

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. ⁶	(45) 공고일자	2003년12월31일
C08G 73/16	(11) 등록번호	10-0394123
B29C 47/20	(24) 등록일자	2003년07월28일
C08J 5/18		

(21) 출원번호	10-1996-0704768	(65) 공개번호	특1997-0701226
(22) 출원일자	1996년08월30일	(43) 공개일자	1997년03월17일
번역문제출일자	1996년08월30일		
(86) 국제출원번호	PCT/JP1996/00049	(87) 국제공개번호	WO 1996/21693
(86) 국제출원일자	1996년01월11일	(87) 국제공개일자	1996년07월18일
(81) 지정국	국내특허 : 대한민국 미국 EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 리히텐슈타인 사이프러스 독일 덴마크 스페인 핀란드 프랑스 영국 그리스 아일랜드 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투갈 스웨덴		

(30) 우선권주장	95-19658 1995년01월11일 일본(JP)
	95-116402 1995년04월17일 일본(JP)
(73) 특허권자	가네가후치 가가쿠교교 가부시키키가이샤
(72) 발명자	일본 오사카후 오사카시 기타쿠 나가노시마 3-2-4 후루타니 히로유키 일본국 시가켄 오쓰시 고노오카초 24-7-105 하세 나오키 일본국 시가켄 오쓰시 히에이쓰지 1초메 25반 1고 이다 준야 일본국 교토후 무코우시 데라도초 이누이카키우치 41-201 오카모토 요시후미 일본국 시가켄 오쓰시 히에이쓰지 1초메 25-1 노지리 히토시 일본국 시가켄 오쓰시 히에이쓰지 2초메 1-2 이노우에 신지 일본국 시가켄 오쓰시 히에이쓰지 1초메 25-1 나가노 히로사쿠 일본국 시가켄 오쓰시 오우기초 6335
(74) 대리인	강일우, 강동수, 홍기천

심사관 : 이숙주

(54) 열용착성을 가진 신규 공중합체 및 그 분립체 및 그 필름 및 적층 단열재 및 전자 모듈 및 콘덴서 및 그 제조 방법

명세서

기술분야

<1> 본 발명은 열용착성을 가진 신규 공중합체 및 이 열용착성 공중합체를 주성분으로 한 열가소성 폴리이미드계 수지로 이루어진 분립체 및 플렉시블 동장적층판, 절연피복용 적층필름이나 선재피복용 열용착성필름 등의 적층구조의 필름이나, 커버필름, 커버레이필름, 본딩시트, 커버코트잉크, 리드온칩, 리드프레임 고정용 테이프 등으로서 사용되는 필름, 적층단열재, 전자모듈, 및 콘덴서 및 그것들의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

<2> 근년 전자기기의 고성능화, 고기능화, 소형화가 급속히 진전하고 있고, 그에 따라 전자기기에 사용되는 전자부품에 대한 소형화, 경량화의 요청도 높아지고 있다. 또, 전자부품의 소재에 대하여서도, 내열성, 기계적 강도, 전기특성 등 제 특성이 더욱 요구되고, 반도체소자 패키지 방법이나 그것들을 실장(實裝)하는 배선판에도, 보다 고밀도, 고기능, 또 고성능의 것이 요구되게 되어 왔다.

<3> 예컨대, 전자부품을 실장하는, 배선판 등도 통상의 경질재에 대하여, 가요성이 있는 FPC가 주목되고, 급격히 수요가 증가하여 오고 있다. 또, 일반적으로 패키지화 된 반도체모듈은, 반도체칩의 고기능 대용량화 등에 따라서 여러가지 구조, 예컨대, 다이·패드 등이 없이 리드프레임 위에 칩을 얹는 COL(칩·온·리드)이나, 칩 위에 리드를 얹는 LOC(리드·온·칩)등의 구조가 제안되어 있고, 실용화되고 있

다. 이 요구에 부응하기 위하여 FPC의 세선가공, 다층형성 등이 행하여지게 되고, 부품실장용FPC4, 양면 FPC, 혹은 다층FPC 등의 고밀도화 된 FPC가 출현하고, 그 재료로서 사용되는 절연접착제나 절연유기필름의 고성능화가 요구되고 있다.

- <4> 특히, LOC(리드·온·칩)패키지나 MCM(멀티·칩 모듈)등의 고밀도 실장 재료나 다층 FPC등의 프린트 배선재료, 또한 항공우주재료로서 사용할 경우에는, 높은 내열성과 기계강도를 갖고, 가공성, 접착성에 뛰어나고, 특히 저흡습성에 뛰어나며, 기타 유전특성이나 치수안정성 등의 제 특성을 겸비하고 있는 것이 요구되고 있다.
- <5> 현재, FPC의 베이스필름이나 커버필름으로서 사용되는 유기절연재료에는, 높은 내열성, 기계적 강도를 갖고 있으며, 그 위에 전기특성에 뛰어난 폴리이미드수지로 된 필름이 바람직하게 사용되고 있는데, 통상, 폴리이미드수지는 폐환(閉環)상태에서는 거의 불용(不溶), 불용(不融)이고, 가열에 의한 용융(溶融)도 안되기 때문에 접착성을 갖지 않는다. 그래서, 용착·피복의 용도에는 접착제가 사용되는데, 이 경우, 저온(180℃이하)가공성이나 작업성에 뛰어난 에폭시수지나 아크릴수지 등이 절연접착제로서 사용되는 일이 많다. 한편, 이 커버레이필름을 FPC의 회로면에 붙일 경우 일반적으로 에폭시접착제 등이 주류이지만, FPC와 접착하기 전에 커버레이필름에 대하여, 구멍뚫기 등의 가공을 해둘 필요가 있다. 이 FPC와의 위치맞추기는 거의 수작업에 가깝고, 작업성이 나쁜데다가 코스트도 더 드는 것이었다. 더구나, 이들 접착제는, 고온(250℃)이 되면, 접착제가 열화(烈化)하여 버리는 등, 내열성 등의 특성이 폴리이미드에 비교하여 열악하고, 베이스필름으로서 사용하는 폴리이미드의 특성을 충분히 살릴 수 없다고 하는 문제가 있었다.
- <6> 또, 예컨대 COL이나 LOC구조의 반도체 모듈에 있어서는, 반도체 칩과 리드프레임은 접착제에 의하여 고정되어 있고, 이 접착제에는 흡수 시에 계면(界面)이 박리하지 않을 것, 리플로뎀때나 온도 사이클 등의 열응력을 받았을 때에 계면이 박리하지 않을 것 등, 뛰어난 접착력이 요구된다. 또, 양산성의 관점에서 접착은 될 수 있는 한 단시간에 가능한 것이 요망되고, 사용형태에서, 비교적 저온에서 접착할 수 있는 것이 요망된다. 또한 패키지 구조로 하였을 때 접착제층에 흡수한 수분이 납땀할 때의 열에 의하여 수증기화하여서 패키지 균열이나 파열이 발생하는 수가 있고, 그것을 막기 위하여 접착제층의 흡습성이 낮은 것이 요구되는 등, 그밖에도 많은 요구특성이 있으며, 접착제의 선택은 반도체모듈의 제조에 있어서 중요한 과제로 되어 있다.
- <7> 그러나, 종래, 사용되는 접착제는 유전특성과 흡수특성에 관해서도, 전자회로부품으로서 요구되는 고수준을 충족할 수 없기 때문에, 금후의 고밀도 실장용도에는 대응할 수 없는 것이 지적되고있다. 또한, 에폭시수지를 포함한 종래의 반응경화성 수지는, 그 경화에 높은 온도와 긴 시간을 요하기 때문에 전기 전자기기의 고장을 유발하고, 전기·전자재료의 용도로서는 부적합하였다. 또한, 장시간의 포스트큐어 가 필요하고, 상기와 같은 고밀도 실장재료에는 더욱 고성능의 접착제가 강력히 요구되고 있었다.
- <8> 그런데, 근년 여러 가지 LOC구조나 COL구조의 반도체모듈이 개발되어 오고 있다. 예컨대, 특개평 3-12781호에는 LOC구조의 반도체모듈에 대하여 개시되어 있는데, 접착제층으로서 에폭시, 아크릴, 실리콘, 폴리이미드 중에서 선택된다고 기재되어 있을 뿐으로 구체적인 예시는 없고, 접착제층의 특성을 개선하는 것은 아니고, 종래 공지의 범용의 접착제가 사용되고 있는 것으로 추측된다.
- <9> 한편, 열가소성 수지로서 접착성을 부여하는 용도에 종래보다 널리 사용되고 있는 것의 하나로 FEP등의 불소수지가 있는데, 내방사선성이 극단적으로 나쁘다고 하는 문제가 있기 때문에 내방사선성이 요구되는 특정한 용도에는 부적당하였다. 상기 현상에 대하여 내방사선성, 내약품성, 저온특성, 접착성에 뛰어나고, 또한 유전특성 및 저흡수특성에 뛰어난 열융착성을 가진 필름의 개발이 기다려지고 있었다.
- <10> 또, FPC, 전선의 절연용 필름, 의료용 부품등 다양한 용도가 있는 폴리이미드계 수지를 사용한 튜브형상 필름은, 통상 얻어진 필름을 원통형상으로 구부려서 끝단부를 겹치고, 그 끝단부를 접착제를 개재하여 접착하여서 튜브형상으로 형성하고 있다. 그러나, 캐스트법에 의하여 제막(製膜)된 폴리이미드계 필름을 그 제조프로세스의 제약상, 가격이 비싸고, 더구나, 필름에는 접합부가 남는다.
- <11> 또, 접착불량이나 접착제에 열화가 생겼을 경우에는, 접합부에서 벗겨져 버린다고 하는 문제가 있었다. 특히 접착제를 사용할 경우에는 필름의 내열성이나 내약품성 등의 특성이 접착제의 특성에 의하여 제한되고 폴리이미드계 수지의 특성을 충분히 발휘할 수 없다고 하는 문제가 있었다.
- <12> 근년, 소립자물리학의 진전에 따라, 더욱 더 고에너지를 발생시키는 가속기의 건설이 진행되고 있다. 이 고에너지를 발생시키기 위해서는 대전류를 동전하고 강자장을 발생할 수 있는 마그네틱이 필요하며, 최근은 그 마그네틱의 선재로서 초전도선재를 사용한 초전도마그네틱이 사용되는 케이스가 늘고 있다.
- <13> 이 초전도선재의 재료로서 동을 주성분으로 한 산화물을 사용하는 일이 많은데, 초전도선재에 절연피복재를 피복시킬 때에 열경화형의 접착제를 사용하면, 열을 가함으로써 초전도선재의 산화의 비율이 변화하고, 마그네틱의 특성이 악화한다고 하는 일이 생긴다. 따라서, 이러한 용도에는 저온에서 경화, 접착하는 접착제의 사용이 불가결하다.
- <14> 또, 가속기는, 그 성질상 대량의 방사선이 발생한다. 근년은, 더욱 자장을 효율적으로 이용하기 위하여 초전도마그네틱을 될 수 있는 대로 소립자의 이동관의 가까이에 설치하게 되고, 또한 방사선의 영향을 받기 쉽게 되어 있다. 따라서, 초전도마그네틱에 사용되는 절연피복재나 접착제에는 뛰어난 내방사선성이 필요하게 되고 있다.
- <15> 또, 초전도용 선재의 피복에 있어서, 극저온하에서 사용할 경우, 폴리이미드필름에 에폭시수지를 주재로 한 열경화성 수지를 적층한 것이 사용되고 있었다. 그러나, 에폭시수지를 경화 시키는 데에 고온·장시간을 필요로 하고, 그 때문에 선재의 열화를 일으킨다고 하는 문제가 있었다. 또, 에폭시수지는 충분한 방사선성을 나타내지 않고, 더구나 금후 가속기의 에너지가 증대함에 따라, 발생하는 방사선량도 증대하는 것이 예상되기 때문에, 저온에서 접착하고, 또한 내방사선성에 뛰어난 접착제가 요구되고 있었다.
- <16> 또한, 종래, 액체헬륨 등의 극저온물질을 수용보존함에는, 내용기와 외용기의 이중벽구조로

