(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년03월24일
(11) 등록번호 10-2786104
(24) 등록일자 2025년03월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B32B 27/28 (2006.01) *B32B 15/08* (2006.01)
B32B 37/10 (2006.01) *B32B 7/023* (2019.01)
C08G 73/10 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B32B 27/281 (2013.01)
B32B 15/08 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-7039254
(22) 출원일자(국제) 2020년06월24일
심사청구일자 2021년11월30일
(85) 번역문제출일자 2021년11월30일
(65) 공개번호 10-2022-0002628
(43) 공개일자 2022년01월06일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2020/024769
(87) 국제공개번호 WO 2020/262450
국제공개일자 2020년12월30일
(30) 우선권주장
JP-P-2019-119364 2019년06월27일 일본(JP)
JP-P-2019-236514 2019년12월26일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP2010155360 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
닛테츠 케미컬 앤드 머티리얼 가부시키가이샤
일본 도쿄도 쥬오쿠 니혼바시 1쵸메 13방 1고
(72) 발명자
왕 홍유안
일본국 도쿄도 쥬오쿠 니혼바시 1쵸메 13방 1고 닛테츠 케미컬 앤드 머티리얼 가부시키가이샤 내
야마다 히로아키
일본국 도쿄도 쥬오쿠 니혼바시 1쵸메 13방 1고 닛테츠 케미컬 앤드 머티리얼 가부시키가이샤 내
(74) 대리인
박종화

전체 청구항 수 : 총 13 항 심사관 : 이지혜

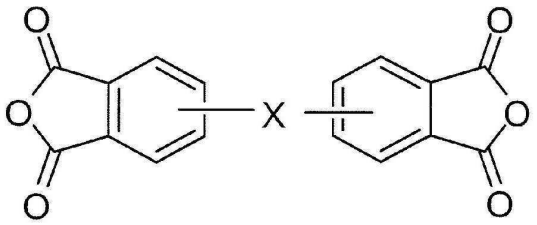
(54) 발명의 명칭 **수지필름, 금속박적층체 및 그 제조방법**

(57) 요 약

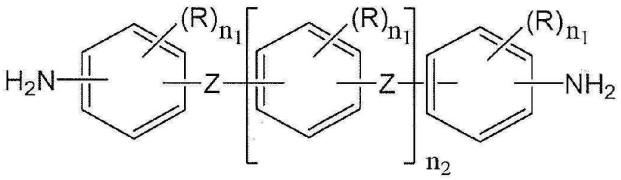
본 발명은, 우수한 내열성, 열팽창계수로 대표되는 치수안정성, 유연성, 접착성과 아울러 고투명성을 함께 가지는 배선기판용의 수지필름 및 금속박적층체를 제공한다.

본 발명은, 복수의 폴리이미드층을 구비하는 수지필름으로서, 하기의 조건a 및 b; a) 두께가 5㎛ 이상 200㎛ 이하의 범위 내일 것; b) 전광선투과율이 80% 이상일 것;을 충족시키고, 폴리이미드는, 전체 산무수물 잔기에 대하여 하기의 일반식(1)로 나타내는 방향족 테트라카르복시산무수물로부터 유도되는 산무수물 잔기를 50mol% 이상 함유하고, 전체 디아민 잔기에 대하여 하기의 일반식(2)로 나타내는 방향족 디아민 화합물로부터 유도되는 디아민 잔기를 50mol% 이상 함유하는 것을 특징으로 하는 수지필름, 및 그 수지필름(절연수지층)의 적어도 일방의 면에 적층되는 금속층을 구비하는 금속박적층체에 관한 것이다.

(뒷면에 계속)



· · · (1)



· · · (2)

(52) CPC특허분류
B32B 37/10 (2013.01)
B32B 7/023 (2019.01)
C08G 73/1039 (2013.01)
C08G 73/1067 (2013.01)
C08G 73/1071 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

복수의 폴리이미드층을 구비하는 수지필름으로서,

하기의 조건a, b, d;

a) 두께가 5㎛ 이상 200㎛ 이하의 범위 내일 것;

b) 전광선투과율이 80% 이상일 것;

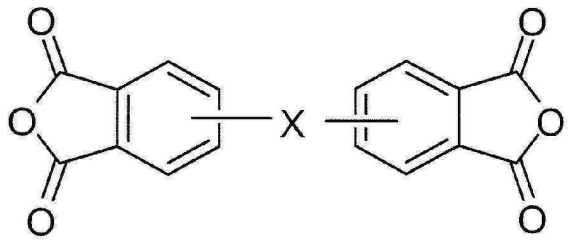
d) HAZE가 5% 이하일 것;

을 충족시키고,

상기 폴리이미드층의 적어도 1층이 폴리이미드층(P1)을 함유하고,

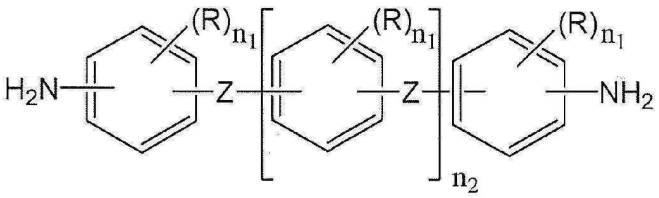
상기 폴리이미드층(P1)을 구성하고 있는 폴리이미드는, 산무수물 성분으로부터 유도되는 산무수물 잔기와, 디아민 성분으로부터 유도되는 디아민 잔기를 함유하고 있고,

상기 폴리이미드는, 전체 산무수물 잔기에 대하여, 하기의 일반식(1)로 나타내는 방향족 테트라카르복시산무수물로부터 유도되는 산무수물 잔기를 50mol% 이상 함유하고, 전체 디아민 잔기에 대하여, 하기의 일반식(2)로 나타내는 방향족 디아민 화합물로부터 유도되는 디아민 잔기를 50mol% 이상 함유하는 것을 특징으로 하는 수지필름.



· · · (1)

[식(1) 중에서, X는 단결합(單結合), -O- 또는 $-C(CF_3)_2-$ 중에서 선택되는 2가의 기를 나타낸다]



· · · (2)

[식(2) 중에서, R은 독립적으로, 할로겐 원자, 또는 탄소수 1~6의 할로겐 원자로 치환되어도 좋은 알킬기 혹은 알콕시기, 또는 탄소수 1~6의 1가의 탄화수소기 혹은 알콕시기로 치환되어도 좋은 페닐기 혹은 페녹시기를 나타내고, Z는 독립적으로, -O-, -S-, $-CH_2-$, $-CH(CH_3)-$, $-C(CH_3)_2-$, -CO-, -COO-, $-SO_2-$, -NH- 또는 -NHCO- 중에서 선택되는 2가의 기를 나타내고, n_1은 0~3의 정수(整數), n_2는 0~4의 정수를 나타낸다. 다만 식(1)의 X가 단결합인 경우에, 식(2)의 Z는 독립적으로, -O-, -S-, $-CH_2-$, $-CH(CH_3)-$ 또는 -NH- 중에서 선택되는 2가의 기를 나타낸다]

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 폴리이미드층(P1)이 최외층(最外層)에 위치하는 것을 특징으로 하는 수지필름.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 조건a, b, d에 더하여, 하기의 조건c;

c) 열팽창계수(CTE)가 10ppm/K 이상 30ppm/K 이하의 범위 내일 것;

을 더 충족시키는 것을 특징으로 하는 수지필름.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 폴리이미드층(P1)이 전체의 두께에 대하여 1% 이상 50% 미만의 범위 내인 것을 특징으로 하는 수지필름.

청구항 5

삭제

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 조건a, b, d에 더하여, 하기의 조건e;

e) 두께가 10㎛인 때에, YI가 10 이하일 것;

을 더 충족시키는 것을 특징으로 하는 수지필름.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 조건a, b, d에 더하여, 하기의 조건f;

f) 두께가 50㎛인 때에, YI가 30 이하일 것;

을 더 충족시키는 것을 특징으로 하는 수지필름.

청구항 8

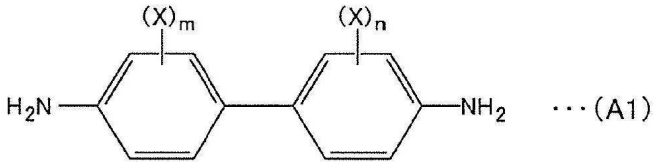
제1항에 있어서,

상기 폴리이미드층의 주된 층을 구성하는 폴리이미드가, 불소원자를 포함하는 방향족 디아민 화합물로부터 유도되는 디아민 잔기 및/또는 불소원자를 포함하는 방향족 테트라카르복시산무수물로부터 유도되는 산무수물 잔기를 포함하는 것을 특징으로 하는 수지필름.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 폴리이미드층의 주된 층을 구성하고 있는 폴리이미드는, 전체 디아민 잔기에 대하여, 하기의 일반식(A1)로 나타내는 디아민 화합물로부터 유도되는 디아민 잔기를 50mol% 이상 함유하는 것을 특징으로 하는 수지필름.



[일반식(A1) 중에서, 치환기X는 독립적으로, 불소원자로 치환되어 있는 탄소수 1~3의 알킬기를 나타내고, m 및 n은 독립적으로, 1~4의 정수를 나타낸다]

청구항 10

복수 층의 폴리이미드층을 구비하는 절연수지층과, 상기 절연수지층의 적어도 일방(一方)의 면에 적층되는 금속층을 구비하는 금속박적층체로서,

상기 절연수지층이 제1항의 수지필름으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 금속박적층체.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 절연수지층의 상기 금속층에 접하는 폴리이미드층이 상기 폴리이미드층(P1)인 것을 특징으로 하는 금속박적층체.

청구항 12

제10항에 있어서,

상기 금속층의 두께가 1㎛ 이상 20㎛ 이하의 범위 내인 것을 특징으로 하는 금속박적층체.

청구항 13

제10항에 있어서,

상기 금속층의 상기 절연수지층에 접하는 표면의 10점 평균조도(Rzjis)가 0.01㎛ 이상 0.5㎛ 이하의 범위 내인 것을 특징으로 하는 금속박적층체.

청구항 14

제10항에 있어서,

상기 절연수지층과 상기 금속층의 180° 필강도(peel strength)가 0.5kN/m 이상인 것을 특징으로 하는 금속박적층체.

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 내열성, 접착성, 유연성이 우수하며, 고투명성인 수지필름(절연수지층) 및 이를 적층하여 이루어지는 금속박적층체에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 폴리이미드는, 테트라카르복시산무수물과 디아민을 원료로 하여, 이들의 축합반응에 의하여 합성되는 폴리아미드산을 폐환반응시켜 얻어지는 내열성의 수지로서, 분자사슬의 강직성(剛直性), 공명안정화, 강한 화학결합에 의하여 열분해에 대한 우수한 저항을 가지고, 산화 또는 가수분해와 같은 화학변화에 대하여 높은 내구성을 가지며, 유연성, 기계적 특성 및 전기적 특성이 우수하다. 일반적으로 전자기기에 사용되는 플렉시블 인쇄기판(Flexible Printed Circuit Board; FPC)의 절연수지층에는, 폴리이미드가 널리 사용되고 있다.

[0003] 일반적으로 FPC에 사용되는 것으로서 시판되고 있는 동박적층판에 있어서의 절연수지층은, 전방향족 폴리이미드 수지로 이루어지고, 분자 내 및 분자 사이에서의 전하이동착물의 형성에 의하여 황갈색을 나타내기 때문에, 이를 무색·투명성이 요구되는 투명 FPC 용도에 적용하는 것은 곤란하다.

[0004] 폴리이미드를 무색·투명성화하기 위하여, 디아민 성분으로서 지환족 디아민이나 지환족 산무수물을 사용함으로써 분자 내 및 분자 사이에서의 전하이동착물의 형성을 억제하는 것이 제안되어 있다. 예를 들면 특허문헌1에는, 지환족 디아민과 방향족 산이무수물로 형성되는 무색·투명성의 반지환족 폴리이미드가 제안되어 있고, 또한 특허문헌2에는, 지환족 디아민과 지환족 산무수물로 이루어지는 무색·투명의 전지환족 폴리이미드가 제안되어 있다. 그러나 얻어지는 폴리이미드의 글라스 전이온도는 모두 약 280℃ 이하로서, 내열성이 불충분하기 때문에, FPC의 절연층으로서 주요구성부분에 적용하는 것은 곤란하다. 또한 무색·투명의 폴리이미드는 전하이동착물의 형성을 억제하기 때문에, FPC에 요구되는 저열팽창성을 만족시키기 어렵다는 문제도 있다.

[0005] 특허문헌3이나 특허문헌4에는, 불소화 폴리이미드를 절연수지층으로 하는 금속과 폴리이미드의 적층체가 개시되어 있지만, 여기에 나타내는 적층체는, 절연층의 투명성에 주목한 것으로서 투명성이 우수한 반면에, 절연층의 열팽창계수와 다른 특성과의 제어가 불충분하고, 평활한 금속층과의 접착력이 낮아, FPC 용도에 적당한 배선기판용 적층체로서의 특성을 충분히 만족시키는 것은 아니었다.

[0006] 특허문헌5에서는, 투명성을 가지고, 평활한 금속층과의 접착력의 향상을 목적으로 하고 있지만, 금속층과 접착하는 폴리이미드는 여전히 착색이 있어, 폴리이미드층 전체의 투명도가 떨어져 버리기 때문에, 투명 FPC 용도에 적당한 금속박적층체로서의 특성을 충분히 만족시키는 것은 아니었다.

