폴리아믹산/불소계 폴리이미드 필름의 두께를 나타내며, 각각 제1폴리이미드층/제3폴리이미드층에 대응된다.
- [0135] 표 1 비교예의 건조 후 필름의 두께(μm)에서 각 데이터는 순서대로 상기 코팅 필름의 두께(μm) 데이터의 순서와 동일하다.
- [0137] 표 1에는 실시예의 구체적인 적층 필름 구성과 각 층의 두께, 유전율, 유전정접 값을 나타내었다. 표 1의 저유전손실 다층 폴리이미드 필름은 1 GHz의 주파수에서, 유전율(Dk)이 2.66 이하이고, 유전정접(Df)이 0.0024 이하인 것일 수 있다.
- [0138] 도 2와 3을 통해, 구리와 접착력이 좋은 폴리아믹산 층을 얇게 만들고, 기재층으로 유전상수가 낮은 불소계 폴리아믹산 층을 두껍게 적층하고, 이 두 층을 붙이기 위하여 이들 사이에 폴리아믹산 멀티블록 공중합체를 넣어준 3층 구조를 확인할 수 있다. 이후 고온에서 이미드화를 진행하여 저유전손실 다층 폴리이미드 필름을 완성하였다.
- [0139] 도 3은 기재층으로 유전상수가 낮은 불소계 폴리이미드를 이용하는 방법을 간략히 도식화한 것이다. 불소계 폴리이미드는 N,N-다이메틸아세트아미드(DMAc)와 N-메틸피롤리돈(NMP)와 같은 일반 용매에도 용해성이 좋아, 이를 용매에 녹여서 코팅할 수 있다.
- [0140] 도 4, 5, 6은 저유전손실 다층 폴리이미드 필름을 연신하여 절단된 단면의 주사전자현미경(SEM) 사진으로 3층 구조의 유전층이 연신의 절단면임에도 불구하고 서로 잘 붙어 있음을 확인할 수 있다.
- [0141] 도 7은 비교예, 즉 제2폴리이미드층을 제외한 제1폴리이미드층 및 제3폴리이미드층을 접합시킨 2층 폴리이미드 필름을 연신하여 절단된 단면의 주사전자현미경(SEM) 사진으로, 도 4 내지 6과 달리 양 층이 붙지 않고 떨어져 있음을 확인할 수 있다.
- [0142] 본 발명에 따른 유연 동박 적층 기판용 유전층 소재는, 고주파수에서 유전특성이 우수한 장점을 갖는다. 특히, 고주파수 영역에서 저유전율 특성을 가지면서도, 내열성, 내화학적, 기계적 물성이 우수한 특징이 있다.