되고, 이들 사이를 진공공간으로 하여 여기에 단열재를 충전하여서 이루어진 용기가 사용되고 있다.. 상기 단열재로서는, 폴리에스테르필름이나 폴리이미드필름등의 한쪽 면 또는, 양면에 알루미늄박을 붙이고, 혹은 알루미늄을 증착하여서 된 반사막과, 유리섬유포, 폴리에스테르안 등의 플라스틱안의 네트 등으로 이루어진 스페이서를 적층한 적층단열재가 사용되고 있다.

- <17> 그러나, 최근에는 액체헬륨 등을 필요로 하는 극저온기술이나 초전도기술이 급속하게 발달하고 보냉대상물의 형상도 복잡하게 되고, 또, 적층단열재의 설치공간도 협소하게 되는 경향에 있으나, 사용되는 단열재에 단열성 이외의 제 특성이 요구되게 되어 있다. 예컨대, 핵융합이나 가속기의 분야에 있어서는 고 자계를 발생시키기 때문에, 초전도마그넷이 필요불가결하게 되어 있으나, 이들 단열재에는 강도나 내방사선성이 요구된다. 그런데, 폴리에스테르필름등 범용 수지를 반사막의 플라스틱필름으로서 사용하면, 이러한 적층단열재는 방사선조사에 의하여 필름이 열화·변형하고, 충분한 단열성을 유지할 수 없게 되는 것이었다. 또, 단열재에 흡착하고 있는 물 등의 불순물 성분이 액체헬륨 등의 냉각제에 혼입하면 냉각제의 효과가 저하하기 때문에, 사전에 단열재를 가열하여서 불순물을 증발 등에 의하여 제거하지만, 폴리에스테르필름 등에서는, 내열성에 뒤떨어지기 때문에, 충분한 고온에서 가열할 수가 없고, 가열 시간의 장시간화, 불순물의 잔류 등의 문제점이 있었다.
- <18> 또, 플라스틱필름으로서 예컨대 경화형 폴리이미드필름(카네부치화학공업주식회사 제, 상표 아피칼)과 같은 내열성, 내방사선성 등을 가진 필름을 사용한 경우는, 경화형 폴리이미드필름은 그 자체에 접착성이 없기 때문에, 접착제를 필요로 한다.
- <19> 따라서, 그 성능이 접착제에 의하여 좌우되고, 또, 내열성, 내방사선성에 뛰어난 접착제가 없기 때문에, 폴리이미드필름을 사용하는 것에 의한 효과는 작았다.
- <20> 다음에, 초전도용 선재의 피복에 있어서, 저온에서 접착하고, 또한 내방사선성에 뛰어난 접착제로서, 저온경화형의 폴리이미드계 접착제를 사용하면 선재의 열화를 막을 수 있으나, 이 경우, 상온에서의 경화도 비교적 빠르게 진행되기 때문에 접착제의 B스테이지에서의 수명(셀프라이프)의 짧고, 적층필름으로서 시장에 유통될 용도로는 사용할 수가 없었다.
- <21> 또한, 전자기기의 발달에 따라, 그것을 사용하는 콘덴서에 관해서도 고 성능화가 요구되고 있다. 통상 플라스틱콘덴서의 유전체에 사용되고 있는 유전성 박막으로서, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 범용수지가 사용되고 있으나, 이것들은, 내열성이 부족하고, 이 때문에 이들 범용수지를 사용한 콘덴서는, 내열성이 부족하고 그 용도에 한계가 있었다.
- <22> 이상에서, 상기의 현상에 대해서는, 선재피복용 열융착성 적층필름의 개발, 적층단열재의 반사막이나 콘덴서의 유전체 박막등, 전자모듈의 접착제용의 재료, 또 기타의 분야에서도 여러 가지 용도에 대응하기 때문에, 가공성, 내열성, 내약품성, 접착성 등을 가진 필름이나 튜브의 개발이 기다려지고 있었다.
- <23> 그래서, 상기 각 분야에 있어서의 문제를 해결하는 방법의 하나로서, 그 열융착성을 가진 필름재료로서 지방족기를 가진 폴리이미드가 제안되고 있는데, 값이 싼 데다가 실용적인 연화온도를 가지며, 열융착성이 있고, 내열성, 내약품성에도 뛰어난 반면, 폴리머의 분자량이 극히 낮기 때문에, 필름에 자기지지성이 없고, 무른 필름밖에 얻을 수 없기 때문에 캐스트법에 있어서, 지지체로부터 박리하는 것이 곤란하고, 지지체상에서 충분히 가열하여서 이미드화시켰을 경우는 필름과 지지체가 밀착하여 버리고, 박리불능으로 되기 때문에, 상기 목적으로 사용하는 것은 곤란하였다.
- <24> 한편, 방향족 폴리이미드필름중, 비열가소성 및 열경화성 이미드계수지는 일반적으로 불용·불용이고, 폴리이미드의 형태로는 가공할 수 없다. 또, 열가소성 이미드계수지에 있어서도 그 용융점도가 높기 때문에 가공온도가 높은 특수한 성형기를 사용할 필요가 있다. 예컨대, 폴리에테르이미드(일본 GE사제, 상표 울템)는 그 성형온도가 340~425℃로 대단히 높고, 일반적인 성형기로는 성형할 수 없으며, 가공온도가 높은 특수한 성형기가 필요하였다. 다른 가공법으로서는, 비열가소성 이미드계 수지와 마찬가지로, 상술한 바와 같이, 폴리이미드의 전구체인 폴리이미드산의 용액으로부터 유연법(流延法)(캐스트법)에 의하여 박막을 만들고, 그 후 건조, 폐환(이미드화)시켜서 필름을 제막하는 것이 일반적이었다.
- <25> 그러나, 그 높은 흡수성에 의하여 성형체로서의 용도가 한정된다고 하는 결점이 있었다.
- <26> 또, FPC의 베이스필름이나 커버레이필름으로서 사용되는 동장적층판에 사용되는 절연접착제로서, 최근 폴리이미드계이면서 접착제로서 사용되는 예가 제안되고 있다. 예컨대, 특개평2-138789호에서는, 3'3, 4'4-벤조페논테트라카르본산 이무수물과 방향족 디아민으로부터 얻어지는 방향족 폴리이미드와 폴리머레이미드를 혼합한 수지조성물로부터 얻어지는 접착필름을 사용하여, 폴리이미드필름 등의 기재(基材)와 동박(銅箔)을 접착시키는 FPC의 제조방법이 제안되고 있다. 또, 특개평5-179224호나 특개평5-112768호에서는, 여러 가지 가열가압 압착할 수 있는 열가소성 폴리이미드 접착재료에 대해서 제안되고 있다. 또, 근년, 전자모듈의 제조에 있어서도, 내열성에 뛰어난 폴리이미드계의 접착제도 개발되어 오고 있다.
- <27> 이들 폴리이미드계 접착제는 용융유동성에 뛰어나고, 가열압착시킴으로써 뛰어난 접착성을 나타내며, 내열성에 뛰어난 접착제이고, FPC의 베이스필름으로서 사용되는 폴리이미드필름의 특성을 충분히 발휘할 수 있으나, 300℃이상의 고온으로 가열하지 않으면 접착할 수 없다고 하는 문제가 있었다.
- <28> 또한, 이들 접착제는 공기중의 수분에 의하여 용이하게 흡습하여 버리고, 보관중에 전기 특성이 나빠지기 때문에 폴리이미드의 상태로 보관하는 것이 곤란하였다. 따라서, 이들 접착제는 예컨대 필름형상의 접착시트로서는 공급할 수 없고, 접착제로 사용할 경우, 사용시는 그 전구체인 폴리이미드산의 용액을 베이스필름 또는 커버레이필름으로서 사용할 절연필름상에 도포하여 건조시키고 나서 가열하여 이미드화시키고, 접착제층을 형성한다고 하는 복잡한 공정이 필요하며 FPC등의 작제를 보다 간소화하는 방법이 요구되고 있었다.
- <29> 또, 반도체모듈의 제조에 있어서는, 접착시의 가열에 의하여 반도체칩에 불량이 생기는 일이 있으며, 생산성이 나빠진다고 하는 문제가 있었다. 또, 접착제층이 흡습함으로써, 납땀할 때의 열에 의하여 수분이 수증기화하여 패키지에 크랙이 발생하거나 파열한다고 하는 문제가 있는등 반도체모듈 용도에는