[0007] FPC에 사용되는 금속박적층체는, 얇은 금속박과 폴리이미드층을 포함하는 절연수지층으로 구성되고, 금속박과 절연수지층의 열팽창계수(CTE)의 차가 크게 나면 기판에 휨이나 컬(curl)이 발생하여, 전자부품을 실장할 때에 치수가 변화하여 정확한 실장을 할 수 없게 된다는 문제가 생긴다. 한편 투명성이 우수한 절연수지층을 구비하는 금속박적층체는, 배선기판에 반도체 소자를 실장할 때에 절연수지층 측에서의 시인성(視認性)이 우수하기 때문에, 배선기판에 광경화성 수지를 사이에 두고 반도체 소자를 접합하는 경우에 있어서 절연수지층 측에서의 광조사에 유리하여, 투명 FPC 용도로의 사용을 기대할 수 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 특허문헌1 : 일본국 공개특허 특개평7-10993호 공보

(특허문헌 0002) 특허문헌2 : 일본국 공개특허 특개2008-163210호 공보

(특허문헌 0003) 특허문헌3 : 일본국 공개특허 특개평4-47933호 공보

(특허문헌 0004) 특허문헌4 : 일본국 공개특허 특개2000-198842호 공보

(특허문헌 0005) 특허문헌5 : 일본국 공개특허 특개2010-155360호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명의 목적은, 우수한 내열성, 열팽창계수로 대표되는 치수안정성, 유연성, 접착성과 아울러 고투명성을 함께 가지는 배선기판용의 수지필름 및 금속박적층체를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명자 등은, 상기 과제를 해결하기 위하여 검토를 거듭한 결과, 배선기판용 적층체 또는 FPC의 절연수지층에 특정의 폴리이미드를 사용함과 아울러 적절한 층구성으로 하고, 또한 폴리이미드층의 두께와 특정의 물성을 제어함으로써, 상기 과제를 해결할 수 있다는 것을 발견하여, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0011] 즉 본 발명은, 복수의 폴리이미드층을 구비하는 수지필름으로서,

[0012] 하기의 조건a 및 b;

[0013] a) 두께가 5㎛ 이상 200㎛ 이하의 범위 내일 것;

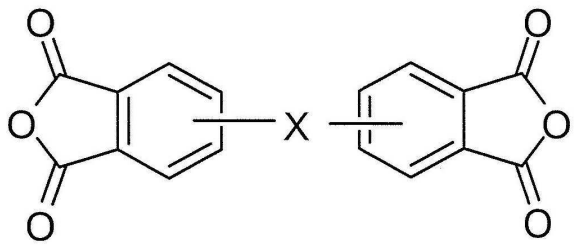
[0014] b) 전광선투과율이 80% 이상일 것;

[0015] 을 충족시키고,

[0016] 상기 폴리이미드층의 적어도 1층이 폴리이미드층(P1)을 함유하고,

[0017] 상기 폴리이미드층(P1)을 구성하고 있는 폴리이미드는, 산무수물 성분으로부터 유도되는 산무수물 잔기와, 디아민 성분으로부터 유도되는 디아민 잔기를 함유하고 있고,

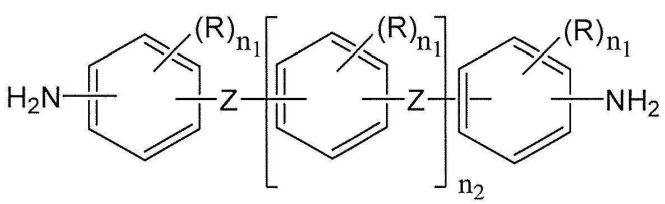
[0018] 상기 폴리이미드는, 전체 산무수물 잔기에 대하여, 하기의 일반식(1)로 나타내는 방향족 테트라카르복시산무수물로부터 유도되는 산무수물 잔기를 50mol% 이상 함유하고, 전체 디아민 잔기에 대하여, 하기의 일반식(2)로 나타내는 방향족 디아민 화합물로부터 유도되는 디아민 잔기를 50mol% 이상 함유하는 것을 특징으로 하는 수지필름.



... (1)

[0019]

[0020] [식(1) 중에서, X는 단결합, -O- 또는 $-C(CF_3)_2-$ 중에서 선택되는 2가의 기를 나타낸다]



... (2)

[0021]

[0022] [식(2) 중에서, R은 독립적으로, 할로겐 원자, 또는 탄소수 1~6의 할로겐 원자로 치환되어도 좋은 알킬기 혹은

알콕시기, 또는 탄소수 1~6의 1가의 탄화수소기 혹은 알콕시기로 치환되어도 좋은 페닐기 혹은 페녹시기를 나타내고, Z는 독립적으로, -O-, -S-, $-CH_2-$, $-CH(CH_3)-$, $-C(CH_3)_2-$, -CO-, -COO-, $-SO_2-$, -NH- 또는 -NHCO- 중에서 선택되는 2가의 기를 나타내고, n_1은 0~3의 정수, n_2는 0~4의 정수를 나타낸다]

[0023] 본 발명의 수지필름은, 상기 폴리이미드층(P1)이 최외층에 위치하는 것이 바람직하다.

[0024] 또한 본 발명의 수지필름은, 상기 조건a 및 b에 더하여, 조건c) 열팽창계수(CTE)가 10ppm/K 이상 30ppm/K 이하의 범위 내일 것을 더 충족시키는 것이 바람직하다.

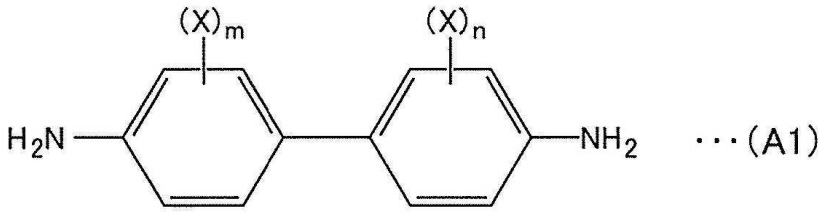
[0025] 또한 본 발명의 수지필름은, 상기 폴리이미드층(P1)이 전체의 두께에 대하여 1% 이상 50% 미만의 범위 내인 것이 바람직하다.

[0026] 또한 본 발명의 수지필름은, 상기 조건a 및 b에 더하여, 조건d) HAZE가 5% 이하일 것을 더 충족시키는 것이 바람직하다.

[0027] 또한 본 발명의 수지필름은, 상기 조건a 및 b에 더하여, 조건e) 두께가 10㎛일 때에, YI가 10 이하일 것을 더 충족시키는 것이 바람직하다.

[0028] 또한 본 발명의 수지필름은, 상기 조건a 및 b에 더하여, 조건f) 두께가 50㎛일 때에, YI가 30 이하일 것을 더 충족시키는 것이 바람직하다.

[0029] 또한 본 발명의 수지필름은, 상기 폴리이미드층의 주된 층을 구성하는 폴리이미드가, 불소원자를 포함하는 방향족 디아민 화합물로부터 유도되는 디아민 잔기 및/또는 불소원자를 포함하는 방향족 테트라카르복시산무수물로부터 유도되는 산무수물 잔기를 포함하는 것이 바람직하다. 상기 폴리이미드층의 주된 층을 구성하고 있는 폴리이미드는, 전체 디아민 잔기에 대하여, 하기의 일반식(A1)로 나타내는 디아민 화합물로부터 유도되는 디아민 잔기를 50mol% 이상 함유하는 것이 바람직하다.



···(A1)

[0030]

[0031] [일반식(A1) 중에서, 치환기X는 독립적으로, 불소원자로 치환되어 있는 탄소수 1~3의 알킬기를 나타내고, m 및 n은 독립적으로, 1~4의 정수를 나타낸다]

[0032] 본 발명은, 복수 층의 폴리이미드층을 구비하는 절연수지층과, 상기 절연수지층의 적어도 일방의 면에 적층되는 금속층을 구비하는 금속박적층체로서,

[0033] 상기 절연수지층이 상기 수지필름으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 금속박적층체이다.

[0034] 본 발명의 금속박적층체는, 상기 절연수지층의 상기 금속층에 접하는 폴리이미드층이 상기 폴리이미드층(P1)인 것이 바람직하다.

[0035] 또한 본 발명의 금속박적층체는, 상기 금속층의 두께가 1㎛ 이상 20㎛ 이하의 범위 내인 것이 바람직하다.

[0036] 또한 본 발명의 금속박적층체는, 상기 금속층의 상기 절연수지층에 접하는 표면의 10점 평균조도(Rzjis)가 0.01㎛ 이상 0.5㎛ 이하의 범위 내인 것이 바람직하다.

[0037] 또한 본 발명의 금속박적층체는, 상기 절연수지층과 상기 금속층의 180° 필강도가 0.5kN/m 이상인 것이 바람직하다.

[0038] 본 발명의 금속박적층체는,

[0039] 절연수지층과, 상기 절연수지층의 적어도 일방의 면에 적층되는 금속층을 구비하는 금속박적층체로서,

[0040] 상기 절연수지층이, 단층 또는 복수 층의 폴리이미드층으로 이루어지고, 하기의 조건a~g;

[0041] a) 두께가 5㎛ 이상 20㎛ 이하의 범위 내일 것;

[0042] b) 열팽창계수(CTE)가 10ppm/K 이상 30ppm/K 이하의 범위 내일 것;

[0043] c) 전광선투과율이 80% 이상일 것;

[0044] d) YI가 10 이하일 것;

[0045] e) HAZE가 3% 이하일 것;

[0046] f) 글라스 전이온도(Tg)가 280℃ 이상일 것;

[0047] g) 인장강도가 100MPa 이상일 것;

[0048] 을 충족시키는 것을 특징으로 한다.

[0049] 본 발명의 금속박적층체의 제조방법은, 복수 층의 폴리이미드층을 구비하는 절연수지층과, 상기 절연수지층의 적어도 일방의 면에 적층되는 금속층을 구비하는 금속박적층체의 제조방법으로서,

[0050] 상기 절연수지층이 청구항1에 기재되어 있는 수지필름으로 이루어지고,

[0051] 상기 수지필름에 있어서의 상기 폴리이미드층(P1)의 면과 상기 금속층을 포개서 열압착하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0052] 본 발명의 수지필름 및 금속박적층체는, 우수한 내열성, 치수안정성, 접착성, 유연성 및 고투명성을 가지기 때문에, 특히 FPC 등의 전자부품을 제조하기 위한 절연재료로서, 그 중에서도 반도체 소자의 실장에 따른 무색·투명성이 요구되는 투명 FPC에 적합하게 사용된다. 또한 본 발명의 수지필름 및 금속박적층체는, 액정표시장치, 유기EL 표시장치, 터치패널, 컬러필터, 전자 페이퍼 등의 표시장치 및 이들의 구성부품에도 적용할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0053] 이하에, 본 발명의 수지필름에 대하여 설명한다.

[0054] 본 발명의 수지필름은, 투명성의 관점에서, 두께가 5㎛ 이상 200㎛ 이하의 범위 내에 있고, 가시영역의 전광선투과율이 80% 이상인 것을 충족시킬 필요가 있다.

[0055] 또한 복수의 폴리이미드층을 구비함으로써, 투명성 뿐만 아니라 내열성, 접착성, 유연성 등의 각 물성이 우수한 수지필름을 제공할 수 있다. 복수의 폴리이미드층은, 폴리이미드층(P1)과 다른 폴리이미드층의 2층구조이어도 좋고, 바람직하게는 3층이며, 폴리이미드층(P1)을 외층에 배치하면 좋다. 더 바람직하게는, 3층 중에서 내층을 제외한 2개의 외층을 모두 폴리이미드층(P1)으로 하면 좋다. 예를 들면 복수의 폴리이미드층을 캐스트법에 의하여 형성하는 경우에는, 캐스트면 측에서부터 폴리이미드층(P1), 및 폴리이미드층(P1) 이외의 폴리이미드층이 순서대로 적층된 2층구조로 하여도 좋고, 캐스트면 측에서부터 폴리이미드층(P1), 폴리이미드층(P1) 이외의 폴리이미드층, 및 폴리이미드층(P1)이 순서대로 적층된 3층구조로 하여도 좋다. 여기에서 말하는 「캐스트면」은, 폴리이미드층을 형성할 때에 있어서의 지지체(支持體) 측의 면을 나타낸다. 지지체는, 금속박적층체의 금속층이어도 좋고, 겔필름 등을 형성할 때의 지지체이어도 좋다. 또한 복수의 폴리이미드층에 있어서 캐스트면과 반대측의 면은 「래미네이트면」으로 기재하지만, 별도의 기재가 없는 경우에는 래미네이트면에 금속층이 적층되어 있어도 좋고, 적층되어 있지 않아도 좋다.

[0056] 본 발명의 수지필름에 있어서, 폴리이미드층(P1)을 구성하는 폴리이미드는 열가소성 폴리이미드로 하는 것이 바람직하고, 수지필름으로서의 접착성을 향상시켜, 예를 들면 금속층이나 다른 수지층 등의 기재(基材)와의 접착층으로서 적용하는 것이 바람직하다. 따라서 폴리이미드층(P1)을 표층부에 구비하는 수지필름이 가장 바람직한 실시형태가 된다.

[0057] 본 발명의 수지필름의 바람직한 실시형태는, 열가소성의 폴리이미드층(P1)과, 비열가소성 폴리이미드로 구성되는 비열가소성 폴리이미드층을 구비하고, 이 비열가소성 폴리이미드층의 적어도 일방(一方)에 열가소성 폴리이미드층이 되는 폴리이미드층(P1)을 구비하는 것이 좋다. 즉 폴리이미드층(P1)은, 비열가

소성 폴리이미드층의 편면 또는 양면에 형성되면 좋다.

[0058] 또한 비열가소성 폴리이미드층은 저열팽창성 폴리이미드층을 구성하고, 열가소성 폴리이미드층은 고열팽창성 폴리이미드층을 구성한다. 여기에서 저열팽창성 폴리이미드층은, 열팽창계수(CTE)가 바람직하게는 1ppm/K 이상 25ppm/K 이하의 범위 내, 더 바람직하게는 3ppm/K 이상 25ppm/K 이하의 범위 내의 폴리이미드층을 말한다. 또한 고열팽창성 폴리이미드층은, CTE가 바람직하게는 35ppm/K 이상, 더 바람직하게는 35ppm/K 이상 80ppm/K 이하의 범위 내, 더욱 바람직하게는 35ppm/K 이상 70ppm/K 이하의 범위 내의 폴리이미드층을 말한다. 폴리이미드층은, 사용하는 원료의 조합, 두께, 건조·경화조건을 적절하게 변경함으로써, 원하는 CTE를 구비하는 폴리이미드층으로 할 수 있다.

[0059] 여기에서 비열가소성 폴리이미드는, 일반적으로 가열하여도 연화(軟化), 접착성을 나타내지 않는 폴리이미드이지만, 본 발명에서는, 동적점탄성 측정장치(DMA)를 사용하여 측정한 30℃에 있어서의 저장탄성률이 1.0×10^{9}Pa 이상이고, 360℃에 있어서의 저장탄성률이 1.0×10^{8}Pa 이상인 폴리이미드를 말한다. 또한 열가소성 폴리이미드는, 일반적으로 글라스 전이온도(Tg)를 명확하게 확인할 수 있는 폴리이미드이지만, 본 발명에서는, DMA를 사용하여 측정한 30℃에 있어서의 저장탄성률이 1.0×10^{9}Pa 미만이며, 360℃에 있어서의 저장탄성률이 1.0×10^{8}Pa 미만인 폴리이미드를 말한다.