도면

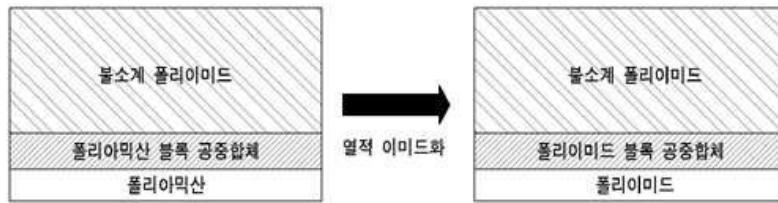
도면1



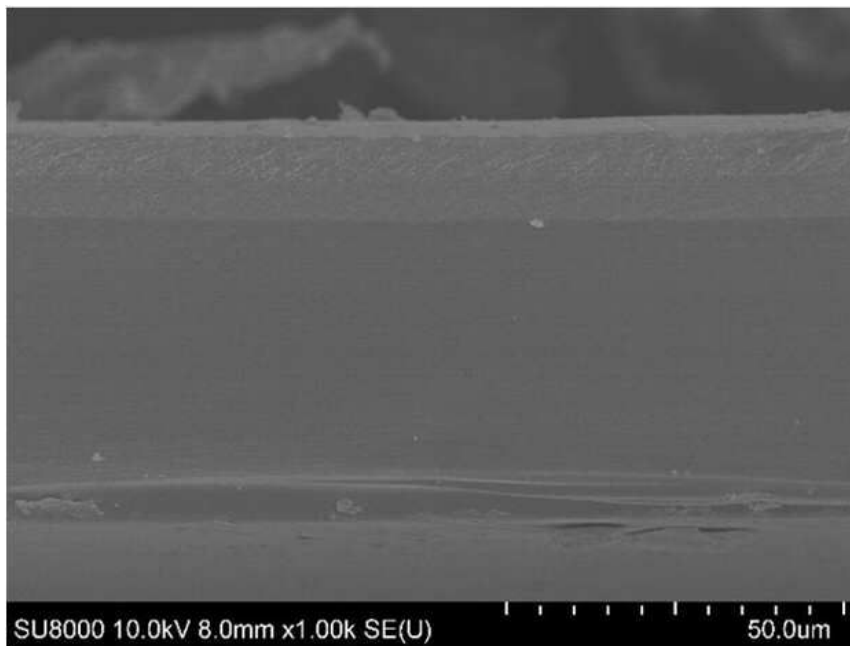
도면2



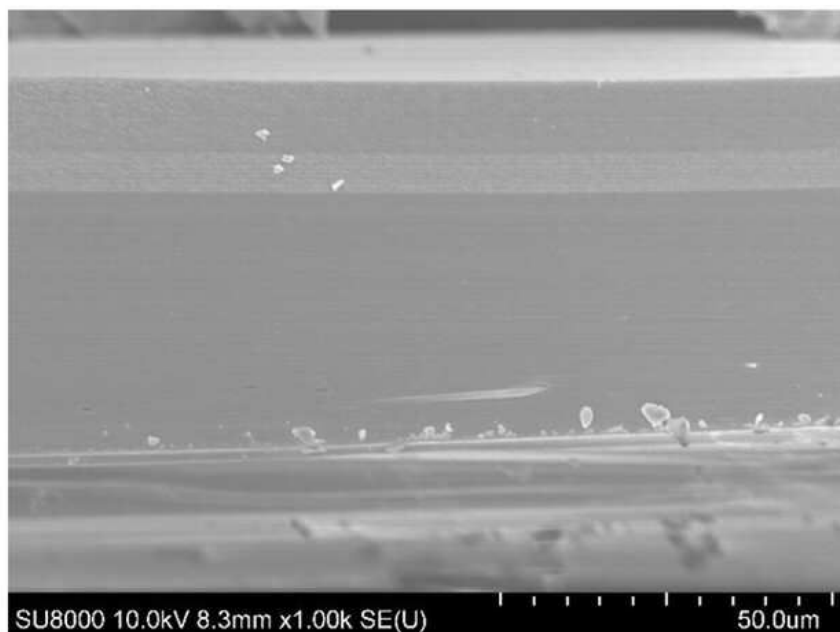
도면3



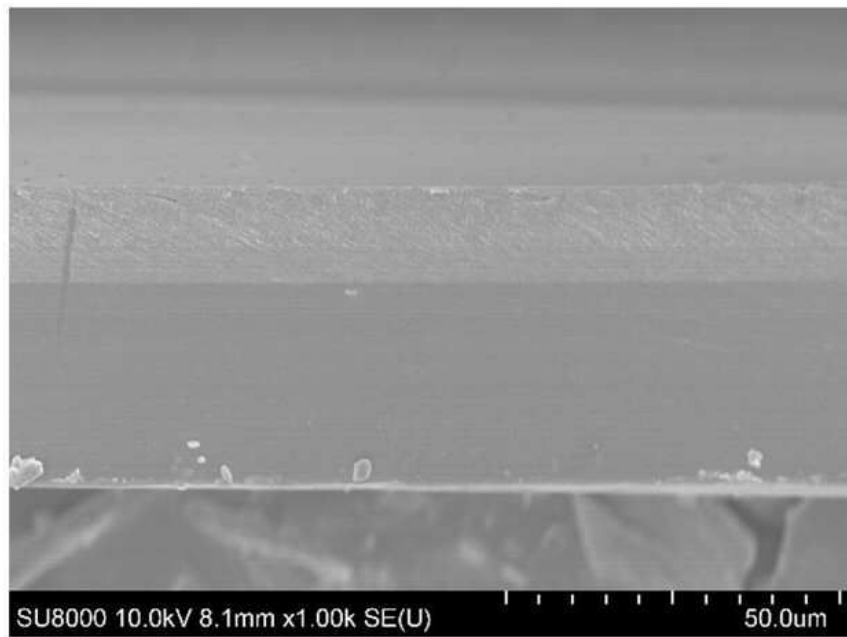
도면4



도면5



도면6



도면7