사용하기 어려운 것이었다. 또, FPC의 제조공정 중에 접착제층이 흡습하여 버리는 일도 있었다. 그 결과, 접착제층의 전기특성이 나빠지고, 최종제품의 품질 저하의 원인이 되는 일이 있었다.

<30> 특개평6-261217호나 특개평6-291152호에는 반도체모듈용의 리드프레임에 대하여 개시되어 있으며, 그 접착제층으로서 열가소성 폴리이미드를 사용한다고 기재되어 있다. 그러나, 이들 발명중의 열가소성 폴리이미드는 종래 공지인 것이라고 추측되며, 특개평 6-261217호에서는 패키지구조로 하였을 때의 각 구성재료의 열팽창계수의 정합(整合)을 도모함으로써 접착에 고온을 요하더라도 열에 의한 잔류해자의 영향을 없애도록 하고 있다. 또, 특개평 6-291152호에서는 열가소성 폴리이미드와 열가소성 폴리에테르아미드이미드를 적층하여 접착제 층을 형성하고 열가소성 폴리에테르아미드이미드가 용융하여 반도체 칩을 접착할 수 있도록 하고 있다.

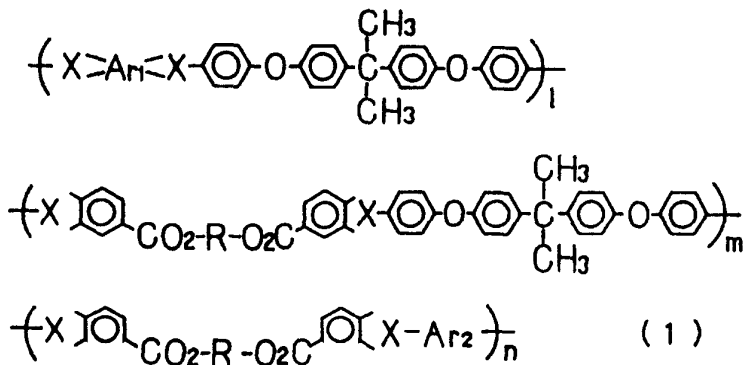
<31> 그러나, 이 종래 공지인 접착제를 사용하고 있던 것으로는 어느 경우도 패키지 크랙을 없앨 수는 없고, 반도체모듈의 신뢰성을 근본적으로 개선할 수는 없다. 그래서, 열융착성, 접착성의 특성을 가지고, 또한 수분의 흡수가 낮고, 패키지 크랙이 생긴다고 하는 트러블이 없는 접착제 재료가 전자모듈에도 요구되고 있었다.

<32> 또, 플라스틱콘덴서에 있어서는, 더욱 내열성이 요구되는 곳에서는, 폴리이미드필름 등의 내열성 수지필름이 사용되고 있다. 그러나, 종래의 폴리이미드필름은 불용, 불용이고, 가공성에 뒤지기 때문에, 전극을 스퍼터링에 의하여 형성하거나, 혹은 폴리이미드의 전구체인 폴리아미드산의 상태로 금속전극에도포하고, 그후 이미드화를 하는 등에 의하여 가공하고 있다. 그런데, 이들 방법으로는 장치가 복잡하고, 또 유독가스가 발생하기 때문에 처리설비가 필요한 것 등, 간편함에 뒤지고 있었다. 또한, 종래의 폴리이미드필름은 흡수율이 높고, 공기 등의 수분을 흡수하기 때문에 유전율이 변화하고, 신뢰성에 뒤지고 있었다.

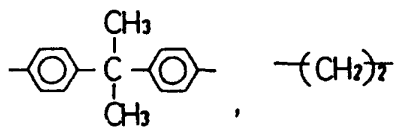
<33> 그래서, 본 발명자 등은 상기 종래의 문제점을 해결하고 튜브형상 필름이나, 단열재, 금속선 등의 피복재료, 전자기기 등의 사용가능한 환경을 넓히는 전자회로 부품재료를 제공하는 등의 이점을 갖춘 신규내열성 열가소성 수지 및 그것을 원료로 한 여러 가지 재료를 제공하는 것을 목적으로 예의 연구를 거듭한 결과, 기계강도, 내방사선성, 내약품성, 저온특성, 내열성, 가공성 및 접착성에 뛰어나고, 저흡수성과 뛰어난 유전특성을 동시에 만족하는 열융착성을 가진 신규 공중합체를 발견하고, 이것을 주성분으로 한 열가소성 폴리이미드계 수지를 원료로 함으로써, 상기 특성을 이용하여 여러가지 문제점을 해결할 수 있는 필름, 분립체, 필름, 선재피복용 열융착성 필름, 적층단열재, 전자모듈, 및 콘덴서를 생각하기에 이르렀다.

<34> [발명의 개시]

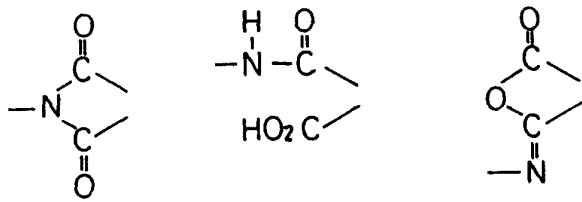
<35> 본 발명의 관계된 열융착성을 가진 신규 공중합체의 요지로 하는 바는, 100℃~250℃의 유리전이점과 1%이하의 흡수율과 3이하의 유전율을 아울러 갖고, 일반식(1)



<37> (식중, Ar₁은 4가의 유기기, Ar₂는 2가의 유기기, R은,

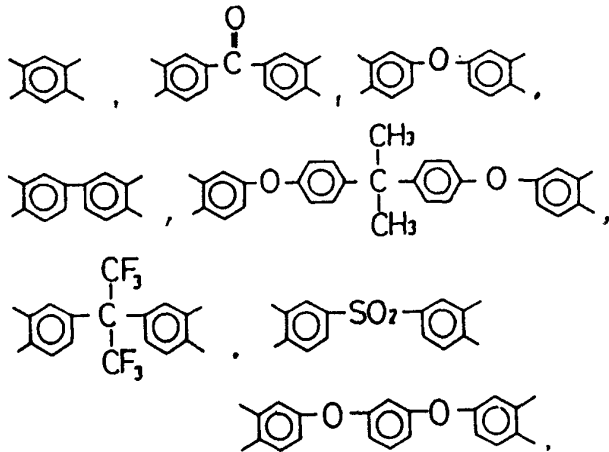


<39> 으로부터 선택되는 2가의 유기기를 나타내고, X는,



<41> 으로부터 선택되는 3가의 결합기이다. 또, m,n은 0 또는 1이상의 정수이고, m과 n의 합은 1이상, 1은 1이상의 정수이다.)로 표시되는 것에 있다.

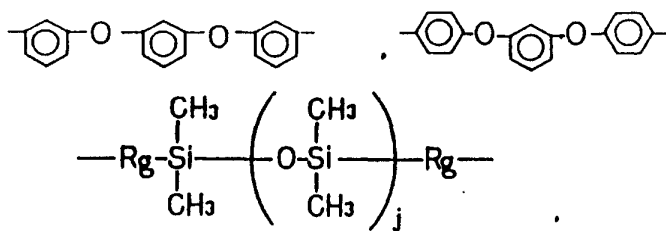
<42> 또, 상기 열융착성 공중합체에 있어서, 일반식(1)중의 Ar₁이



<44> 에 나타낸 4가의 유기기의 군으로부터 선택되는 적어도 1종인 것에 있다.