[0060] 본 발명의 수지필름의 CTE는, 바람직하게는 10ppm/K 이상 30ppm/K 이하의 범위 내가 좋다. 이러한 범위로 제어함으로써, 컬(curl) 등의 변형을 억제할 수 있고 또한 높은 치수안정성을 담보할 수 있다. 여기에서 CTE는, 수지필름의 길이방향(MD방향) 및 폭방향(TD방향)의 열팽창계수의 평균값이다.

[0061] 폴리이미드층 전체의 두께는 5㎛ 이상 200㎛ 이하의 범위 내이지만, 각 층의 두께는, 바람직하게는 내층이 7㎛ 이상 50㎛ 이하의 범위 내, 외층이 1㎛ 이상 5㎛ 이하의 범위 내가 좋다. 더 바람직하게는, 내층이 7㎛ 이상 20㎛ 이하의 범위 내, 외층이 1㎛ 이상 3㎛ 이하의 범위 내가 좋다. 다른 관점에서 외층의 두께는, 바람직하게는 폴리이미드층 전체의 두께의 1% 이상 50% 미만의 범위 내, 더 바람직하게는 1% 이상 20% 이하의 범위 내의 두께가 좋다.

[0062] 본 발명의 수지필름은, 투명성의 관점에서 가시영역의 전광선투과율이 80% 이상이다. 또한 파장이 450㎚에 있어서의 광투과율은 바람직하게는 70% 이상, 더 바람직하게는 80% 이상이 좋다. 예를 들면 수지필름 전체의 두께 20㎛에 있어서, 이를 만족시키는 것이 바람직하다. 더 바람직하게는 전광선투과율이 85% 이상이다. 이러한 범위로 제어함으로써, 수지필름에 있어서의 빛의 반사, 산란에 의한 백탁이 억제되어, 우수한 투명성을 가지게 된다. 전광선투과율이 80% 미만이면, 탁도가 높아져 수지필름의 투명성이 저하된다.

[0063] 본 발명의 수지필름은, HAZE(탁도)가 바람직하게는 5% 이하, 더 바람직하게는 2% 이하인 것이 좋다. HAZE가 5%를 넘으면, 예를 들면 광산란이 일어나기 쉬워진다. 또한 HAZE는 수지필름의 표면조도(表面粗度)에 의존하고, 표면조도가 낮은 수지필름이어도 폴리이미드층(P1)을 구비하므로, 접착강도와 투명성을 양립시킬 수 있어, 예를 들면 미세한 금속층을 적층시킨 회로기판이나 글라스 기재와의 접합 등에 적합하게 이용할 수 있다.

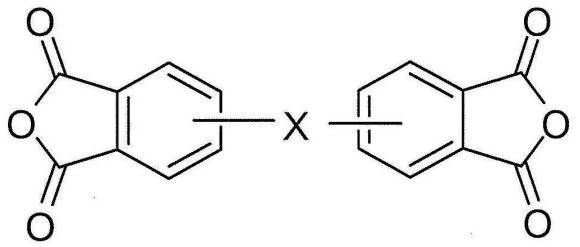
[0064] 또한 본 발명의 수지필름의 두께가 10㎛일 때에, YI(황색도)는 10 이하인 것이 바람직하다. 또한 본 발명의 수지필름의 두께가 50㎛일 때에, YI는 30 이하인 것이 바람직하다. 이러한 범위로 제어함으로써, 수지필름을 거의 무색에 가깝게 할 수 있다. 한편 YI가 상기와 같은 범위를 벗어나면, 황색 내지 황갈색의 착색이 강해져 수지필름의 시인성(視認性)이 저하된다.

[0065] 폴리이미드층은, 산무수물 잔기 및 디아민 잔기를 포함하는 폴리이미드로 이루어지고, 적어도 1층의 폴리이미드층(P1)을 구성하고 있는 폴리이미드가, 산무수물 성분으로부터 유도되는 전체 산무수물 잔기에 대하여, 일반식(1)로 나타내는 방향족 테트라카르복시산무수물로부터 유도되는 산무수물 잔기를 50mol% 이상 함유하고, 바람직하게는 70mol% 이상, 더 바람직하게는 90mol% 이상이 좋고, 이러한 범위로 함으로써 내열성 및 저리타데이션(低retardation)이 발현되기 쉽다. 또한 상기 폴리이미드에 포함되는 전체 디아민 잔기에 대하여, 일반식(2)로 나타내는 방향족 디아민 화합물로부터 유도되는 디아민 잔기를 50mol% 이상 함유하고, 바람직하게는 70mol% 이상, 더 바람직하게는 90mol% 이상이 좋다. 또한 종래기술에서는, 일반식(2)로 나타내는 방향족 디아민 화합물은, 함유량이 많으면 폴리이미드의 고분자 사슬의 배열이 흐트러짐으로써 광학특성과 열적특성이 대폭 저하될 우려가 있다고 인식되어

있었지만, 본 발명자들은, 상기 디아민을 일정량 이상 함유시킨 특정한 조성의 폴리이미드에 있어서는 일반적인 광학특성 및 열적특성을 담보하면서 저리타데이션을 나타낸다는 것을 발견하였다. 여기에서 저리타데이션은, 10㎛의 두께에 있어서의 두께방향의 리타데이션이 200㎚ 이하인 것을 의미한다.

[0066] 일반식(1)로 나타내는 방향족 테트라카르복시산무수물은, 폴리이미드에 유연성을 부여함과 아울러 고분자 사슬 사이의 π-π스태킹 등의 상호작용을 감소시켜, 방향족 테트라카르복시산 잔기와 방향족 디아민 잔기 사이의 전하이동(CT)이 일어나기 어렵게 하기 때문에, 얻어지는 폴리이미드를 무색·투명에 가깝게 할 수 있다고 생각된다. 또한 일반식(2)로 나타내는 방향족 디아민 화합물은, 2개 이상의 벤젠고리를 구비하고, 적어도 2개의 벤젠고리에 직접 연결된 아미노기와 2가의 연결기Z를 구비함으로써, 폴리이미드 분자사슬이 가지는 자유도가 증가하여 높은 굴곡성을 가지게 되고, 폴리이미드 분자사슬의 유연성의 향상에 기여하여, 고인성화(高靭性化)를 촉진시킨다고 생각된다. 또한 본 발명에 있어서, 산무수물 잔기는 테트라카르복시산이무수물로부터 유도된 4가의 기를 나타내고, 디아민 잔기는 디아민 화합물로부터 유도된 2가의 기를 나타낸다.

[0067] 폴리이미드층(P1)을 구성하는 폴리이미드에 함유되어 있는 산무수물 잔기는, 일반식(1)로 나타내는 방향족 테트라카르복시산무수물로부터 유도되는 산무수물 잔기이다.



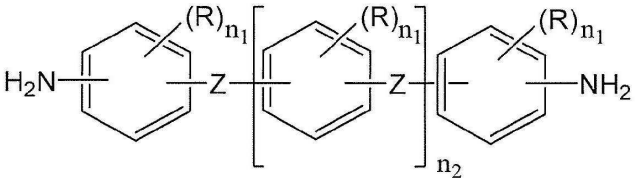
· · · (1)

[0068]

[0069] 식(1)에 있어서, X는 단결합(單結合), −O− 또는 $-C(CF_3)_2-$ 중에서 선택되는 2가의 기를 나타낸다.

[0070] 식(1)로 나타내는 방향족 테트라카르복시산무수물로서는, 예를 들면 4,4'-옥시디프탈산이무수물(ODPA), 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복시산이무수물(BPDA), 2,2-비스(3,4-디카르복시페닐)-헥사플루오로프로판이무수물(6FDA)을 들 수 있다. 이들 방향족 테트라카르복시산무수물은, 폴리이미드 필름에 강도와 유연성을 부여할 수 있고, 내열성, 투명성이 우수하고, CTE를 적절한 범위로 제어할 수 있기 때문에 바람직하다. 이 중에서도, 특히 바람직하게는 ODPA, 6FDA가 좋다.

[0071] 폴리이미드층(P1)을 구성하는 폴리이미드에 함유되어 있는 디아민 잔기는, 일반식(2)로 나타내는 방향족 디아민 화합물로부터 유도되는 디아민 잔기이다.



· · · (2)

[0072]

[0073] 식(2)에 있어서, Z는 독립적으로 −O−, −S−, $-CH_2-$, $-CH(CH_3)-$, $-C(CH_3)_2-$, −CO−, −COO−, $-SO_2-$, −NH− 또는 −NHCO− 중에서 선택되는 2가의 기를 나타내고, 바람직하게는 −O−이다. n_2는 0~4의 정수를 나타내고, 바람직하게는 0 또는 1이다.

[0074] R은 치환기로서, 독립적으로 할로겐 원자, 또는 탄소수 1~6의 할로겐 원자로 치환되어도 좋은 알킬기 혹은 알콕시기, 또는 탄소수 1~6의 1가의 탄화수소기 혹은 알콕시기로 치환되어도 좋은 페닐기 혹은 페녹시기를 나타낸다. n_1은 독립적으로 0~3의 정수를 나타내고, 바람직하게는 0 또는 1이다. 여기에서 「독립적으로」는, 상기 식(2)에 있어서 복수의 치환기R, 2가의 기Z, 및 정수n_1이 동일하

여도 좋고, 달라도 좋다는 것을 의미한다. 또한 상기 식(2)에 있어서, 말단의 2개의 아미노기에 있어서의 수소원자는 치환되어 있어도 좋고, 예를 들면 $-NR_3R_4$(여기에서 R_3, R_4는, 독립적으로 알킬기 등의 임의의 치환기를 의미한다)이어도 좋다. 다른 디아민 화합물에 있어서도 동일하다.

[0075] 다만 일반식(1) 중에서 X가 단결합인 경우에, 식(2)에 있어서 Z는, 독립적으로 -O-, -S-, $-CH_2-$, $-CH(CH_3)-$ 또는 -NH- 중에서 선택되는 2가의 기를 나타낸다.

[0076] 식(2)로 나타내는 방향족 디아민 화합물로서는, 예를 들면 3,3'-디아미노디페닐메탄, 3,3'-디아미노디페닐프로판, 3,3'-디아미노디페닐술피드, 3,3'-디아미노디페닐술폰, 3,3-디아미노디페닐에테르, 3,4'-디아미노디페닐에테르, 3,4'-디아미노디페닐메탄, 3,4'-디아미노디페닐프로판, 3,4'-디아미노디페닐술피드, 3,4'-디아미노벤조페논, (3,3'-비스아미노)디페닐아민, 1,4-비스(3-아미노페녹시)벤젠, 1,3-비스(3-아미노페녹시)벤젠(APB), 1,3-비스(4-아미노페녹시)벤젠(TPE-R), 3-[4-(4-아미노페녹시)페녹시]벤젠아민, 3-[3-(4-아미노페녹시)페녹시]벤젠아민, 4,4'-[2-메틸-(1,3-페닐렌)비스옥시]비스아닐린, 4,4'-[4-메틸-(1,3-페닐렌)비스옥시]비스아닐린, 4,4'-[5-메틸-(1,3-페닐렌)비스옥시]비스아닐린, 비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]메탄, 비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]프로판, 비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]에테르, 비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]술폰, 비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]술폰, 비스[4-(3-아미노페녹시)]벤조페논, 비스[4,4'-(3-아미노페녹시)]벤즈아닐리드, 4-[3-[4-(4-아미노페녹시)페녹시]페녹시]아닐린, 4,4'-[옥시비스(3,1-페닐렌옥시)]비스아닐린, 비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]에테르(BAPE), 비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]케톤(BAPK), 비스[4-(3-아미노페녹시)]비페닐, 비스[4-(4-아미노페녹시)]비페닐, 2,2-비스(4-아미노페녹시페닐)프로판(BAPP), 4,4'-디아미노디페닐에테르 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 1,3-비스(3-아미노페녹시)벤젠(APB), 1,3-비스(4-아미노페녹시)벤젠(TPE-R)이 바람직하다.

[0077] 다만 본 발명의 목적을 저해하지 않는 한, 다른 산무수물 잔기를 함유하여도 좋다. 다른 산무수물 잔기를 포함하는 경우에는, 전체 산무수물 잔기의 50mol% 이하이고, 바람직하게는 30mol% 미만, 더 바람직하게는 10mol% 미만이다.