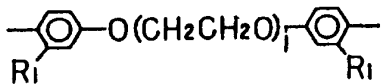
<45> 또한, 상기 열융착성 공중합체에 있어서, 일반식(1)중의 Ar₂가 Rg: 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 패닐기

<46> (j는 1~10의 정수)

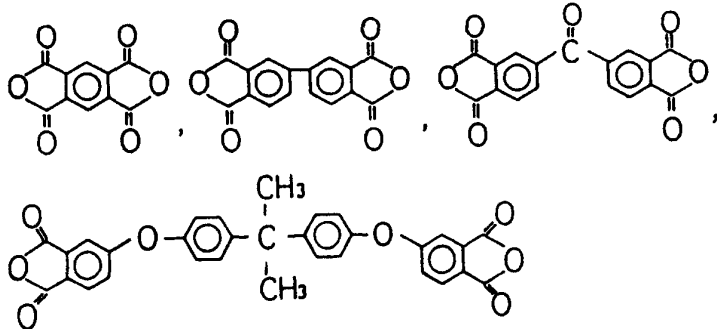


<48> R_i:수소, 메틸기 (i는 1~4의 정수)

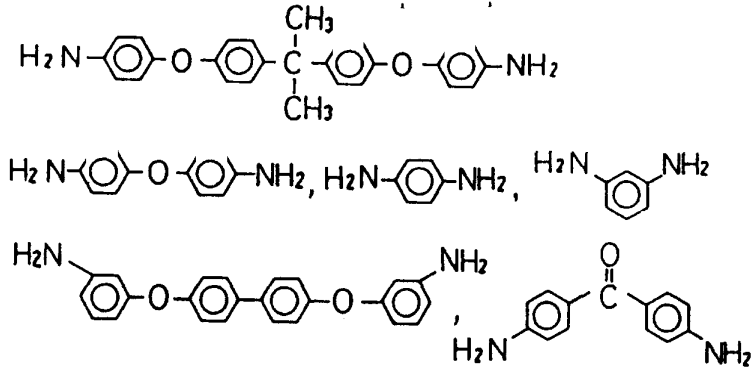
<49> 에 나타낸 2가의 유기기의 군으로부터 선택되는 적어도 1종인 것에 있다.



<51> 또한, 상기 열융착성 공중합체가,



<53> 으로 표시되는 적어도 1종 이상의 산이무수물과,



<55> 으로 표시되는 적어도 1종 이상의 디아민을 성분으로 하는 것에 있다.

<56> 다음에, 본 발명에 관계된 분립체의 요지로 하는 바는, 상기 열융착성을 가진 신규공중합체를 주성분으로 하는 열가소성 폴리이미드계 수지가 분립체형상으로 형성되어서 이루어진 것에 있다.

<57> 다음에, 본 발명에 관계된 필름의 요지로 하는 바는, 상기 열융착성을 가진 신규 공중합체를 주성분으로 하는 열가소성 폴리이미드계 수지가 필름형상으로 형성되어서 이루어진 것에 있다.

<58> 또한, 본 발명에 관계된 필름의 다른 요지로 하는 바는, 상기 열융착성을 가진 신규 공중합체를 주성분으로 하는 열가소성 폴리이미드계 수지가 튜브 형상으로 형성되어서 이루어진 것에 있다.

<59> 또, 상기 필름의 제조방법의 요지로 하는 바는, 상기 열융착성을 가진 신규 공중합체를 주성분으로 하는 열가소성 폴리이미드계 수지를 충분히 건조시킨 후, 용융압출기에 충전하고, 용융압출법에 의하여 튜브형상으로 성형하는 것에 있다.

<60> 또, 본 발명에 관계된 필름이 또 다른 요지로 하는 바는, 내열성수지로 된 베이스필름층과 상기 열융착성을 가진 신규 공중합체를 주성분으로 하는 열가소성 폴리이미드계 수지로 된 열융착체층으로 이루어진 것에 있다.

<61> 또, 본 발명에 관계된 필름의 또 다른 요지로 하는 바는 상기 열융착성을 가진 신규 공중합체를 주성분으로 하는 열가소성 폴리이미드계 수지로 된 필름층과 전기적 양도체로 된 도체층으로 구성되는 것에 있다.

<62> 또한, 본 발명에 관계된 필름의 또 다른 요지로 하는 바는, 내열성 수지로 된 베이스필름층과, 상기 열융착성을 가진 신규 공중합체를 주성분으로 하는 열가소성 폴리이미드계 수지로 된 중간층과, 전기적 양도체로 된 도체층으로 구성되는 것에 있다.

<63> 다음에, 본 발명에 관계된 적층단열재의 요지로 하는 바는, 상기 열융착성을 가진 신규 공중합체를 주성분으로 하는 열가소성 폴리이미드계 수지로 된 플라스틱필름의 한쪽면 또는 양면 또는 내부에 금속층을 형성하여서 이루어진 반사막과, 플라스틱양으로 된 네트형상 스페이서를, 이 스페이서를 개재하여서 인접하는 반사막끼리 직접 접촉하지 않도록 번갈아 적층하여서 이루어진 것에 있다.

<64> 또, 상기 적층단열재에 있어서, 스페이서가 50데니어 이하의 플라스틱양의 직물 또는 편물로 이루어지고, 네트형상으로 형성한 것에 있다.

<65> 또한 상기 적층단열재에 있어서, 상기 반사막이 금속박의 한쪽면 또는 양면에 동시에 또는 순번으로, 상기 열융착성을 가진 신규 공중합체를 주성분으로 하는 열가소성 폴리이미드계 수지의 용융체 또는 용액을 막 형상으로 형성하여 경화시켜서 얻은 것에 있다.

<66> 또, 상기 적층단열재에 있어서, 상기 반사막이 금속박의 한쪽면 또는 양면에 동시에 또는 순번으로, 상기 열융착성을 가진 신규 공중합체를 주성분으로 하는 열가소성 폴리이미드계 수지의 전구에의 용액을 막형상으로 형성하여, 건조후 이미드화시켜서 얻은 것에 있다.

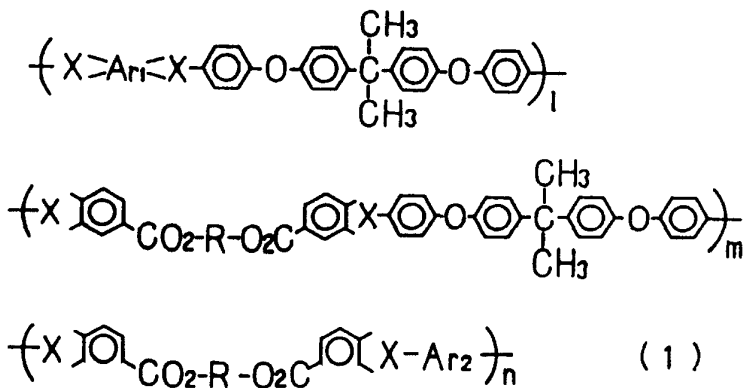
<67> 또한, 상기 적층단열재의 제조방법의 요지로 하는 바는 이 반사막과 네트형상 스페이서를 번갈아

적층하고, 열가소성 폴리이미드계 수지에 의하여 접착한 것에 있다.

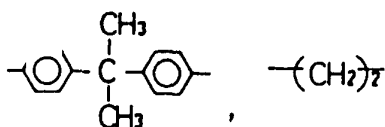
- <68> 또, 상기 적층단열재의 제조방법의 다른 요지로 하는 바는 이 반사막과 네트형상 스페이서를 번갈아 적층하고, 봉착한 것에 있다.
- <69> 또, 본 발명에 관계된 전자모듈의 요지로 하는 바는 적어도 리드프레임과 전자소자가 직접 또는 간접으로 접착체층에 의하여 접합되고, 이 리드프레임의 일부를 제외하고 수지로 밀봉된 전자모듈에 있어서, 상기 접착체층이, 상기 신규 공중합체를 주성분으로 하는 열가소성 폴리이미드계 수지로 이루어진 것에 있다.
- <70> 다음에, 본 발명에 관계된 콘덴서의 요지로 하는 바는, 상기 열융착성을 가진 신규공중합체를 주성분으로 하는 열가소성 폴리이미드계 수지를 유전체층으로서 사용하는 것에 있다.

도면의 간단한 설명

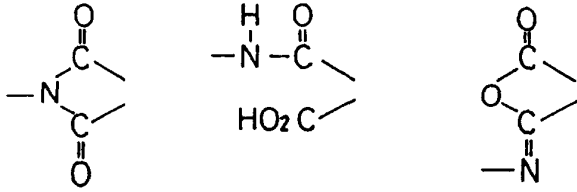
- <71> 제 1 도, 제 2 도 및 제 3 도는 모두 본 발명에 관계된 적층필름의 선재 피복방법을 설명하기 위한 사시설명도이다. 제 4 도는 본 발명에 관계된 적층 필름의 또 다른 선재피복방법을 설명하기 위한 단면설명도이고, 동도(a)는 피복 과정을 나타낸 도면, 동도(b)는 가공후의 피복된 상태를 나타낸 도면이다.
- <72> 제 5 도는 본 발명에 관계된 적층단열재의 1예를 나타낸 사시설명도이고, 제 6 도, 제 7 도 및 제 8 도는 모두 본 발명에 관계된 적층단열재에 사용되는 반사막의 1예를 나타낸 단면확대설명도이다. 제 9 도 및 제 10 도는 모두 본 발명의 적층단열재의 봉착의 1예를 나타낸 평면설명도이다. 또, 제 11 도는 본 발명의 적층단열재의 접착의 1예를 나타낸 평면설명도이다.
- <73> 제 12 도는 본 발명에 관계된 전자모듈의 1실시예인 반도체모듈의 1예를 나타낸 단면설명도이고, 제 13 도는 본 발명에 관계된 전자모듈에 사용되는 접착체층의 다른 실시예를 나타낸 사시설명도이다. 제 14 도는 본 발명에 관계된 전자모듈에 있어서의 접착체층의 형성방법의 다른 예를 나타낸 단면설명도이다. 제 15 도, 제 16 도, 제 17 도 및 제 18 도는 모두 본 발명에 관계된 전자모듈의 다른 실시예인 반도체모듈의 다른 예를 나타낸 단면설명도이다.
- <74> 제 19 도(a)내지 (c)는 본 발명에 관계된 콘덴서의 제조공정을 나타낸 요부파단 사시설명도이다. 제 20 도는 본 발명에 관계된 콘덴서의 다른 제조공정을 나타낸 사시설명도이다.
- <75> 제 21 도는 실시예 8에 기재한 열융착성을 가진 신규공중합체로 이루어진 열가소성 폴리이미드 분립체의 용융압출점도와 온도와의 관계를 나타낸 도면이다.
- <76> [발명을 실시하기 위한 최량의 형태]
- <77> 본 발명에 관계된 열융착성을 가진 신규공중합체는, 뛰어난 내열성, 가공성, 자흡수특성, 및 유전특성을 아울러 갖고 있다. 또, 이 공중합체는 100℃로부터 250℃의 사이에서 명확한 유리전이점을 갖기 때문에, 유리전이점에 가까운 온도에서 가공함으로써, 필름이나 튜브 등으로 성형하고, 또, 라미네이트함으로써 여러 가지 피착체, 예컨대 폴리이미드필름이나 동박 등의 금속, FPC등에 접착할 수 있다. 따라서, 본 발명에 관계된 신규 공중합체 또는 공중합체 분립체는, 필름으로 가공하여, 다시 플렉시블 동장적층판, 선재피복의 열융착 적층 필름 적층단열재, 전자모듈 및 콘덴서 등의 재료로서 광범한 분야에서 상기 특성을 살릴 수 있는 것이다.
- <78> 상세히 말하면, 본 발명은 이러한 열융착성 공중합체는, 일반식(1)