[0078] 다른 산무수물 잔기로서는, 예를 들면 피로멜리트산이무수물, 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복시산이무수물, 2,2',3,3'-벤조페논테트라카르복시산이무수물, 2,3,3',4'-벤조페논테트라카르복시산이무수물, 나프탈렌-1,2,5,6-테트라카르복시산이무수물, 나프탈렌-1,2,4,5-테트라카르복시산이무수물, 나프탈렌-1,4,5,8-테트라카르복시산이무수물, 나프탈렌-1,2,6,7-테트라카르복시산이무수물, 4,8-디메틸-1,2,3,5,6,7-헥사히드로나프탈렌-1,2,5,6-테트라카르복시산이무수물, 4,8-디메틸-1,2,3,5,6,7-헥사히드로나프탈렌-2,3,6,7-테트라카르복시산이무수물, 2,6-디클로로나프탈렌-1,4,5,8-테트라카르복시산이무수물, 2,7-디클로로나프탈렌-1,4,5,8-테트라카르복시산이무수물, 2,3,6,7-테트라클로로나프탈렌-1,4,5,8-테트라카르복시산이무수물, 1,4,5,8-테트라클로로나프탈렌-2,3,6,7-테트라카르복시산이무수물, 2,2',3,3'-비페닐테트라카르복시산이무수물, 2,3,3',4'-비페닐테트라카르복시산이무수물, 3,3'',4,4''-p-테르페닐테트라카르복시산이무수물, 2,2'',3,3''-p-테르페닐테트라카르복시산이무수물, 2,3,3'',4''-p-테르페닐테트라카르복시산이무수물, 2,2-비스(2,3-디카르복시페닐)-프로판이무수물, 2,2-비스(3,4-디카르복시페닐)-프로판이무수물, 비스(2,3-디카르복시페닐)에테르이무수물, 비스(2,3-디카르복시페닐)메탄이무수물, 비스(3,4-디카르복시페닐)메탄이무수물, 비스(2,3-디카르복시페닐)술폰이무수물, 비스(3,4-디카르복시페닐)술폰이무수물, 1,1-비스(2,3-디카르복시페닐)에탄이무수물, 1,1-비스(3,4-디카르복시페닐)에탄이무수물, 페릴렌-2,3,8,9-테트라카르복시산이무수물, 페릴렌-3,4,9,10-테트라카르복시산이무수물, 페릴렌-4,5,10,11-테트라카르복시산이무수물, 페릴렌-5,6,11,12-테트라카르복시산이무수물, 페난트렌-1,2,7,8-테트라카르복시산이무수물, 페난트렌-1,2,6,7-테트라카르복시산이무수물, 페난트렌-1,2,9,10-테트라카르복시산이무수물, 시클로펜탄-1,2,3,4-테트라카르복시산이무수물, 피라진-2,3,5,6-테트라카르복시산이무수물, 피롤리딘-2,3,4,5-테트라카르복시산이무수물, 티오펜-2,3,4,5-테트라카르복시산이무수물, 4,4'-옥시디프탈산이무수물, (트리플루오로메틸)피로멜리트산이무수물, 디(트리플루오로메틸)피로멜리트산이무수물, 디(헵타플루오로프로필)피로멜리트산이무수물, 펜타플루오로에틸피로멜리트산이무수물, 비스{3,5-디(트리플루오로메틸)페녹시}피로멜리트산이무수물, 2,2-비스(3,4-디카르복시페닐)헥사플루오로프로판이무수물, 5,5'-비스(트리플루오로메틸)-3,3',4,4'-테트라카르복시비페닐이무수물, 2,2',5,5'-테트라키스(트리플루오로메틸)-3,3',4,4'-테트라카르복시비페닐이무수물, 5,5'-비스(트리플루오로메틸)-3,3',4,4'-테트라카르복시디페닐에테르이무수물, 5,5'-비스(트리플루오로메틸)-3,3',4,4'-테트라카르복시벤조페논이무수물, 비스{(트리플루오로메틸)디카르복시페녹시}벤젠이무수물, 비스{(트리플루오로메틸)디카르복시페녹시}트리플루오로메틸벤젠이무수물, 비스(디카르복시페녹시)트리플루오로메틸벤젠이무수물, 비스(디카르복시페녹시)비스(트리플루오로메틸)벤젠이무수물, 비스(디카르복시페녹시)테트라키스(트리플루오로메틸)벤젠이무수물, 2,2-비스{(4-(3,4-디카르복시페

녹시)페닐}헥사플루오로프로판이무수물, 비스{(트리플루오로메틸)디카르복시페녹시}비페닐이무수물, 비스{(트리플루오로메틸)디카르복시페녹시}비스(트리플루오로메틸)비페닐이무수물, 비스{(트리플루오로메틸)디카르복시페녹시}디페닐에테르이무수물, 비스(디카르복시페녹시)비스(트리플루오로메틸)비페닐이무수물, 1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복시산이무수물, 플루오렌일리덴비스무수프탈산, 1,2,4,5-시클로헥산테트라카르복시산이무수물로부터 유도되는 산무수물 잔기 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 폴리이미드 필름에 강도와 유연성을 부여할 수 있고, 폴리이미드 필름의 열팽창계수(CTE)가 지나치게 커지지 않는 적절한 범위로 제어할 수 있기 때문에, 피로멜리트산이무수물 또는 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복시산이무수물로부터 유도되는 산무수물 잔기가 바람직하다.

[0079] 마찬가지로, 본 발명의 목적을 저해하지 않는 한, 다른 디아민 화합물로부터 유도되는 디아민 잔기를 함유하여도 좋다. 다른 디아민 잔기를 포함하는 경우에는, 전체 디아민 잔기의 50mol% 이하이고, 바람직하게는 30mol% 미만, 더 바람직하게는 10mol% 미만이다.

[0080] 다른 디아민 잔기로서는, 예를 들면 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-디아미노비페닐(TFMB), 비스[4-(아미노페녹시)페닐]술폰(BAPS), 4,6-디메틸-m-페닐렌디아민, 2,5-디메틸-p-페닐렌디아민, 2,4-디아미노메시틸렌, 3,3'-디메틸-4,4'-디아미노디페닐메탄, 3,5,3',5'-테트라메틸-4,4'-디아미노디페닐메탄, 2,4-톨루엔디아민, m-페닐렌디아민, p-페닐렌디아민, 4,4'-디아미노디페닐프로판, 3,3'-디아미노디페닐프로판, 4,4'-디아미노디페닐에탄, 3,3'-디아미노디페닐에탄, 4,4'-디아미노디페닐메탄, 3,3'-디아미노디페닐메탄, 2,2-비스(4-아미노페녹시페닐)프로판, 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판, 4,4'-디아미노디페닐술피드, 3,3'-디아미노디페닐술피드, 4,4'-디아미노디페닐술폰, 3,3'-디아미노디페닐술폰, 4,4'-디아미노디페닐에테르, 3,3'-디아미노디페닐에테르, 1,3-비스(3-아미노페녹시)벤젠, 1,3-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 1,4-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 벤지딘, 3,3'-디아미노비페닐, 3,3'-디메틸-4,4'-디아미노비페닐, 3,3'-디메톡시벤지딘, 4,4''-디아미노-p-테르페닐, 3,3''-디아미노-p-테르페닐, 비스(p-아미노시클로헥실)메탄, 비스(p-β-아미노-t-부틸페닐)에테르, 비스(p-β-메틸-δ-아미노펜틸)벤젠, p-비스(2-메틸-4-아미노펜틸)벤젠, p-비스(1,1-디메틸-5-아미노펜틸)벤젠, 1,5-디아미노나프탈렌, 2,6-디아미노나프탈렌, 2,4-비스(β-아미노-t-부틸)톨루엔, 2,4-디아미노톨루엔, m-크실렌-2,5-디아민, p-크실렌-2,5-디아민, m-크실릴렌디아민, p-크실릴렌디아민, 2,6-디아미노피리딘, 2,5-디아미노피리딘, 2,5-디아미노-1,3,4-옥사디아졸, 피페라진, 4-(1H,1H,11H-에이코사플루오로운데칸옥시)-1,3-디아미노벤젠, 4-(1H,1H-퍼플루오로-1-부탄옥시)-1,3-디아미노벤젠, 4-(1H,1H-퍼플루오로-1-헵탄옥시)-1,3-디아미노벤젠, 4-(1H,1H-퍼플루오로-1-옥탄옥시)-1,3-디아미노벤젠, 4-펜타플루오로페녹시-1,3-디아미노벤젠, 4-(2,3,5,6-테트라플루오로페녹시)-1,3-디아미노벤젠, 4-(4-플루오로페녹시)-1,3-디아미노벤젠, 4-(1H,1H,2H,2H-퍼플루오로-1-헥산옥시)-1,3-디아미노벤젠, 4-(1H,1H,2H,2H-퍼플루오로-1-도데칸옥시)-1,3-디아미노벤젠, (2,5)-디아미노벤조트리플루오라이드, 디아미노테트라(트리플루오로메틸)벤젠, 디아미노(펜타플루오로에틸)벤젠, 2,5-디아미노(퍼플루오로헥실)벤젠, 2,5-디아미노(퍼플루오로부틸)벤젠, 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-디아미노비페닐, 3,3'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-디아미노비페닐, 옥타플루오로벤지딘, 4,4'-디아미노디페닐에테르, 2,2-비스(4-아미노페닐)헥사플루오로프로판, 1,3-비스(아닐리노)헥사플루오로프로판, 1,4-비스(아닐리노)옥타플루오로부탄, 1,5-비스(아닐리노)데카플루오로펜탄, 1,7-비스(아닐리노)테트라데카플루오로헵탄, 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-디아미노디페닐에테르, 3,3'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-디아미노디페닐에테르, 3,3',5,5'-테트라키스(트리플루오로메틸)-4,4'-디아미노디페닐에테르, 3,3'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-디아미노벤조페논, 4,4'-디아미노-p-테르페닐, 1,4-비스(p-아미노페닐)벤젠, p-(4-아미노-2-트리플루오로메틸페녹시)벤젠, 비스(아미노페녹시)비스(트리플루오로메틸)벤젠, 비스(아미노페녹시)테트라키스(트리플루오로메틸)벤젠, 2,2-비스{4-(4-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, 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, 비스{(트리플루오로메틸)아미노페녹시}비페닐, 비스〔{(트리플루오로메틸)아미노페녹시}페닐〕헥사플루오로프로판, 비스{2-〔(아미노페녹시)페닐〕헥사플루오로이소프로필}벤젠, 4,4'-비스(4-아미노페녹시)옥타플루오로비페닐로부터 유도되는 디아민 잔기 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 투명성이 높고, 착색의 정도가 낮은 폴리이미드를 제조한다는 관점에서, 2,2-비스-[4-(4-아미노페녹시)페닐]헥사플루오로프로판, 9,9-비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]플루오렌, 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-디아미노비페닐,

4,4'-비스(2-(트리플루오로메틸)-4-아미노페녹시)비페닐, 2,2-비스(4-(2-(트리플루오로메틸)-4-아미노페녹시)페닐)헥사플루오로프로판, 4,4'-비스(3-(트리플루오로메틸)-4-아미노페녹시)비페닐, 4,4'-비스(3-(트리플루오로메틸)-4-아미노페녹시)비페닐, p-비스(2-(트리플루오로메틸)-4-아미노페녹시)벤젠 등의 디아민 화합물로부터 유도되는 디아민 잔기가 바람직하다.

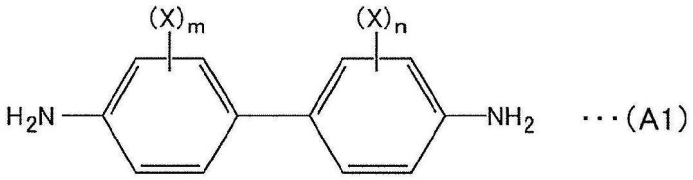
[0081] 본 실시형태의 폴리이미드에 있어서, 상기 산무수물 잔기 및 디아민 잔기의 종류나, 2종 이상의 산무수물 잔기 또는 디아민 잔기 각각의 몰비를 선정함으로써, 인성, 열팽창성, 접착성, 글라스 전이온도(Tg) 등을 제어할 수 있다.

[0082] 본 발명의 수지필름은, 전광선투과율을 80% 이상으로 하기 위하여, 주된 폴리이미드층(이하, 「폴리이미드층(A)」라고 기재하는 경우도 있다)을 구성하는 폴리이미드(이하, 「메인 폴리이미드」라고 기재하는 경우도 있다)는, 불소원자를 포함하는 방향족 디아민 화합물로부터 유도되는 디아민 잔기 및/또는 불소원자를 포함하는 방향족 테트라카르복시산무수물로부터 유도되는 산무수물 잔기를 포함하는 것이 바람직하다. 여기에서 「주된」은, 수지필름을 구성하는 복수의 폴리이미드층에 있어서 가장 두꺼운 두께를 구비하는 것을 의미하고, 바람직하게는, 수지필름의 전체 두께에 대하여 50% 이상, 더 바람직하게는 60% 이상의 두께를 구비하는 것을 말한다.

[0083] 폴리이미드층(A)를 구성하고 있는 메인 폴리이미드는, 불소 함유 디아민 잔기를 함유하는 것이 바람직하다. 불소 함유 디아민 잔기는, 부피가 큰 불소원자를 함유하는 기를 구비하기 때문에, 고분자 사슬 사이의 π-π스태킹 등의 상호작용을 감소시켜, 방향족 테트라카르복시산 잔기와 방향족 디아민 잔기 사이의 전하이동(CT)이 일어나기 어렵게 하기 때문에, 폴리이미드를 무색·투명에 가깝게 할 수 있다고 생각된다.

[0084] 불소 함유 디아민 잔기로서는, 예를 들면 4,4'-디아미노-2,2'-비스(트리플루오로메틸)비페닐(TFMB), 1,4-비스(4-아미노-2-트리플루오로메틸페녹시)벤젠, 3,4-디아미노-2,2'-비스(트리플루오로메틸)비페닐, 4,4'-비스(2-(트리플루오로메틸)-4-아미노페녹시)비페닐, 2,2-비스(4-(2-(트리플루오로메틸)-4-아미노페녹시)페닐)헥사플루오로프로판, 4,4'-비스(3-(트리플루오로메틸)-4-아미노페녹시)비페닐, 4,4'-비스(3-(트리플루오로메틸)-4-아미노페녹시)비페닐, p-비스(2-(트리플루오로메틸)-4-아미노페녹시)벤젠, 2,2-비스-[4-(3-아미노페녹시)페닐]헥사플루오로프로판 등의 디아민 화합물로부터 유도되는 디아민 잔기 등을 들 수 있다.

[0085] 불소 함유 디아민 잔기 중에서도, 하기의 일반식(A1)로 나타내는 디아민 화합물로부터 유도되는 디아민 잔기(이하, 「A1 잔기」라고 기재하는 경우가 있다)를 함유하는 것이 더 바람직하다.



···(A1)

[0086]

[0087] 일반식(A1) 중에서, 치환기X는 독립적으로 불소원자로 치환되어 있는 탄소수 1~3의 알킬기를 나타내고, m 및 n은 독립적으로 1~4의 정수를 나타낸다.

[0088] A1 잔기는, 방향족 디아민 잔기로서, 2개의 벤젠고리가 단결합으로 접속된 비페닐 골격을 구비하고 있어, 질서구조를 형성하기 쉬워서 분자사슬의 면내방향에 대한 배향이 촉진되기 때문에, 주된 층인 폴리이미드층(A)의 CTE의 증가를 억제하여, 치수안정성을 높일 수 있다. 이러한 관점에서 폴리이미드층(A)를 구성하는 메인 폴리이미드는, 전체 디아민 잔기의 합계 100몰부에 대하여, A1 잔기를 50몰부 이상 함유하는 것이 바람직하고, 50몰부 이상 100몰부 이하의 범위 내로 함유하는 것이 더 바람직하다.

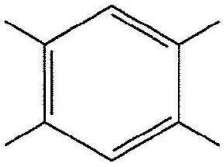
[0089] A1 잔기의 구체적인 예로서 바람직한 것은, 4,4'-디아미노-2,2'-비스(트리플루오로메틸)비페닐(TFMB), 3,4-디아미노-2,2'-비스(트리플루오로메틸)비페닐 등의 디아민 화합물로부터 유도되는 디아민 잔기를 들 수 있다.

[0090] 폴리이미드층(A)를 구성하고 있는 메인 폴리이미드는, 상기 이외의 디아민 잔기로서, 일반적으로 폴리이미드의 합성에 사용되는 디아민 성분으로부터 유도되는 디아민 잔기를 포함하고 있어도 좋다.