- <80> (식 중, Ar₁은 4개의 유기기, Ar₂은, 2개의 유기기, R은,



<82> 으로부터 선택되는 2가의 유기기를 나타내고, X는

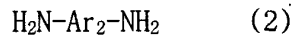


<84> 으로부터 선택되는 3가의 결합기이다. 또, m, n은 0 또는 1 이상의 정수이고, m과 n의 합은 1 이상, 1은 1 이상의 정수이다.)로 표시되고, 또, 이 공중합체는, 100~250℃의 유리전이점을 가지며, 또한, 뛰어난 흡수율을 나타내고, 20℃의 순수 물에 24시간 침지하는 조건에서의 흡수율은 1%이하이고, 또한, 뛰어난 유전특성을 나타내며, Q미터법에 있어서의 1MHz의 유전율은 3이하라고 하는 특성을 갖는 것이다.

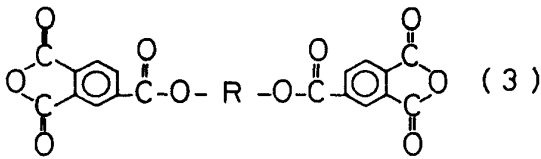
<85> 이들 뛰어난 흡수특성 및 유전특성에 의하여 금후의 고밀도 실장용도에 대응할 전자회로 부품재료 등으로서 적합하게 사용할 수 있다.

<86> 이하에 본 발명의 실시의 형태에 대하여 설명한다. 최초로 본 발명에 관계된 신규 공중합체의 제조방법에 대하여 기술하겠는데, 이러한 공중합체는 전구체로서 폴리아미드산 공중합체를 거쳐서 생성된다. 그래서 먼저, 전구체인 폴리아미드산 공중합체의 제조방법의 1예부터 설명한다.

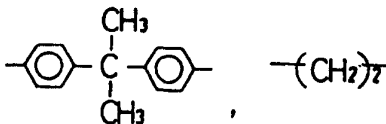
<87> 폴리아미드산 공중합체는, 산이무수물과 디아민성분을 유기용매 중에서 반응시키는 것으로부터 얻어지는데, 본 발명에 있어서는, 먼저, 아르곤, 질소 등의 불활성 가스분위기 중에 있어서, 일반식(2)



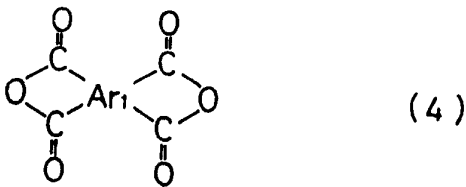
<89> (식 중, Ar₂는 2가의 유기기를 나타냄.)로 표시되는 디아민을 유기용매 중에 용해, 또는 확산시킨다. 이 용액에 일반식(3)



<91> (식 중, R은,



<93> 에 나타난 2가의 유기기로 이루어진 군으로부터 선택됨.)으로 표시되는 1종 또는 2종의 에스테르산이무수물만, 또는 이 에스테르산이무수물과 일반식(4)



<95> (식 중, Ar₁은 4가의 유기기를 나타냄.)로 표시되는 1종 또는 2종 이상의 유기테트라카르본산이무수물과의 혼합물을, 고체의 상태 또는 유기용매용액의 상태로 첨가하고, 폴리아미드산의 전구체인 폴리아미드산 용액을 얻는다. 또, 이 반응에 있어서, 상기 첨가순서와는 반대로, 먼저, 에스테르산이무수물만, 또는 에스테르산이무수물과 유기테트라카르본산과의 혼합물의 용액을 만들고, 이 용액 중에 고체형상의 디아민 그 자체 또는 디아민의 유기용매용액 또는 슬러리를 첨가하여도 좋다. 이 때의 반응온도는 -10℃~50℃가 바람직하고, 더욱 바람직하기는 -5℃~20℃이다. 반응시간은 30분간~3시간이다. 이러한 반응에 의하여, 열가소성 폴리아미드산의 전구체인 폴리아미드산이 생성된다.

<96> 다음에, 이 전구체인 폴리아미드산 용액으로부터 폴리아미드를 얻기 위해서는, 열적 및/또는 화학적으로 탈수폐환(이미드화)하는 방법을 사용하면 된다.

<97> 열적으로 탈수폐환하는 방법으로는, 상기 폴리아미드산의 용액을 지지판이나 PET등의 유기필름, 드럼, 또는 엔들레스벨트 등의 지지체 상에 유연 또는 도포하여서 막형상으로 하고, 유기용매를 증발시킴

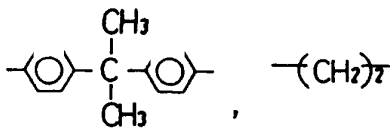
으로써 자기지지성을 갖는 막을 얻는다. 이러한 유기용매의 증발은 150℃이하의 온도에서 약 5분~90분간 행하는 것이 바람직하다. 이어서, 이것을 가열하여 건조이미드화하고, 본 발명에 관계된 열가소성 폴리이미드로 이루어진 폴리이미드막을 얻는다. 가열할 때의 온도는 150~350℃의 범위가 바람직하지만, 250~300℃가 특히 바람직하다. 가열할 때의 승온속도에 제한은 없으나, 서서히 가열하여서 최고온도에 이르는 것이 바람직하다. 가열시간은, 필름의 두께나 최고온도에 의하여 다르지만, 최고온도에 도달하고 나서 10초~10분의 범위가 바람직하다. 자기지지성을 갖는 막을 가열하여 건조이미드화할 때는, 자기지지성을 갖는 막을 지지체로부터 박리하고, 그 상태로 단부를 고정하여 가열함으로써 선평창계수가 작은 공중합체를 얻을 수 있다.

<98> 화학적으로 탈수폐환(이미드화)하는 방법으로는, 상기 폴리이미드산 용액에 화학량론 이상의 탈수제와 촉매량의 제 3 아민을 가한다. 그 후, 열적으로 탈수하는 경우와 마찬가지로 가열하여 가는데, 열적으로 탈수하는 경우보다도 단시간에 본 발명에 관계된 열가소성 폴리이미드로 이루어진 폴리이미드를 얻을 수 있다.

<99> 열적으로 이미드화하는 방법과 화학적으로 이미드화하는 방법을 비교하면, 화학적 방법이, 폴리이미드의 기계강도가 크고 또한 선평창계수가 작아진다.

<100> 또, 폴리이소이미드 공중합체를 얻기 위해서는, 상술한 폴리이미드 생성에 있어서의 반응물질, 즉, 디아민 및 테트라카르본산이무수물을 디시클로카르보디이미드(DCC)등의 디이미드 및 트리플루오초산 등의 카르보산으로 치환한 뒤에, 이 폴리이미드 생성과 마찬가지로의 반응을 행하면 된다.

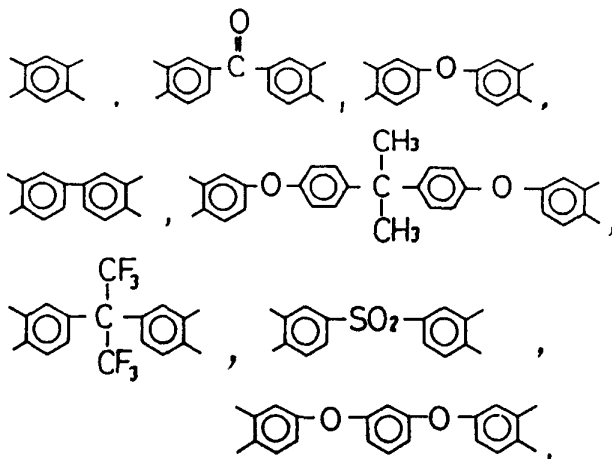
<101> 본 발명에 사용되는 상기 일반식(3)으로 표시되는 에스테르산 이무수물로서는, 여러 가지 에스테르산이무수물을 사용할 수 있으나, 보다 구체적으로는, 제 특성의 밸런스면에서 일반식(3)중의 R1



<103> 으로부터 선택되는 2가의 유기기인 에스테르산이무수물을 주성분으로 하는 것이 더욱 바람직하다.