[0091] 폴리이미드층(A)를 구성하고 있는 메인 폴리이미드는, 불소 함유 산무수물 잔기를 함유하는 것이 바람직하다. 불소 함유 산무수물 잔기는, 부피가 큰 불소원자를 함유하는 기를 구비하기 때문에, 고분자 사슬 사이의 π-π스태킹 등의 상호작용을 감소시켜, 방향족 테트라카르복시산 잔기와 방향족 디아민 잔기 사이의 전하이동(CT)이 일어나기 어렵게 하기 때문에, 폴리이미드를 무색·투명에 가깝게 할 수 있다고 생각된다.

[0092] 불소 함유 산무수물 잔기로서는, 예를 들면 2,2'-비스(3,4-디카르복시페닐)헥사플루오로프로판이무수물(6FDA) 등의 산무수물 성분으로부터 유도되는 산무수물 잔기를 들 수 있다.

[0093] 또한 폴리이미드층(A)를 구성하고 있는 메인 폴리이미드는, 폴리이미드층(A)의 CTE를 상기 범위 내로 제어하기 위하여, 하기의 식(B1)로 나타내는 피로멜리트산이무수물(PMDA)로부터 유도되는 4가의 산무수물 잔기(이하, 「PMDA 잔기」라고 기재하는 경우가 있다)를 함유하는 것이 바람직하다. PMDA 잔기는, 전체 산무수물 잔기의 합계 100몰부에 대하여, 50몰부 이상 함유하는 것이 바람직하고, 60몰부 이상 100몰부 이하의 범위 내로 함유하는 것이 더 바람직하다. PMDA 잔기가 50몰부 미만이면, 폴리이미드층(A)의 CTE가 높아져서 치수안정성이 저하된다.



···(B1)

[0094]

[0095] 또한 폴리이미드층(A)를 구성하고 있는 메인 폴리이미드는, 상기 이외의 산무수물 잔기로서, 일반적으로 폴리이미드의 합성에 사용되는 산무수물 성분으로부터 유도되는 산무수물 잔기를 포함하고 있어도 좋다. 그러한 산무수물 잔기로서는, 방향족 테트라카르복시산 잔기가 바람직하다. 또한 지환식 테트라카르복시산 잔기를 함유하여도 좋고, 예를 들면 1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복시산이무수물, 플루오렌일리덴비스무수프탈산, 1,2,4,5-시클로헥산테트라카르복시산이무수물, 시클로펜타논비스스피로노르보르난테트라카르복시산이무수물 등의 지환식 테트라카르복시산이무수물로부터 유도되는 산무수물 잔기를 바람직하게 들 수 있다.

[0096] 다음에 복수의 폴리이미드층을 구성하는 폴리이미드의 합성방법에 대하여 설명한다.

[0097] 본 실시형태의 폴리이미드는, 상기 산무수물 및 디아민을 용매 중에서 반응시켜, 폴리아미드산을 생성한 다음에 가열폐환시킴으로써 제조할 수 있다. 예를 들면 산무수물 성분과 디아민 성분을 거의 등몰로 유기용매 중에서 용해시키고, 0℃ 이상 100℃ 이하의 범위 내의 온도에서 30분 내지 24시간 교반(攪拌)하여 중합반응시킴으로써 폴리이미드의 전구체인 폴리아미드산이 얻어진다. 반응에 있어서는, 생성되는 전구체가 유기용매 중에 5중량% 이상 30중량% 이하의 범위 내, 바람직하게는 10중량% 이상 20중량% 이하의 범위 내가 되도록 반응성분을 용해시킨다. 중합반응에 사용하는 유기용매로서는, 예를 들면 N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드(DMAc), N-메틸-2-피롤리돈, 2-부타논, 디메틸술폭시드, 황산디메틸, 시클로헥사논, 디옥산, 테트라하이드로퓨란, 디글라임, 트리글라임, γ-부티로락톤 등을 들 수 있다. 이들 용매를 2종 이상 병용하여 사용할 수도 있고, 나아가서는 크실렌, 톨루엔과 같은 방향족 탄화수소의 병용도 가능하다. 또한 이러한 유기용제의 사용량으로서는 특별히 제한되는 것은 아니지만, 중합반응에 의하여 얻어지는 폴리아미드산 용액(폴리이미드 전구체 용액)의 농도가 5중량% 내지 30중량% 정도가 되도록 사용량을 조정하여 사용하는 것이 바람직하다.

[0098] 폴리이미드의 합성에 있어서 상기 산무수물 및 디아민은, 각각 그 1종만을 사용하여도 좋고, 2종 이상을 병용하여 사용할 수도 있다. 산무수물 및 디아민의 종류나, 2종 이상의 산무수물 또는 디아민을 사용하는 경우의 각각의 몰비를 선정함으로써, 열팽창성, 접착성, 글라스 전이온도 등을 제어할 수 있다.

[0099] 또한 본 실시형태의 폴리이미드는, 말단 봉지제(末端 封止劑)를 사용하여도 좋다. 말단 봉지제로서는, 모노아민류 또는 디카르복시산류가 바람직하다. 도입되는 말단 봉지제의 투입량으로서는, 산무수물 성분 1mol에 대하여 0.0001mol 이상 0.1mol 이하의 범위 내가 바람직하고, 특히 0.001mol 이상 0.05mol

이하의 범위 내가 바람직하다. 모노아민류 말단 봉지제로서는, 예를 들면 메틸아민, 에틸아민, 프로필아민, 부틸아민, 벤질아민, 4-메틸벤질아민, 4-에틸벤질아민, 4-도데실벤질아민, 3-메틸벤질아민, 아닐린, 4-메틸아닐린 등이 권장된다. 이들 중에서 벤질아민, 아닐린을 적합하게 사용할 수 있다. 디카르복시산류 말단 봉지제로서는, 디카르복시산류가 바람직하고, 그 일부가 폐환되어 있어도 좋다. 예를 들면 프탈산, 무수프탈산, 4-클로로프탈산, 테트라플루오로프탈산, 시클로펜탄-1,2-디카르복시산, 4-시클로헥센-1,2-디카르복시산 등이 권장된다. 이들 중에서 프탈산, 무수프탈산을 적합하게 사용할 수 있다.

[0100] 합성된 폴리아미드산은, 보통 반응용매 용액으로서 사용하는 것이 유리하지만, 필요에 따라 농축, 희석 또는 다른 유기용매로 치환할 수 있다. 또한 폴리아미드산은 일반적으로 용매가용성이 우수하므로, 유리하게 사용된다. 폴리아미드산을 이미드화시키는 방법은, 특별히 제한되지 않고, 예를 들면 상기 용매 중에서 80℃ 이상 400℃ 이하의 범위 내의 온도조건으로 1시간 내지 24시간 동안 가열하는 열처리가 적합하게 채용된다.

[0101] 폴리아미드산의 중량평균분자량은, 예를 들면 10,000 이상 400,000 이하의 범위 내가 바람직하고, 50,000 이상 350,000 이하의 범위 내가 더 바람직하다. 중량평균분자량이 10,000 미만이면, 필름의 강도가 저하되어 취화(脆化)되기 쉬운 경향이 있다. 한편 중량평균분자량이 400,000을 넘으면, 점도(粘度)가 과도하게 증가하여 도포작업을 할 때에 필름에 두께의 불균형, 줄무늬 등의 불량이 발생하기 쉬운 경향이 있다.

[0102] 본 실시형태의 수지필름은, 복수의 폴리이미드층을 구비하고, 적어도 1층의 폴리이미드층이 본 실시형태의 폴리이미드로 구성되는 절연수지로 이루어지는 필름(시트)이어도 좋고, 동박, 글라스판, 폴리이미드계 필름, 폴리아미드계 필름, 폴리에스테르계 필름 등의 수지시트 등의 기재에 적층된 상태의 절연수지의 필름이어도 좋다.

[0103] 본 실시형태의 수지필름의 형성방법에 관해서는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 [1] 지지기재에 폴리아미드산 용액을 도포·건조시킨 후에, 이미드화하여 수지필름을 제조하는 방법(이하, 캐스트법), [2] 지지기재에 폴리아미드산 용액을 도포·건조시킨 후에, 폴리아미드산 겔 필름을 지지기재로부터 박리하고, 이미드화하여 수지필름을 제조하는 방법 등을 들 수 있다. 또한 본 실시형태에서 제조되는 수지필름은, 복수의 폴리이미드층으로 이루어지므로, 그 제조방법의 태양으로서는, 예를 들면 [3] 지지기재에 폴리아미드산 용액을 도포·건조시키는 것을 복수 회 반복한 후에, 이미드화를 실시하는 방법(이하, 축차도포법), [4] 지지기재에 다층압출에 의하여 동시에 폴리아미드산의 적층 구조체를 도포·건조시킨 후에, 이미드화를 실시하는 방법(이하, 다층압출법) 등을 들 수 있다. 폴리이미드 용액(또는 폴리아미드산 용액)을 기재 상에 도포하는 방법으로서는 특별히 제한되지 않고, 예를 들면 콤마, 다이, 나이프, 립 등의 코터로 도포할 수 있다. 다층의 폴리이미드층의 형성에 있어서는, 폴리이미드 용액(또는 폴리아미드산 용액)을 기재에 도포, 건조시키는 조작을 반복하는 방법이 바람직하다.

[0104] 본 실시형태의 수지필름은, 본 발명의 목적을 저해하지 않는 한도 내에서, 필요에 따라 폴리이미드층 중에 무기필러를 함유하여도 좋다. 구체적으로는, 예를 들면 이산화규소, 산화알루미늄, 산화마그네슘, 산화베릴륨, 질화붕소, 질화알루미늄, 질화규소, 불화알루미늄, 불화칼슘 등을 들 수 있다. 이들은 1종 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

[0105] 이하에, 본 발명의 금속박적층체에 대하여 설명한다.

[0106] 본 발명의 금속박적층체는, 절연수지층의 적어도 일방의 면, 즉 편측 또는 양측에 금속층을 구비한다. 그리고 절연수지층은 2층 이상의 폴리이미드 수지층을 구비하고, 적어도 1층이 상기한 폴리이미드층(P1)이다.

[0107] 본 실시형태의 금속박적층체에 있어서, 예를 들면 폴리이미드층(P1) 및 주된 폴리이미드층(P2)로 이루어지는 절연수지층에, 금속층(M1) 및 금속층(M2)가 적층되는 실시형태라고 하면, 바람직하게는 다음과 같은 구성1~4가 예시된다. 바람직하게는, 절연수지층과 금속층의 접착성을 높이기 위하여, 금속층(M1) 또는 금속층(M2)의 적어도 일방의 면에 접하는 폴리이미드층(P1)이 접착층인 것이 좋다. 여기에서 주된 폴리이미드층(P2)의 합계의 두께는, 절연수지층의 두께에 대하여 50% 이상으로 하는 것이 바람직하다.

[0108] 구성1 ; M1/P1/P2

[0109] 구성2 ; M1/P1/P2/P1

[0110] 구성3 ; M1/P1/P2/P1/M2

[0111] 구성4 ; M1/P1/P2/P1/P2/P1/M2

[0112] 본 실시형태의 금속박적층체에 있어서, 절연수지층은, 단층 또는 복수 층의 폴리이미드층으로 이루어지지만, 복수 층의 폴리이미드층을 구비하는 것이 바람직하다. 복수의 폴리이미드층을 구비함으로써, 내열성, 접착성, 유연성, 투명성 등의 각 물성이 우수한 절연수지층으로 할 수 있다. 복수의 폴리이미드층은, 폴리이미드층(P1)과 다른 폴리이미드층의 2층구조이어도 좋고, 바람직하게는 3층이고, 폴리이미드층(P1)을 외층에 배치하면 좋다. 더 바람직하게는, 3층 중 내층을 제외한 2개의 외층을 모두 폴리이미드층(P1)으로 하면 좋다. 예를 들면 복수의 폴리이미드층을 캐스트법에 의하여 형성하는 경우에는, 캐스트면 측에서부터 폴리이미드층(P1) 및 폴리이미드층(P1) 이외의 폴리이미드층이 순서대로 적층된 2층구조로 하여도 좋고, 캐스트면 측에서부터 폴리이미드층(P1), 폴리이미드층(P1) 이외의 폴리이미드층 및 폴리이미드층(P1)이 순서대로 적층된 3층구조로 하여도 좋다. 여기에서 말하는 「캐스트면」은, 폴리이미드층을 형성할 때에 있어서의 지지체 측의 면을 나타낸다. 지지체는, 금속박적층체의 금속층이어도 좋고, 겔 필름 등을 형성할 때의 지지체이어도 좋다. 또한 복수의 폴리이미드층에 있어서 캐스트면과 반대측의 면은 「래미네이트면」으로 기재하지만, 별도의 기재가 없는 경우, 래미네이트면에 금속층이 적층되어 있어도 좋고, 적층되어 있지 않아도 좋다.

[0113] 폴리이미드층(P1)을 구성하는 폴리이미드는, 열가소성 폴리이미드로 하는 것이 바람직하며, 절연수지층으로서의 접착성을 향상시켜 금속층과의 접착층으로서 적용하기에 적합하다. 따라서 폴리이미드층(P1)이 금속층에 직접 적층되는 절연수지층이 가장 바람직한 실시형태가 된다.

[0114] 절연수지층의 바람직한 실시형태는, 열가소성의 폴리이미드층(P1)과, 비열가소성 폴리이미드로 구성되는 비열가소성 폴리이미드층을 구비하고, 이 비열가소성 폴리이미드층의 적어도 일방에 열가소성 폴리이미드층이 되는 폴리이미드층(P1)을 구비하는 것이 좋다. 즉 폴리이미드층(P1)은, 비열가소성 폴리이미드층의 편면 또는 양면에 형성되면 좋다.

[0115] 또한 비열가소성 폴리이미드층은 저열팽창성 폴리이미드층을 구성하고, 열가소성 폴리이미드층은 고열팽창성 폴리이미드층을 구성한다. 여기에서 저열팽창성 폴리이미드층은, 열팽창계수(CTE)가 바람직하게는 1ppm/K 이상 25ppm/K 이하의 범위 내, 더 바람직하게는 3ppm/K 이상 25ppm/K 이하의 범위 내의 폴리이미드층을 말한다. 또한 고열팽창성 폴리이미드층은, CTE가 바람직하게는 35ppm/K 이상, 더 바람직하게는 35ppm/K 이상 80ppm/K 이하의 범위 내, 더욱 바람직하게는 35ppm/K 이상 70ppm/K 이하의 범위 내의 폴리이미드층을 말한다. 폴리이미드층은, 사용하는 원료의 조합, 두께, 건조·경화조건을 적절하게 변경함으로써 원하는 CTE를 가지는 폴리이미드층으로 할 수 있다.