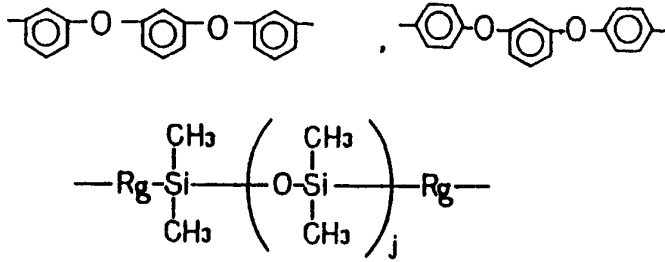
<104> 상기 R에 의하여 특정되는 에스테르산이무수물은, 1종류로 사용하여도 2 종류의 혼합물로서 사용하여도 좋다.

<105> 또, 상기 일반식(4)로 표시되는 유기테트라카르본산이무수물로서는, 본질적으로는 여러 가지 구조의 유기테트라카르본산이무수물이 사용 가능하지만, 일반식(4) 중의 Ar₁이 방향족기를 가진 4가의 유기기인 유기테트라카르본산이무수물을 사용하는 것이 바람직하다. 보다 구체적으로는, 이 Ar₁이



<107> 으로부터 선택되는 4가의 유기기인 유기테트라카르본산이무수물을 주성분으로 하는 것이 더욱 바람직하다. 상기 Ar₁에 의하여 특정되는 유기테트라카르본산이무수물은, 1종류로 사용하여도 2종류 이상의 혼합물로서 사용하여도 좋다.

<108> 또한, 일반식(2)로 표시되는 디아민화합물로서는, 본질적으로는 여러 가지 디아민이 사용가능하지만, 보다 구체적으로는, 제 특성의 밸런스면에서 일반식(2)중의 Ar₂가



<110> R_g : 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 페닐기

<111> (j는 1~10의 정수)

<112> R₁ : 수소, 메틸기 (i는 1~4의 정수)

<113> 로부터 선택되는 2가의 유기기인 디아민을 주성분으로 하는 것이 더욱 바람직하다. 상기 Ar₂에 의하여 특정되는 디아민은, 1종류로 사용하여도 2종류 이상의 혼합물로서 사용하여도 좋다.

<114> 다음에, 일반식(1)로 표시되는 열융착성을 가진 신규 공중합체에 있어서의 블록단위의 반복수 m, n은 각각 0 또는 1 이상의 정수지만, 100~250℃의 유리전이점과 1%이하의 저흡수율 및 3 이하의 유전률을 발현하기 위해서는, m과 n의 합이 1 이상이 아니면 안된다. 단, m, n이 각각 15를 넘으면, 공중합비가 치우치고, 공중합시키는 것의 효과가 작아진다. 구체적으로는, 유리전이점이 지나치게 높아지기 때문에, 저온접착성을 인정하기 어렵게 된다. 따라서 m, n은 각각 15 이하인 것이 바람직하다. 또, 1로 나타내지는 반복수는, 충분한 기계강도를 발현하기 위하여 1 이상의 정수가 아니면 안되고, 이것은, 필름에 대한 자기지지성의 부여에도 기여한다. 또한, 공중합체 1분자 중에 m, n의 값이 다른 단위가 존재하여도 좋으나, m, n의 값이 같은 것이 바람직하다. 이 블록의 반복에 의하여, 공중합체는 구성된다.

<115> 또, 이 공중합체의 분자량에 대해서는, 본 발명에 관계된 열융착성을 가진 신규 방향족 폴리이미드에 관해서도, 그 전구체인 방향족 폴리아미드산에 관해서도 특히 제약은 없으나, 생성되는 폴리이미드 수지의 강도를 유지하기 위해서는, 수평균분자량이 5만 이상, 그 위에 8만 이상, 특별히 10만 이상, 그 위에 12만 이상이 바람직하다. 또한, 폴리이미드의 분자량을 직접 측정하는 것은 곤란하기 때문에, 본원에 있어서의 폴리이미드의 분자량에 관한 기술은, 간접적 방법에 의하여 얻은 측정치에 의한 추측이다. 즉, 본원에 있어서는, 전구체인 폴리아미드산의 분자량의 측정치에 의하여 폴리이미드의 분자량을 환산하고, 이 환산치를 폴리이미드의 분자량으로 간주하기로 한다.

<116> 폴리아미드산의 생성반응에 사용되는 유기용매로서는 예컨대 디메틸술폰, 디에틸술폰, 디에틸술폰계 용매, N, N'-디메틸포름아미드, N, N'-디에틸포름아미드 등의 포름아미드계 용매, N, N'-디메틸아세트아미드, N, N'-디에틸아세트아미드 등의 아세트아미드계 용매 등을 들 수 있다. 이것들을 1종류의 용매만으로 사용할 수도, 2종류 혹은 3종류 이상으로 이루어진 혼합용매로 사용할 수도 있다. 또, 이들 극성용매와 폴리아미드산의 비용매로 이루어진 혼합용매도 사용할 수도 있고, 폴리아미드산의 비용매로서는, 아세톤, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 벤젠, 메틸셀로솔브 등을 들 수 있다.

<117> 또, 촉매로서 사용되는 제3아민으로서, 피리딘, α-피콜린, β-피콜린, γ-피콜린, 트리메틸아민, 트리에틸아민, 이소퀴놀린 등이 바람직하다.

<118> 상기 제법에 의하여 얻어진 본 발명에 관계된 열융착성을 가진 신규 방향족 공중합체는, 뛰어난 내열성, 열가소성, 접착성, 저흡수특성 및 저유전특성을 병유한다고 하는 특징을 갖고 있다. 또한, 저흡수특성 및 저유전특성의 발현기구는 분명하지는 않지만, 이미드 오원환(五員環)에 근접하는 에스테르기에 의하여, 전자의 치우침을 저감하고 있기 때문은 아닌가고 추찰된다.

<119> 다음에, 본 발명에 관계된 열융착성을 가진 공중합체로 이루어진 분립체는, 상술한 폴리이미드의 전구체인 폴리아미드산 용액으로부터, 열적 및/또는 화학적으로 탈수폐환(이미드화)하는 방법에 의하여, 필름형상으로 형성 후 이미드화시키고, 그후 분쇄하여 얻어진다.

<120> 또, 본 발명에 관계된 열융착성을 가진 신규 공중합체로 이루어진 분립체를 얻는 다른 방법로서는, 열적으로 이미드화시키는 방법에 있어서는, 화학량론 이상의 탈수제를 가하고, 용액의 온도를 높여서 교반하면서 방치하면, 이미드화가 완결한 분체가 석출하여 나온다. 이 분말을 건조시킴으로써 소망하는 폴리이미드 분립체가 얻어진다. 또, 화학적으로 이미드화하는 방법으로서, 상기 폴리아미드산 중합체의 용액에 화학량론 이상의 탈수제와 촉매량의 제3아민을 가하여, 실온에서 수시간 교반한 후, 메탄올, 물 등의 비용매(貧溶媒)에 떨어뜨리고, 실형상 또는 덩어리형상으로 현출시킨 후, 건조, 분쇄하면 소망하는 폴리이미드 분립체가 얻어진다.

<121> 또한, 본 발명에 관계된 열융착성을 가진 신규 공중합체에, 나일론, 폴리초산비닐, 폴리염화비닐, 폴리테트라플루오에틸렌, 폴리메타크릴산메틸 등의 열가소성 수지, 필러 등을 배합함으로써, 기계강도, 접착성 등의 제 특성을 향상시킨 신규 공중합체를 주성분으로 하는 수지조성물을 얻을 수도 있다. 이 수지조성물에 의하여, 본 발명에 관계된 분립체를 얻을 수도 있다.

<122> 또, 상기의 제법에 의하여 얻어진 열융착성을 가진 신규 공중합체로 이루어진 분립체는, 뛰어난 내열성, 열가소성, 접착성, 저흡수특성 및 저유전 특성을 병유한다고 하는 특징을 갖고 있다. 또한, 이러한 특성을 가진 열융착성 공중합체의 분립체는, 상술한 통상의 폴리이미드의 제막방법으로는, 그 제법의 특성에서 기껏 200μm~300μm의 두께가 한도인 것에 대하여, 본 발명에 관계된 공중합체 분립체를 압출 성형함으로써, 더욱 두꺼운 필름을 간편하게 얻을 수 있다. 상기의 열융착성 공중합체의 제 특성을 가진 필름은, 통상의 제막방법으로 얻은 필름과 마찬가지로, 커버레이용 접착제, 플렉시블 프린트기판, 초전도

용 선재 등의 절연 피복용 적층필름, 본딩시트로서 적합하고, 또한, 실재나 기재로서 사용할 수 있다. 또, 기타의 용도로서는, 튜브나 카테테르, 정착롤러, 0링, 베어링축의 피복 등에 적합한데, 기계강도, 내방사선성, 내약품성, 저온특성, 내열성, 가공성, 접착성, 저흡수율, 유전 특성을 발휘하는 한에 있어서 용도는 한정되지 않는다.

- <123> 다음에, 상술한 제법에 의하여 얻어진 공중합체를 주성분으로 한 필름은, 상술의 뛰어난 제 특성을 갖고, 또한, 100℃~250℃라고 하는 유리전이점을 가진 상기 신규 공중합체의 특성을 가진다. 따라서, 기계강도, 특히 필강도가 높은 접착력을 가짐으로써, 접착체로서의 용도에 최적이다. 또한, 유리전이점이 다른 폴리이미드계 수지에 비교하여 낮은 까닭에, 저온에서 접착할 수 있기 때문에, 다른 수지의 경우에 생기는, 가열온도에 의한 전자부품이나 초전도선재의 품질의 저하 등의 위험이 없고, 또 내열성을 갖기 때문에, 접착제층 자신의 열화, 전기전자부품의 고장을 유발하는 등의 위험이 없다. 이 때문에, 전자부품에 사용하는 튜브형상 필름이나 적층필름이나 또한 가속기에 사용하는 선재피복용 적층필름에 사용할 수 있다. 또 접착성을 갖기 때문에, 수지나 금속과의 접착이 용이하고, 예컨대, 선재피복용으로 사용한 경우는, 그 위에 유전율이 3이하로 작기 때문에, 선재에 통전할 때, 유전손실이 적고, 요컨대, 선재의 가열을 억제할 수 있고, 마그네틱 쉐이팅(발열 등에 의하여 초전도 상태가 깨지는 것)하는 것을 막을 수 있다. 또, 플렉시블 동장 적층판에 사용한 경우도, 포스트큐어 등에 견디고, 최적이다. 또한 저흡수율이기 때문에, 반도체 모듈의 접착제층에 사용하였을 경우에, 패키징크랙이나 파손의 원인인 흡수성이 거의 없기 때문에 적합하다. 또, 내약품성, 및 내방사선성, 저온특성을 가짐으로써, 각 용합이나 가속기의 분야에 있어서의 단열체로서 필름이 열화 변형하는 일없이, 단열성을 유지할 수 있다.
- <124> 또한, 내열성을 갖는 것에 더하여, 뛰어난 유전특성을 가짐으로써, 콘덴서의 필름으로서도 최적이다. 즉, 이 열융착성을 가진 신규 공중합체로 이루어진 필름은 Q미터법에 있어서의 1MHz로 3 이하의 유전율을 가지며, "아피칼"시리즈(등록상표 : 폴리이미드필름, 카네부치 화학공업주식회사 제)와 같은 통상의 경화성 폴리이미드의 유전율이 3.2~3.3인 것에 비교하여 유전율이 작기 때문에, 유전손실이 작아지고, 그 결과, 가속기나 핵융합로 등의 초전도마그네틱 등을 사용하여 고자장에 피폭되는 분야에 있어서 발열을 억제할 수 있고, 적합하다고 할 수 있다. 또, 유전율이 낮기 때문에, 공중합체에 다른 물질을 가함으로써, 임의의 유전율을 갖는 유전체를 만드는 것이 가능해지고, 콘덴서의 유전체로서 최적으로 사용할 수 있다. 기타, 상기 특성을 활용할 수 있는 분야에서의 사용은, 한정되지 않는다. 또한, Q미터법이란, JISC6481에 준거하는 것에 의한 유전율의 측정방법을 의미한다.
- <125> 또, 상기 열융착성을 가진 신규 공중합체를 주성분으로 한 열가소성 폴리이미드계 수지에 의한 튜브형상 필름을 제조할 수 있다.
- <126> 상세하게는, 유리전이점이 100℃~250℃의 일반식(1)로 표시되는 열융착성을 가진 신규 공중합체를 주성분으로 하는 열가소성 폴리이미드계 수지를, 용융압출기에 투입하고, 유리전이점 이상으로 가열하여 용융시키고, 튜브형상으로 압출하여서 형성할 수 있다. 따라서, 얻어진 튜브형상으로 형성된 필름에는 접합부는 없고, 소재인 열융착성 공중합체의 필 특성을 충분히 발휘할 수 있으므로, 값싸고 치수정밀도 막두께 정밀도에 뛰어난 튜브형상으로 형성된 필름을 얻을 수 있다. 또, 이 튜브형상의 필름의 제조방법에 있어서, 열융착성을 가진 신규 공중합체를 충분히 건조시켜서 사용함으로써, 수지의 분해나 열가소 유동성이 악화하여 필름에 기포 등이 발생하는 현상을 막고, 치수정밀도 막두께 정밀도에 뛰어난 튜브형상의 필름을 얻을 수 있다.
- <127> 또한, 상기 튜브형상의 필름으로 사용하는 열융착성을 가진 신규 공중합체는, 단독으로 사용하여도 좋으나, 열전도성을 향상시키기 위하여 무기계 충전제를 혼합하여도 좋다. 이 때, 소위 무기계 충전제로서는 도전성 카본, 탈크, 티탄산 위스커, 질화보론 등을 예시할 수 있는데, 이것들만으로 한정되지 않는다. 또, 열융착성을 가진 신규 공중합체의 성능을 현저하게 저하시키지 않는다면, 안정제, 활제, 계면활성제, 안료, 폴리이미드계 수지 이외의 물질을 첨가하여도 좋고, 기타 첨가하는 물질의 종류는 특히 제한되지 않는다.
- <128> 또, 수지를 튜브형상으로 제막하는 용융압출법은, 필름, 시트, 파이프 등과 같은 엔드레스의 긴 것을 연속성형하는 방법으로는, 성형능력이 매우 높고, 대단히 경제성이 있는 성형법이다. 보다 구체적으로는, 열가소성 폴리이미드계 수지의 고체, 예컨대 필름 또는 그 분립체를 가열실린더(배럴)내에서 수지의 용점 이상의 온도로 가열하여 용융시키고, 선단의 다이(금형)로 형을 주면서 스크류로 압출하고, 이것을 물 또는 공기로 냉각·화시킴으로써 성형하는 것이다. 또한, 다이의 형상에 따라 여러 가지 단면형상의 성형품을 만들 수 있다. 또한, 여기서 사용되는 용융압출기로서는, 동업자이면 용이하게 유추할 수 있는 일반적인 용융압출기를 사용하는 것이 가능하다.
- <129> 상술한 바와 같이, 본 발명에 관계된 필름 중, 상기 열융착성을 가진 신규 공중합체를 주성분으로 하는 열가소성 폴리이미드계 수지에 의하여 튜브형상으로 형성되는 필름은, 수지의 용융점도가 낮기 때문에 용이하게 제막할 수 있고, 수지의 뛰어난 제 특성을 갖는 외에, 치수 정밀도 막두께 정밀도에 뛰어난 필름을 얻을 수 있다. 이 때문에, 얻어진 필름은, FPC, 절연용 필름, 시트벨트 등의 용도 외에, 의료용 부품, 광학용 기재, 그 위에 정밀전자부재 등 정밀성을 요하는 분야에도 이용가능하다.
- <130> 다음에, 본 발명에 관계된 적층필름은, 상술한 방법으로 얻어진 열가소성 폴리이미드계 필름을 아피칼(상표:카네부치 화학공업주식회사 제)과 같은 다른 종류의 폴리이미드필름으로 열압착시킴으로써, 얻을 수 있다. 그리고, 예컨대, 이 적층필름을 초전도선재에 감고, 유리전이점 근방의 온도로 열압착함으로써, 초전도선재의 특성을 훼손하는 일없이 초전도선재에 절연피복재를 피복할 수 있다.
- <131> 구체적으로는, 본 발명에 관계된 적층필름은, 내열성을 가진 폴리이미드 필름과, 유리전이점이 100℃~250℃이고, 특히 상기 일반식(1)로 표시되는 열융착성을 가진 신규 공중합체를 주성분으로 하는 열가소성 폴리이미드계 수지로 이루어진 열융착제층이 적층되어서 구성되는데, 이 열융착제층의 두께는, 1μm~50μm, 바람직하기는 5μm~20μm의 두께를 갖도록 형성된다. 열융착제층의 두께가 이것보다 두꺼우면, 용착에 즈음하여 열융착제층이 폴리이미드필름의 단부로부터 비어져 나오는 등, 가공상의 문제가 있을 뿐 아니라, 폴리이미드필름의 뛰어난 특성을 충분히 살릴 수 없게 된다고 하는 특성상의 문제가 있기 때문이다. 또, 그 두께가 이보다 얇으면 충분한 접착력을 얻을 수 없기 때문이다.