[0116] 여기에서 비열가소성 폴리이미드는, 일반적으로 가열하여도 연화, 접착성을 나타내지 않는 폴리이미드이지만, 본 발명에서는, 동적점탄성 측정장치(DMA)를 사용하여 측정한 30℃에 있어서의 저장탄성률이 1.0×10^{9}Pa 이상이며, 350℃에 있어서의 저장탄성률이 1.0×10^{8}Pa 이상인 폴리이미드를 말한다. 또한 열가소성 폴리이미드는, 일반적으로 글라스 전이온도(Tg)를 명확하게 확인할 수 있는 폴리이미드이지만, 본 발명에서는, DMA를 사용하여 측정한 30℃에 있어서의 저장탄성률이 1.0×10^{9}Pa 미만이며, 350℃에 있어서의 저장탄성률이 1.0×10^{8}Pa 미만인 폴리이미드를 말한다.

[0117] 절연수지층의 두께는, 5㎛ 이상 20㎛ 이하의 범위 내이다. 이러한 범위로 제어함으로써, 고투명성과 무색성을 향상시킬 수 있다. 또한 절연수지층의 두께가 상기 하한값에 미치지 않으면, 전기절연성을 담보할 수 없거나, 핸들링성의 저하에 의하여 제조공정에서 취급이 곤란해지는 등의 문제가 발생하는 경우가 있다. 한편 절연수지층의 두께가 상기 상한값을 넘으면, 에칭 전후의 치수변화가 커지고, 황색~황갈색의 착색이 심해져, 절연수지층의 시인성이 저하된다. 절연수지층의 두께는, 바람직하게는 5㎛ 이상 12㎛ 이하의 범위 내가 좋다.

[0118] 본 실시형태의 금속박적층체의 치수안정성과 절연수지층의 고투명성 및 무색성을 유지하고, 금속층과의 접착성을 향상시키기 위하여, 금속층에 접하는 폴리이미드층(P1)의 두께를 T1, 주된 폴리이미드층(이하, 「폴리이미드층(A)」라고 기재하는 경우도 있다)의 두께를 T2라고 하였을 때에, T1의 두께는 1㎛ 이상 4㎛ 이하의 범위 내가 바람직하고, T2의 두께는 4㎛ 이상 19㎛ 이하의 범위 내가 바람직하

다. 다른 관점에서 T1의 두께는, 절연수지층의 두께에 대하여 20% 이하로 하는 것이 바람직하다. 여기에서 「주된」은, 절연수지층을 구성하는 복수의 폴리이미드층에 있어서 가장 두꺼운 두께를 구비하는 것을 의미하고, 바람직하게는, 절연수지층의 두께에 대하여 60% 이상, 더 바람직하게는 70% 이상의 두께를 구비하는 것을 말한다.

[0119] 주된 폴리이미드층은, 비열가소성 폴리이미드로 구성하는 것이 바람직하다.

[0120] 절연수지층은, 내열성의 관점에서 글라스 전이온도(Tg)가 280℃ 이상인 내열성을 구비한다. 바람직하게는 350℃ 이상, 더 바람직하게는 380℃ 이상이다. 또한 열분해온도(1% 중량감소온도, Td1)로서는, 바람직하게는 350℃ 이상, 더 바람직하게는 450℃ 이상이 좋다.

[0121] 절연수지층의 열팽창계수(CTE)는, 10ppm/K 이상 30ppm/K 이하의 범위 내이다. 이러한 범위로 제어함으로써, 컬 등의 변형을 억제할 수 있고, 또한 높은 치수안정성을 담보할 수 있다. 여기에서 CTE는, 절연수지층의 MD방향 및 TD방향에 있어서의 열팽창계수의 평균값이다.

[0122] 절연수지층은, 투명성의 관점에서 가시영역의 전광선투과율이 80% 이상이다. 또한 파장이 450㎚에 있어서의 광투과율은 바람직하게는 70% 이상, 더 바람직하게는 80% 이상이 좋다. 예를 들면 절연수지층의 두께 20㎛에 있어서, 이를 만족시키는 것이 바람직하다. 더 바람직하게는, 전광선투과율이 85% 이상이다. 이러한 범위로 제어함으로써, 절연수지층에 있어서의 빛의 반사, 산란에 의한 백탁이 억제되어, 우수한 투명성을 가지게 된다. 전광선투과율이 80% 미만이면, 탁도가 높아져 절연수지층의 투명성이 저하된다.

[0123] 또한 절연수지층의 YI는 10 이하이며, 바람직하게는 5 이하, 더 바람직하게는 3.5 이하이다. 예를 들면 절연수지층의 두께 20㎛에 있어서, 이를 만족시키는 것이 바람직하다. 이러한 범위로 제어함으로써, 절연수지층을 거의 무색에 가깝게 할 수 있다. 한편 YI가 상기와 같은 범위를 벗어나면, 황색~황갈색의 착색이 심해져 절연수지층의 시인성이 저하된다.

[0124] 절연수지층의 HAZE는 3% 이하이며, 바람직하게는 2% 이하가 좋다. 이러한 범위로 제어함으로써, 절연수지층에 있어서의 시인성을 향상시킬 수 있다. HAZE가 3%를 넘으면, 예를 들면 광산란이 발생하기 쉬워진다. 또한 HAZE는, 절연수지층의 표면조도에 의존하고, 표면조도가 낮은 절연수지층이어도 접착강도와 투명성을 양립시켜, 예를 들면 미세한 금속층을 적층하는 회로기판에 적합하게 이용할 수 있다.

[0125] 절연수지층의 인장강도(引張强度)는 100MPa 이상이며, 바람직하게는 150MPa 이상, 더 바람직하게는 200MPa 이상이 좋다. 이러한 범위로 제어함으로써, 절연수지층의 강도를 향상시킬 수 있다. 인장강도가 100MPa 미만이면, 절연수지층의 균열이나 파단이 발생하기 쉬워진다.

[0126] 본 실시형태의 금속박적층체에 있어서의 절연수지층의 형성방법에 관해서는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 [1] 지지기재에 폴리아미드산 용액을 도포·건조시킨 후에, 이미드화하여 수지필름을 제조하는 방법(이하, 캐스트법), [2] 지지기재에 폴리아미드산 용액을 도포·건조시킨 후에, 폴리아미드산 겔필름을 지지기재로부터 박리하고, 이미드화하여 수지필름을 제조하는 방법 등을 들 수 있다. 또한 절연수지층이 복수의 폴리이미드층으로 이루어지는 경우에 그 제조방법의 태양으로서는, 예를 들면 [3] 지지기재에 폴리아미드산 용액을 도포·건조시키는 것을 복수 회 반복한 후에, 이미드화를 실시하는 방법(이하, 축차도포법), [4] 지지기재에 다층압출에 의하여 동시에 폴리아미드산의 적층 구조체를 도포·건조시킨 후에, 이미드화를 실시하는 방법(이하, 다층압출법) 등을 들 수 있다. 폴리이미드 용액(또는 폴리아미드산 용액)을 기재 상에 도포하는 방법으로서는 특별히 제한되지 않고, 예를 들면 콤마, 다이, 나이프, 립 등의 코터로 도포할 수 있다. 다층의 폴리이미드층의 형성에 있어서는, 폴리이미드 용액(또는 폴리아미드산 용액)을 기재에 도포, 건조시키는 조작을 반복하는 방법이 바람직하다.

[0127] 특히 수지필름에 있어서의 폴리이미드층(P1)의 면과 금속층을 포개서 열압착하는 공정을 포함하는 것이 바람직하다.

[0128] 본 실시형태의 폴리이미드층은, 본 발명의 목적을 저해하지 않는 한도 내에서, 필요에 따라 폴리이미드층 중에 무기필러를 함유하여도 좋다. 구체적으로는, 예를 들면 이산화규소, 산화알루미늄, 산화마그네슘, 산화베릴륨, 질화붕소, 질화알루미늄, 질화규소, 불화알루미늄, 불화칼슘 등을 들 수

있다. 이들은 1종 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

[0129] 본 실시형태의 금속박적층체에 있어서의 금속층의 재질로서는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들면 구리, 스테인리스, 철, 니켈, 베릴륨, 알루미늄, 아연, 인듐, 은, 금, 주석, 지르코늄, 탄탈, 티타늄, 납, 마그네슘, 망간 및 이들의 합금 등을 들 수 있다. 이 중에서도 구리, 철 또는 니켈의 금속원소가 바람직하다. 이들 금속층의 선정에 있어서는, 폴리이미드층의 광투과성, 폴리이미드층과의 접착성 등 사용목적에 따라 필요한 특성이 발현되도록 선택한다.

[0130] 금속층의 두께는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 바람직하게는 100㎛ 이하이며, 더 바람직하게는 1㎛ 이상 20㎛ 이하의 범위 내가 좋다.

[0131] 본 실시형태의 금속박적층체는, 예를 들면 본 실시형태의 폴리이미드를 포함하여 구성되는 수지필름을 준비하고, 여기에 금속을 스퍼터링하여 시드층(seed layer)을 형성한 후에, 예를 들면 도금에 의하여 금속층을 형성함으로써 조제하여도 좋다.

[0132] 또한 본 실시형태의 금속박적층체는, 본 실시형태의 폴리이미드를 포함하여 구성되는 수지필름을 준비하고, 여기에 금속박을 열압착 등의 방법으로 래미네이트함으로써 조제하여도 좋다.

[0133] 본 실시형태의 금속박적층체는, 수지필름과 금속층의 접착성을 높이기 위하여, 수지필름의 표면에, 예를 들면 플라스마 처리 등의 개질처리(改質處理)를 실시하여도 좋다.

[0134] 또한 본 실시형태의 금속박적층체는, 금속층 상에 본 실시형태의 폴리아미드산을 함유하는 도포액을 캐스팅하고, 건조시켜 도포막으로 한 후에, 열처리하여 이미드화함으로써 폴리이미드층을 형성하는 방법(캐스트법)에 의하여 조제하여도 좋다. 또한 본 실시형태의 폴리아미드산을 함유하는 도포액은, 금속층 상에 직접 캐스팅하여도 좋고, 다른 폴리아미드산을 함유하는 도포막을 형성한 후에 캐스팅하여도 좋다.

[0135] 캐스트법에서는, 폴리아미드산의 수지층이 금속박에 고정된 상태로 이미드화되므로, 이미드화 과정에 있어서의 폴리이미드층의 신축변화를 억제하여 MD방향과 TD방향의 이방성(異方性)을 감소시킬 수 있기 때문에, 바람직한 실시형태가 된다.

[0136] 또한 양면에 금속층을 구비하는 금속박적층체를 제조하는 경우에는, 예를 들면 상기 방법에 의하여 얻어진 편면 금속박적층체의 폴리이미드층 상에, 직접 또는 필요에 따라 절연수지층의 투명성을 저해하지 않는 접착층을 형성한 후에, 금속층을 가열압착 등의 수단으로 적층함으로써 얻을 수 있다. 또 금속층을 가열압착하는 경우의 열프레스 온도에 대해서는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 사용되는 금속층에 인접하는 폴리이미드층의 글라스 전이온도 이상인 것이 바람직하다. 또한 열프레스 압력에 대해서는, 사용하는 프레스 기기의 종류에 따라 다르지만, 1kg/m^2 이상 500kg/m^2 이하의 범위인 것이 바람직하다.

[0137] 본 실시형태의 금속박적층체에 있어서의 절연수지층의 광투과성의 관점에서, 금속층의 표면의 10점 평균조도(Rzjis)는 0.5㎛ 이하로 하는 것이 바람직하고, 더 바람직하게는 0.01㎛ 이상 0.3㎛ 이하의 범위 내가 좋고, 더욱 바람직하게는 0.01㎛ 이상 0.2㎛ 이하의 범위 내가 좋다. 특히 금속층의 표면의 10점 평균조도(Rzjis)를 0.2㎛ 이하로 함으로써, 절연수지층의 HAZE를 낮게 할 수 있기 때문에 보다 적합한 실시형태가 된다. 또한 절연수지층과의 접착성의 관점에서, 금속층에 접하는 절연수지층은 캐스트면인 것이 바람직하다.

[0138] 본 실시형태의 금속박적층체에 있어서의 절연수지층과 금속층의 180° 필강도(peel strength)는 0.5kN/m 이상인 것이 바람직하다. 또한 본 명세서에 있어서 전광선투과율, CTE 및 필강도는, 실시예에 기재한 조건에서 측정한 것으로서, 별도의 기재가 없는 것은 실온(23℃)에서의 측정값이다.

[0139] 본 실시형태의 금속박적층체는, 주로 FPC 등의 회로기판재료나 전자부품을 제조하는 과정에서 사용하는 마스크 등의 부재로서 유용하다. 즉 본 실시형태의 금속박적층체의 금속층을 보통의 방법에 의하여 패턴상으로 가공함으로써, 패턴화 금속박적층체로 할 수 있다. 이 패턴화 금속박적층체는, 예를 들면 FPC로 대표되는 회로기판이나, 트랜지스터, 다이오드 등의 능동소자나, 저항, 커패시터, 인덕터 등의 수동 디바이스를 포함하는 전자회로 등 이외에, 압력, 온도, 빛, 습도 등을 센싱하는 센서소자, 발광소자, 액정표시, 전기영동표시, 자발광표시 등의 화상표시소자, 무선, 유선에 의한 통신소자, 연산소자, 기억소자, MEMS 소자, 태양전지, 박막 트랜지스터 등으로서 이용할 수 있다.

[0140] (실시예)

[0141] 이하에, 실시예에 의거하여 본 발명의 내용을 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예의 범위로 한정되는 것은 아니다. 또한 이하의 실시예에 있어서, 특별한 언급이 없는 한 각종 측정, 평가는 하기에 의한 것이다.

[0142] [광투과율, YI(황색도)의 산출]

[0143] 폴리이미드 필름(50㎜×50㎜)을, (주)시마즈 제작소(Shimadzu Corporation) 제품인 UV-3600 분광광도계로 광투과율 및 YI를 측정하였다.

[0144] 1) 광투과율

[0145] JIS Z 8722에 준거하여, 파장이 400㎚, 430㎚ 및 450㎚인 빛에 있어서의 각각의 광투과율(T400, T430 및 T450)을 산출하였다.

[0146] 2) YI

[0147] JIS Z 8722에 준거하여, 하기 식(1)로 나타내는 계산식에 의거하여 산출하였다.

[0148] $YI = 100 \times (1.2879X - 1.0592Z)/Y$ …(1)

[0149] X, Y 및 Z : 시험편의 삼자극값

[0150] 두께 10㎛에 있어서의 폴리이미드 필름의 $YI_{(T10)}$는, 상기 식(1)로 산출된 YI의 값을 하기 식(2)에 대입하여 산출하였다.

[0151] $YI_{(T10)} = YI/T \times 10$ …(2)

[0152] T : 폴리이미드 필름의 두께(㎛)

[0153] [열팽창계수(CTE)의 측정]

[0154] 폴리이미드 필름(3㎜×15㎜)을, 열기계분석(TMA) 장치를 사용하여, 5.0g의 하중을 가하면서 10℃/min의 승온속도로 30℃에서 280℃까지 승온(昇溫)시키고, 계속하여 250℃에서 100℃까지 강온(降溫)시켜, 강온 시에 있어서의 폴리이미드 필름의 신장량(선팽창)으로부터 열팽창계수를 측정하였다.

[0155] [열분해온도(Td1)의 측정]

[0156] 질소분위기하에서 10~20mg 중량의 폴리이미드 필름을, SEIKO(주) 제품인 열중량분석(TG) 장치 TG/DTA6200을 사용하여, 일정한 속도로 30℃에서 550℃까지 승온시켰을 때의 중량변화를 측정하고, 200℃에서의 중량을 제로로 하여, 중량감소율이 1%일 때의 온도를 열분해온도(Td1)로 하였다.

[0157] [전광선투과율(T.T.) 및 HAZE(탁도)의 산출]

[0158] 폴리이미드 필름(50㎜×50㎜)을, 닛폰 덴쇼쿠 공업(주)(NIPPON DENSHOKU INDUSTRIES CO., LTD.) 제품인 HAZE METER NDH500을 사용하여, 전광선투과율(T.T.) 및 HAZE(탁도)를 JIS K 7136에 준거하여 측정하였다.

[0159] [점도의 측정]

[0160] 점도는, 항온수조를 구비하는 콘 플레이트식 점도계(도키멧쿠(주) 제품)를 사용하여, 합성예에서 얻은 폴리아미드산 용액에 대하여 25℃에서 측정하였다.

[0161] [글라스 전이온도(Tg)의 측정]

[0162] 폴리이미드 필름(10㎜×22.6㎜)을 동적 열기계 분석장치를 사용하여, 20℃에서 500℃까지 5℃/분으로 승온시켰을 때의 동적점탄성을 측정하고, 글라스 전이온도(Tan δ 극대값 : ℃)를 구하였다.

[0163] [필강도의 측정]

[0164] 텐션 테스터를 사용하여, 적층체로부터 얻은 폭 1㎜의 회로를 구비하는 시험샘플의 수지 측을 양면 테이프로 알루미늄판에 고정시키고, 구리를 180° 방향으로 50㎜/min의 속도로 박리하여, 필강도를 구하였다.

[0165] [동박의 표면조도의 측정]

[0166] 샘플을 약 10㎜×10㎜의 크기로 잘라 시료대에 양면 테이프로 고정시키고, 연X선(軟X線)을 조사(照射)하여 동박 표면의 정전기를 제거한 후에, 표면조도를 측정하였다. 주사형 프로브 현미경(AFM, 브루커 AXS(Bruker AXS) 제품, 상품명 : Dimension Icon형 SPM)을 사용하여, 다음의 측정조건으로 동박 표면의 10점 평균조도(Rz(RzJis))를 측정하였다. 측정조건은 하기와 같다.

[0167] 측정모드 ; 태핑모드(TappingMode)

[0168] 측정 에어리어 ; 1㎛×1㎛

[0169] 스캔 스피드 ; 1Hz

[0170] 프로브 ; 브루커 제품, RTESP-300

[0171] [인장강도 및 인장신도의 측정]

[0172] 폴리이미드 필름을 12.7㎜×150㎜로 자르고, 인장시험장치(TOYO 세이키 제품, STROGRAPHVE1D)를 사용하여, JIS K 7127에 준거하여 실온에서 50㎜/min, 100N으로 시험을 실시하고, 필름의 인장강도 및 인장신도를 측정하였다.

[0173] [적층체의 휨의 측정]

[0174] 휨의 평가는, 다음과 같은 방법으로 실시하였다. 10㎝×10㎝의 금속층과 폴리이미드층의 적층체를, 수평한 평면 상에 폴리이미드층을 위로 하여 정치(靜置)시키고, 적층체의 네 모서리의 평면으로부터 들뜬 높이의 평균을 측정하여, 10㎜ 이하를 「양호」, 10㎜를 넘는 경우를 「불량」으로 하였다.

[0175] 실시예 등에서 사용하는 약칭은, 이하의 화합물을 나타낸다.

[0176] APB : 1,3-비스(3-아미노페녹시)벤젠

[0177] TPE-R : 1,3-비스(4-아미노페녹시)벤젠

[0178] TFMB : 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-디아미노비페닐

[0179] BAPS : 비스[4-(아미노페녹시)페닐]술폰

[0180] AAPBZI : 5-아미노-2-(4-아미노페닐)벤조이미다졸

[0181] PMDA : 피로멜리트산이무수물

[0182] 6FDA : 2,2-비스(3,4-디카르복시페닐)-헥사플루오로프로판이무수물

[0183] BPDA : 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복시산이무수물

[0184] ODPA : 4,4'-옥시디프탈산이무수물

[0185] CBDA : 1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복시산이무수물

[0186] DMAc : N,N-디메틸아세트아미드

[0187] (합성예1～16)

[0188] 폴리아미드산 용액A～P를 합성하기 위하여, 질소기류하에서 200ml의 세퍼러블 플라스크 중에, 표1에 나타내는 고형분 농도가 되도록 용제인 DMAc를 가하고, 표1에 나타내는 디아민 성분 및 산무수물 성분을 교반하면서 45℃, 2시간 가열하여 용해시켰다. 그 후에 용액을 실온에서 2일간 교반을 계속하여 중합반응을 실시함으로써, 점조(粘稠)한 폴리아미드산 용액A～P를 조제하였다.

표 1

합성예	폴리아미드산 용액					
	종류	점도 [cps]	디아민 성분 (몰부)	산무수물 성분 (몰부)	산/아민 (비)	고형분 농도 [질량%]
1	A	13600	APB(100)	6FDA(100)	1.010	20
2	B	42700	TPE-R(100)	6FDA(100)	0.993	15
3	C	4300	APB(50) TFMB(50)	6FDA(100)	1.000	15
4	D	3700	APB(100)	ODPA(100)	1.010	15
5	E	5500	APB(60) TFMB(40)	ODPA(100)	1.010	15
6	F	36000	TFMB(100)	6FDA(20) PMDA(80)	1.000	15
7	G	46000	TFMB(100)	PMDA(70) ODPA(30)	1.000	15
8	H	360000	APB(100)	BPDA(100)	1.000	20
9	I	27000	TFMB(100)	6FDA(100)	1.005	15
10	J	20000	TPE-R(100)	BPDA(100)	1.002	15
11	K	632000	BAPS(100)	BPDA(100)	1.000	15
12	L	32000	TFMB(100)	6FDA(15) PMDA(85)	0.997	15
13	M	13800	AAPBZI(10) TFMB(90)	CBDA(100)	0.990	15
14	N	40000	TFMB(100)	PMDA(60) ODPA(40)	1.000	15
15	O	6160	BAPS(100)	BPDA(100)	0.986	15
16	P	2200	BAPS(100)	ODPA(100)	0.998	12

[0189]

[0190] (참고예1)

[0191] 글라스(E-XG, 두께 0.5㎜) 상에, 폴리아미드산 용액A를 경화 후의 두께가 10㎛가 되도록 균일하게 도포한 후에, 100℃에서 가열건조시켜 용매를 제거하였다. 다음에 100℃에서 360℃까지 단계적인 열처리를 실시하여 이미드화를 완결함으로써, 글라스 상에 폴리이미드층a를 형성하여, 폴리이미드층/글라스의 적층체1a를 조제하였다.

[0192] 308㎚ 레이저를 글라스 측에 조사하고, 레이저 리프트 오프(LLO)로 폴리이미드층과 글라스를 박리시켜, 단층 폴리이미드 필름A를 조제하였다. 폴리이미드 필름A의 측정결과는 다음과 같다.

[0193] HAZE ; 0.4%, 전광선투과율(T.T.) ; 89%, 광투과율(T400) ; 74%, 광투과율(T430) ; 86%, 광투과율(T450) ; 88%, YI ; 2.1, CTE ; 7ppm/K, 열분해온도(Td1) ; 503℃, 글라스 전이온도(Tg) ; 214℃, 인장신도 ; 9.9%, 인장강도 ; 105MPa

[0194] (참고예2~16)

[0195] 표1에 나타내는 폴리아미드산 용액을 사용한 것 이외에는, 참고예1과 마찬가지로 하여 단층 폴리이미

드 필름B~P를 조제하였다. 폴리이미드 필름B~P에 대하여, HAZE, T.T., T400, T430, T450, YI, CTE, Td1, Tg, 인장신도 및 인장강도를 구하였다. 이들의 측정결과를 표2에 나타낸다.

표 2

	참고예															
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
폴리이미드 필름의 종류	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P
두께[μm]	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
HAZE[%]	0.2	0.2	0.3	0.2	0.2	0.4	0.4	0.4	0.3	0.3	0.3	0.4	0.5	0.8	0.3	0.6
T.T.[%]	89	90	90	92	90	88	87	92	91	83	78	89	91	89	78	90
T400[%]	74	40	82	87	83	40	40	33	87	0	13	43	87	41	13	20
T430[%]	86	76	88	96	89	79	73	91	85	5	76	77	89	77	76	77
T450[%]	88	85	90	97	90	85	82	95	90	16	83	84	90	84	83	83
YI	2.1	5.3	1.6	1.5	1.6	6	9	4	2.6	63	15	5.5	1.1	5.8	15	14
CTE[ppm/K]	57	63	58	50	59	11	13	59	64	51	54	3.5	23	27	54	55
Td1[°C]	503	510	480	490	480	524	548	490	479	490	490	520	390	487	490	502
Tg[°C]	214	257	260	210	270	382	400	220	335	330	280	403	393	367	280	273
인장신도[%]	9.9	—	9.3	—	—	28	30.1	—	35.4	—	63	37.2	4.7	51	63	29
인장강도[Mpa]	105	—	120	—	—	280	290	—	120	—	107	295	150	266	107	101

[0196]

[0197] (실시예1)

[0198] 동박1(전해동박, 후쿠다 금속박분공업(주)(Fukuda Metal Foil & Powder Co., Ltd.) 제품, 상품명 ; CF-T9DA-SV-12, 두께 ; 12㎛, Rzjis ; 0.01㎛) 상에, 폴리아미드산 용액D의 희석용액(점도 ; 3000cP)을 경화 후의 두께가 1.5㎛가 되도록 균일하게 도포한 후에, 125℃에서 가열건조시켜 용매를 제거하였다. 다음에 그 위에 폴리아미드산 용액F의 희석용액(점도 ; 20000cP)을 경화 후의 두께가 17㎛가 되도록 균일하게 도포한 후에, 125℃에서 가열건조시켜 용매를 제거하였다. 다시 그 위에 폴리아미드산 용액D의 희석용액(점도 ; 3000cP)을 경화 후의 두께가 1.5㎛가 되도록 균일하게 도포한 후에, 125℃에서 가열건조시켜 용제를 제거하였다. 이렇게 하여 3층의 폴리아미드산층을 형성한 후에, 125℃에서 360℃까지

단계적인 열처리를 실시하여 이미드화를 완결함으로써, 폴리이미드층D/폴리이미드층F/폴리이미드층D로 이루어지는 두께 20㎛의 절연수지층1을 형성하여, 금속박적층체1을 조제하였다. 금속박적층체1에 있어서의 필강도는 1.2kN/m이었다.

[0199] 염화제2철 수용액을 사용하여 동박을 에칭제거함으로써, 폴리이미드 필름1을 조제하였다. 폴리이미드 필름1에 대하여 HAZE, T.T., T400, T430, T450, $YI_{(T10)}$, CTE, Td1 및 Tg를 구하였다. 이들의 측정결과를 표3에 나타낸다. 여기에서 $YI_{(T10)}$는, 폴리이미드 필름의 두께를 10㎛로 환산한 황색도를 나타낸다.

[0200] (실시예2~4)

[0201] 금속박적층체2~4를 조제하기 위하여, 표3에 나타내는 바와 같이 폴리아미드산의 종류와 열처리 후의 두께를 변경한 것 이외에는, 실시예1과 마찬가지로 하여 절연수지층2~4를 형성함으로써, 금속박적층체2~4를 조제하였다.

[0202] 염화제2철 수용액을 사용하여 금속박적층체2~4의 동박을 에칭제거함으로써, 폴리이미드 필름2~4를 조제하였다. 각 폴리이미드 필름의 HAZE, T.T., T400, T430, T450, $YI_{(T10)}$, CTE, Td1 및 Tg의 측정결과를 표3에 나타낸다.

[0203] (실시예5)

[0204] 실시예1에 있어서의 폴리아미드산 용액F 대신에, 폴리아미드산 용액L을 사용한 것 이외에는 실시예1과 마찬가지로 하여 금속박적층체5를 조제하였다. 조제한 금속박적층체5를 15cm×15cm로 자르고, 이 적층체의 절연수지층면에 15cm×15cm의 사이즈로 자른 동박1을 포개서, 프레스기를 사용하여 340℃/30min으로 프레스함으로써 양면 금속박적층체5를 조제하였다. 동박을 부분적으로 동박에칭하여 1㎜ 동박폭의 회로패턴을 형성하였다. 180° 필강도를 측정한 결과, 프레스 측의 필강도가 1.1kN/m이었다. 또한 양면에 동박에칭을 실시하여, 투명한 폴리이미드 필름5를 조제하였다. 폴리이미드 필름5의 전광선투과율이 86%이었다. 그 물성의 측정결과도 표3에 나타낸다.

[0205] (실시예6)

[0206] 동박2(전해동박, 후쿠다 금속박분공업(주) 제품, 상품명 ; CF-T9DA-SV-12, 두께 ; 12㎛, Rzjis ; 0.8㎛) 상에, 폴리아미드산 용액O의 희석용액(점도 ; 6160cP)을 경화 후의 두께가 1.5㎛가 되도록 균일하게 도포한 후에, 125℃에서 가열건조시켜 용매를 제거하였다. 다음에 그 위에 폴리아미드산 용액F의 희석용액(점도 ; 36000cP)을 경화 후의 두께가 7㎛가 되도록 균일하게 도포한 후에, 125℃에서 가열건조시켜 용매를 제거하였다. 다시 그 위에 폴리아미드산 용액D의 희석용액(점도 ; 3700cP)을 경화 후의 두께가 1.5㎛가 되도록 균일하게 도포한 후에, 125℃에서 가열건조시켜 용제를 제거하였다. 이렇게 하여 3층의 폴리아미드산층을 형성한 후에, 125℃에서 360℃까지 단계적인 열처리를 실시하여 이미드화를 완결함으로써, 폴리이미드층O/폴리이미드층F/폴리이미드층D로 이루어지는 두께 10㎛의 절연수지층6을 형성하여, 편면 금속박적층체6을 조제하였다. 편면 금속박적층체6에 있어서의 폴리아미드산 도포면의 필강도는 1.2kN/m이었다.

[0207] 또한 얻어진 편면 금속박적층체6의 폴리이미드층D에 동박2(전해동박, 후쿠다 금속박분공업(주) 제품, 상품명 ; CF-T9DA-SV-12, 두께 ; 12㎛, Rzjis ; 0.8㎛)를 포개서, 230℃, 30분, 68kg/m^2의 압력으로 가열 프레스하여 양면 금속박적층체6을 얻었다. 가열 프레스한 동박과 편면 금속박적층체6의 필강도는 1.1kN/m이었다.

[0208] 얻어진 양면 금속박적층체6을, 염화제2철 수용액을 사용하여 동박을 에칭제거함으로써, 폴리이미드 필름6을 조제하였다. 폴리이미드 필름6에 대하여 HAZE, T.T., T400, T430, T450, $YI_{(T10)}$, CTE, Td1 및 Tg를 구하였다. 이들의 측정결과를 표3에 나타낸다. 여기에서 $YI_{(T10)}$는, 폴리이미드 필름의 두께를 10㎛로 환산한 황색도를 나타낸다.

[0209] (실시예7~9)

[0210] 양면 금속박적층체7~9를 조제하기 위하여, 표3에 나타내는 바와 같이 폴리아미드산의 종류와 열처리 후의 두께를 변경한 것 이외에는, 실시예6과 마찬가지로 하여 절연수지층7~9를 형성함으로써, 양면

금속박적층체7~9를 조제하였다.

[0211] 염화제2철 수용액을 사용하여 금속박적층체7~9의 동박을 에칭제거함으로써, 폴리이미드 필름7~9를 조제하였다. 각 폴리이미드 필름의 HAZE, T.T., T400, T430, T450, $YI_{(T10)}$, CTE, Td1 및 Tg의 측정결과를 표3에 나타낸다.

표 3

	실시예								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
금속박적층체의 종류	1	2	3	4	5	6	7	8	9
절연수지층의 폴리이미드층 구성	D/F/D	A/F/A	H/F/H	C/G/C	D/L/D	O/F/D	O/F/D	P/F/D	P/F/D
편면 / 양면 (금속)	편면	편면	편면	편면	양면	양면	양면	양면	양면
폴리이미드층의 각 층 두께[μm] (총 두께[μm])	1.5/17/1.5 (20)	1.5/17/1.5 (20)	1.5/17/1.5 (20)	1.5/17/1.5 (20)	1.5/22/1.5 (25)	1.5/7/1.5 (10)	6.5/7/6.5 (20)	1.5/7/1.5 (10)	6.5/7/6.5 (20)
폴리이미드 필름의 종류	1	2	3	4	5	6	7	8	9
두께[μm]	20	20	20	20	25	10	20	10	20
HAZE[%]	1.5	1.4	1.6	1.6	4.1	2.6	2.6	2.6	2.6
T.T.[%]	89	90	89	87	86	87	86	88	87
T400[%]	24	34	32	40	21	34	30	28	25
T430[%]	67	77	74	73	65	71	70	75	69
T450[%]	77	85	83	82	86	78	77	79	76
$YI_{(T10)}$	5.2	3.7	4.0	10	5.2	8.7	9.2	9.1	9.9
CTE[ppm/K]	22	29	22	30	21	20	22	20	24
Td1[℃]	522	520	520	548	520	520	520	502	502
Tg[℃]	380	380	382	400	380	380	380	380	380
필강도[kN/m] (프레스 측)	1.2	0.7	1.4	0.9	1.2 (1.1)	1.2 (1.1)	1.2 (1.1)	1.1 (1.1)	1.1 (1.1)

[0212]

[0213] (비교예1~2)

[0214] 금속박적층체C1, C2를 조제하기 위하여, 표4에 나타내는 바와 같이 폴리아미드산의 종류와 열처리 후의 두께를 변경한 것 이외에는, 실시예1과 마찬가지로 하여 절연수지층C1, C2를 형성함으로써, 금속박적층체C1, C2를 조제하였다.

[0215] 염화제2철 수용액을 사용하여 금속박적층체C1, C2의 동박을 에칭제거함으로써, 폴리이미드 필름C1, C2를

조제하였다. 각 폴리이미드 필름의 HAZE, T.T., T400, T430, T450, $YI_{(T10)}$, CTE, Td1 및 Tg의 측정결과를 표4에 나타낸다.

[0216] (비교예3)

[0217] 폴리아미드산 용액G의 희석용액(점도 ; 20000cP)을 사용하여 동박1 상에 경화 후의 두께가 20㎛가 되도록 균일하게 도포한 후에, 125℃에서 가열건조시켜 용매를 제거하였다. 그 후에 125℃에서 360℃까지 단계적인 열처리를 실시하여 이미드화를 완결함으로써, 폴리이미드층G의 절연수지층을 형성하여, 금속박적층체C3을 조제하였다. 금속박적층체C3에 있어서의 필강도는 0.4kN/m이었다.

표 4

	비교예		
	1	2	3
금속박적층체의 종류	C 1	C 2	C 3
절연수지층의 폴리이미드층 구성	K/F/K	I/F/I	G
편면 / 양면 (금속)	편면	편면	편면
폴리이미드층의 각 층 두께[μm] (총 두께[μm])	1.5/17/1.5 (20)	1.5/17/1.5 (20)	(20)
폴리이미드 필름의 종류	C 1	C 2	C 3
두께[μm]	20	20	20
HAZE[%]	1.8	1.8	1.2
T.T.[%]	76	84	86
T400[%]	12	34	42
T430[%]	76	77	74
T450[%]	78	84	81
$YI_{(T10)}$	13	4	9.8
CTE[ppm/K]	22	30	14
Td1[℃]	522	520	544
Tg[℃]	382	380	256
필강도[kN/m]	0.8	0.3	0.4

[0218]

[0219] (실시예10)

[0220] 동박3(전해동박, 닛폰 덴카이(주)(Nippon Denkai, Ltd.) 제품, 필러블(peelable)(P) 동박, 두께 ; 2㎛(극박동박(極薄銅箔))+18㎛(캐리어 동박), Rz ; 1.1㎛) 상에, 폴리아미드산 용액D의 희석용액(점도 ; 3000cP)을 경화 후의 두께가 1.0㎛가 되도록 균일하게 도포한 후에, 125℃에서 가열건조시켜 용매를 제거하였다. 다음에 그 위에 폴리아미드산 용액F의 희석용액(점도 ; 20000cP)을 경화 후의 두께가 10㎛가 되도록 균일하게 도포한 후에, 125℃에서 가열건조시켜 용매를 제거하였다. 다시 그 위에 폴리아미드산 용액D의 희석용액(점도 ; 3000cP)을 경화 후의 두께가 1.0㎛가 되도록 균일하게 도포한 후에, 125℃에서 가열건조시켜 용제를 제거하였다. 이렇게 하여 3층의 폴리아미드산층을 형성한 후에, 125℃에서 360℃까지 단계적인 열처리를 실시하여 이미드화를 완결함으로써, 폴리이미드층D/폴리이미드층F/폴리이미드층D로 이루어지는 두께 12㎛의 절연수지층10을 형성하여, 금속박적층체10을 조제하였다. 금속박

적층체10에 있어서의 필강도는 1.2kN/m이었다.

[0221] 염화제2철 수용액을 사용하여 동박을 에칭제거함으로써, 폴리이미드 필름10을 조제하였다. 폴리이미드 필름10에 대하여 HAZE, T.T., T400, T430, T450, $YI_{(T10)}$, CTE, Td1, Tg, 필강도, 인장신도, 인장강도 및 적층체의 휨을 구하였다.

[0222] 이들의 측정결과를 표5에 나타낸다. 여기에서 $YI_{(T10)}$는, 폴리이미드 필름의 두께를 10㎛로 환산한 황색도를 나타낸다. 필러블 동박의 경우에 표5의 동박 두께는, 캐리어 동박을 제외한 극박동박의 두께를 나타낸다(이하의 실시예에서도 동일하다).

[0223] (실시예11～16)

[0224] 금속박적층체11～16을 조제하기 위하여, 표5에 나타내는 바와 같이 폴리아미드산의 종류와 열처리 후의 두께를 변경한 것 이외에는, 실시예1과 마찬가지로 하여 절연수지층11～16을 형성함으로써, 금속박적층체11～16을 조제하였다.

[0225] 여기에서 실시예12～15는, 동박3을 대신하여 동박4(전해동박, 후쿠다 금속박분공업(주) 제품, 상품명 ; CF-T9DA-SV-9, 두께 ; 9㎛, Rz ; 0.8㎛)를 사용하였다.

[0226] 한편 실시예13, 15, 16은, 편면 금속박적층체가 아니라 양면 금속박적층체로 하였다. 즉 편면 금속박적층체를 15㎝×15㎝로 자르고, 기재가 되는 동박과 같은 종류의 동박을 절연수지층의 반대측(래미네이트면)에 포개서, 프레스기를 사용하여 240℃/30min으로 프레스함으로써, 양면 금속박적층체13, 15, 16을 조제하였다.

[0227] 염화제2철 수용액을 사용하여 금속박적층체11～16의 동박을 에칭제거함으로써, 폴리이미드 필름11～16을 조제하였다. 각 폴리이미드 필름의 HAZE, T.T., T400, T430, T450, $YI_{(T10)}$, CTE, Td1, Tg, 필강도, 인장신도, 인장강도 및 적층체의 휨의 측정결과를 표5에 나타낸다.

표 5

	실시예						
	10	11	12	13	14	15	16
금속박적층체의 종류	10	11	12	13	14	15	16
절연수지층의 폴리이미드층 구성	D/F/D	A/F/A	H/F/H	D/L/D	D/M/D	D/G/D	N
동박 두께[μm]	2 (P)	2 (P)	9	9	9	9	2 (P)
편면 / 양면 (금속)	편면	편면	편면	양면	편면	양면	양면
폴리이미드층의 각 층 두께[μm] (총 두께[μm])	1/10/1 (12)	1/10/1 (12)	1/10/1 (12)	2/14/2 (18)	1/18/1 (20)	1/6/1 (8)	6 (6)
폴리이미드 필름의 종류	10	11	12	13	14	15	16
두께[μm]	12	12	12	18	20	8	6
HAZE[%]	1.3	1.2	1.4	2.0	1.4	1.3	0.8
T.T.[%]	90	91	90	88	90	86	89
T400[%]	26	37	35	24	85	67	41
T430[%]	69	80	78	69	87	76	77
T450[%]	80	87	85	88	89	79	84
$YI_{(T10)}$	3.5	2.0	2.2	3.0	1.6	4	4.8
CTE[ppm/K]	17.5	18.7	19	14	25	23	22
Td1[℃]	522	520	520	520	400	530	487
Tg[℃]	380	380	382	380	380	400	367
필강도[kN/m] (프레스 측)	1.2	0.7	1.4	1.2 (1.1)	1.2	1.2 (1.1)	1.0 (0.9)
인장신도[%]	28	25	25	40	5	30	51
인장강도[Mpa]	280	250	300	300	150	290	266
적층체의 휨	양호	양호	양호	양호	양호	양호	양호

[0228]

[0229] (비교예4~5)

[0230] 금속박적층체C4, C5를 조제하기 위하여, 표6에 나타내는 바와 같이 폴리아미드산의 종류와 열처리 후의 두께를 변경한 것 이외에는, 실시예10과 마찬가지로 하여 절연수지층C4, C5를 형성함으로써, 금속박적층체C4, C5를 조제하였다.

[0231] 염화제2철 수용액을 사용하여 금속박적층체C4, C5의 동박을 에칭제거함으로써, 폴리이미드 필름C4, C5를 조제하였다. 각 폴리이미드 필름의 HAZE, T.T., T400, T430, T450, YI, CTE, Td1, Tg, 필강도, 인장신도, 인장강도 및 적층체의 휨의 측정결과를 표6에 나타낸다.

표 6

	비교예	
	4	5
금속박적층체의 종류	C 4	C 5
절연수지층의 폴리이미드층 구성	K/F/K	I/F/I
동박 두께[μm]	9	2 (P)
편면 / 양면 (금속)	편면	양면
폴리이미드층의 각 층 두께[μm] (총 두께[μm])	1.5/17/1.5 (20)	1.5/17/1.5 (20)
폴리이미드 필름의 종류	C 4	C 5
두께[μm]	20	20
HAZE[%]	1.8	6.2
T.T.[%]	76	84
T400[%]	12	34
T430[%]	76	77
T450[%]	78	84
$YI_{(T10)}$	13	11
CTE[ppm/K]	22	30
Td1[℃]	522	520
Tg[℃]	382	380
필강도[kN/m]	0.8	0.3
인장신도[%]	25	30
인장강도[Mpa]	270	270
적층체의 휨	양호	불량

[0232]

[0233] (산업상 이용분야)

[0234] 본 발명의 수지필름 및 금속박적층체는, FPC 등의 전자부품을 제조하기 위한 절연재료로서, 특히 반도체 소자의 실장에 따른 무색·투명성이 요구되는 투명 FPC에 적합하게 사용된다. 또한 본 발명의 수지필름은, 액정표시장치, 유기EL 표시장치, 터치패널, 컬러필터, 전자 페이퍼 등의 표시장치 및 이들의 구성부품에도 적용할 수 있다.