- <132> 또한, 본 발명에 있어서의 내열성을 가진 폴리이미드필름은, 폴리아미드이미드, 폴리에테르이미드 등의 준이미드재료로 이루어진 필름을 포함한 개념이고, 이것들을 사용할 수도 있다. 또, 내열성을 가진 폴리이미드필름으로서, 비 열가소성 또는 열경화성의 폴리이미드필름 외에, 본 발명의 열융착성을 가진 공중합체를 주성분으로 하는 열가소성 폴리이미드계 수지의 유리전이점보다도 충분히 높은 유리전이점을 가진 열융착성을 가진 공중합체로 이루어진 필름도 사용할 수 있다.
- <133> 이러한 폴리이미드필름의 두께는 5~150 μm 정도의 것을 사용할 수 있으나, 실용적으로는 10~125 μm 정도가 바람직하고, 또 특히 선재의 피복에 사용될 경우는 10~75 μm 정도가 보다 바람직하다. 폴리이미드필름의 두께가 이보다 얇으면, 적층체의 작제가 곤란하게 될 뿐 아니라, 적층필름이 사용과정에서 찢어지기 쉽게 되고, 또, 이보다 두꺼울 경우는, 선재로의 감기가 곤란하게 되기 때문이다.
- <134> 또, 이와 같이 필름형상으로 형성한 폴리이미드계 수지를 열압착시키는 것은 아니고, 상기 특정 구조의 공중합체의 전구체인 폴리아미드산 공중합체 용액을 지지체 대신에 직접 다른 폴리이미드필름 등의 절연재상에 유연·도포하여서 이미드화하거나, 혹은 상기 특정구조의 폴리이미드 중합체 용액을 다른 폴리이미드필름상에 도포·건조함으로써, 목적으로 하는 적층필름을 얻어오 된다. 기타, 분립체형상으로 형성한 폴리이미드계 수지를 사용하여, 다른 폴리이미드 필름상에서 압축 형성하여도 된다.
- <135> 그리고, 얻어진 본 발명에 관계된 적층필름은, 그대로 감아서 꺼내지고, 혹은 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 등의 필름을, 적층 필름의 열융착제층 쪽에 스페이서로서 배설하여 감아 꺼내져서, 예컨대, 선재피복에 사용할 적층필름으로 할 수 있다.
- <136> 이러한 적층필름은 선재피복용으로 사용할 경우는, 적당히, 소정의 폭으로 형성되고, 선재의 피복에 공여되는데, 본 발명에 있어서 열융착제층으로서 사용되는 상기 특정구조의 폴리이미드계 수지는, 그 조성에 따라 100~250 $^{\circ}\text{C}$ 의 사이에서 명확한 유리전이점을 갖고, 그 유리전이점에 가까운 온도에서 라미네이트함으로써 열융착성을 나타낸다. 따라서, 이 적층필름을 열융착제층을 안쪽으로 하여서 예컨대 선재 등에 감은 후, 유리전이점, 즉 100~250 $^{\circ}\text{C}$ 근방으로 가열함으로써, 적층필름의 열융착제층은 융해하여서 선재와 접합한다. 그 때문에, 선재는 가열에 의한 영향을 그다지 받는 일은 없고, 열화되는 일은 없다. 또, 이 폴리이미드계 수지는 저흡수율을 나타내고, 수분의 흡착에 의한 성능의 열화는 적다. 또한, 유전율이 3 이하로 작기 때문에, 선재에 통전할 때, 유전 손실이 적고, 결국은 선재의 가열을 억제할 수 있다. 또 내방사선성에 있어서 뛰어난 특성을 나타내는 것도 확인되고 있다.
- <137> 즉, 본 발명에 관계된 적층필름은, 저온에서의 가공성, 유연성, 접착성에 뛰어나고, 또한 수분의 흡착에 의한 성능의 열화가 적고, 선재에 피복하여 통전할 때의 유전손실이 적고, 또한 내방사선성에도 뛰어난 것이다. 이것은 특히 초전도용 선재 등의 피복에 적합한 것으로, 가속기용 초전도마그넷에 사용하는 용도에 최적인데, 기타 용도는 특히 한정되지 않는다.
- <138> 또한, 이러한 적층필름의 선재에의 피복은 통상 다음과 같이 하여서 행하여진다. 예컨대 제 1 도에 도시한 바와 같이 일정폭의 적층필름(10)을 선재(12)의 외주에 적층필름(10)의 양단부가 겹치도록 스파이럴형상으로 감은 후, 소정의 온도로 가열하고, 열융착층(14)을 융해시켜서 폴리이미드필름(16)을 선재(12)에 열융착시키는 것이다. 또, 제 2 도에 도시한 바와 같이, 적층필름(10)의 양단부가 접하여 겹치지 않도록 감는 것도 가능하다. 또한, 제 3 도에 도시한 바와 같이, 적층필름(10)의 폭을 선재(12)의 외주보다도 약간 길게 형성 하여놓고, 적층필름(10)을 선재(12)를 따라서 감아도 좋다.
- <139> 혹은, 제 4 도(a)에 도시한 바와 같이, 적층필름(10)을, 선재(10)의 외주에 열융착층(14)이 바깥 쪽이 되도록 조금 겹쳐서 감은 후, 다시 그 바깥쪽에 접착성을 갖지 않는 다른 필름(18)을 조금 겹쳐서, 혹은 조금 간격을 벌려서 감는다. 그리고, 이것을 가열가압하여서, 열융착층(14)을 융해시키고, 적층필름(10)의 조금 겹쳐진 폴리이미드필름(16)끼리 열융착함과 동시에, 바깥쪽에 감겨진 필름(18)을 열융착시켜도 좋다. 이러한 방법에 의하면, 제 4 도(b)에 도시한 바와 같이, 필름이 튜브형상으로 형성되고, 선재(12)에 접착하지 않는 상태로 선재(12)의 외주를 피복할 수 있다. 이러한 구성을 채용하면, 선재로서의 특성이 좋아지는 것이 인지되어, 바람직하다. 또한, 필름(18)은, 본 발명의 적층필름(10)을 구성하는 폴리이미드필름(16)과 같은 것이라도, 달라도 좋다.
- <140> 또한, 절연피복재를 선재에 피복하는 방법으로서, 본 발명에 있어서 열융착제층으로서 사용되는 상기 특정구조의 폴리이미드계 수지로 이루어진 필름과, 아피칼과 같은 다른 폴리이미드필름을 이중으로 겹치고, 그것들을 선재에 감아서, 열압착하는 방법도 있으나, 본 발명의 적층필름과 같이, 미리 다른 폴리이미드필름과 열융착제층이 적층되어서 이루어진 것을 사용함으로써, 그 취급이나 작업성이 용이해지고, 생산성이 향상하기 때문에 바람직하다.
- <141> 또, 본 발명에 있어서 열융착제층으로서 사용되는 상기 특정구조의 폴리이미드필름은, 그것 자체를 절연피복용의 재료로서 사용하는 것도 가능하고, 필름형상의 상기 폴리이미드수지와 박리지를 이중으로 겹쳐서 선재에 감고, 열압착한 후, 박리지를 벗기도록 하여서 사용하여도 좋다.
- <142> 또, 이 열융착성을 가진 폴리이미드계 수지를 열융착제층으로서 사용한 적층필름은 가속기용 초전도마그넷의 절연피복재용 열융착제로서 최적이지만, 핵융합로, 방사광시설, 방사선치료, NMR, 리니어모우터용 등의 초전도마그넷이 절연피복재, 혹은 초전도마그넷용 절연피복재, 그 위에 전선용 절연피복재 등 기타 용도는 특히 한정되지 않는다.
- <143> 상기와 같이 하여서 얻어진, 상기 열융착성 공중합체를 주성분으로 한 열가소성 수지로 이루어진 융착제층으로 구성하는 적층필름은, 선재피복에 사용한 경우, 상기 열가소성 수지의 특성을 갖는 외에, 선재의 특성을 거의 열화시키지 않는 온도범위 내에서 가열융착시킬 수 있다. 따라서, 피복된 선재의 초전도성 등의 특성을 손상하는 일없이, 필름으로 피복할 수 있다.
- <144> 또한, 상기 열융착성을 가진 신규 공중합체를 주성분으로 한 열가소성 폴리이미드계 필름을 사용한 적층필름은, 상기와 같이 하여서 얻어진 본 발명에 관계된 열융착성을 가진 폴리이미드 공중합체로 이루어진 필름을 "아피칼"시리즈(등록상표 : 폴리이미드필름, 카네부치 화학공업주식회사 제)와 같은 폴리이미드필름과 동박과의 사이에 끼워서 맞붙여서 열압착하면, 수지층, 금속층과의 적층필름으로서도 용이

하게 얻을 수 있고, 예컨대, 플렉시블 동장적층판으로서 사용할 수 있다.

- <145> 또, 본 발명에 관계된 열융착성을 가진 신규 폴리이미드 공중합체의 전구체인 폴리이미드산 용액을 비열가소성 폴리이미드필름 상에, 흘러서 펴고, 또는 도포하여서 이미드화한 후, 이 적층필름의 접착면과 동박을 가열압착하여도 상기 적층필름을 얻을 수 있다. 반대로, 동박 상에 폴리이미드산 용액을 흘리거나 또는 도포하여 이미드화한 후, 이 접착면과 열가소성의 폴리이미드필름을 가열압착하던가, 또는, 그 접착면에 열경화성의 폴리이미드산 용액을 흘리거나 또는 도포하여 이미드화하여서 폴리이미드필름을 형성하여도 좋다. 또한, 비열가소성의 폴리이미드필름 대신에, 본 발명에 관계된 열융착성을 가진 신규 공중합체의 유리전이점보다 상당히 높은 유리전이점을 가진 열융착성의 폴리이미드 필름을 사용하여도 좋다.
- <146> 상기와 같이 하여서 얻어진 내열성 수지로 이루어진 베이스필름층과 상기 열융착성을 가진 신규 공중합체를 주성분으로 한 열가소성 폴리이미드계 수지로 이루어진 중간층과, 전기적 양도체로 구성되는 것을 특징으로 하는 적층필름은, 종래의 접착제를 사용한 경우에 비하여, 대단히 높은 내열성을 가지며, 또, 종래의 폴리이미드계 접착제에 비하여 비교적 저온·단시간의 열압착에 의하여 뛰어난 접착성을 나타내고, 대단히 간단하게 얻을 수 있으며, 예컨대 플렉시블 동장적층판 등에 사용할 수 있다.
- <147> 또, 이러한 적층필름은, 플렉시블 동장적층판으로서 사용한 경우는, 베이스필름층 및 중간층이 모두 폴리이미드로 이루어지고, FPC등을 만드는 경우에 있어서, 예컨대 동박을 에칭한 후에 알칼리에칭에 의하여 구멍뚫기 가공을 할 수 있고, 비교적 간단히 FPC를 만들 수 있다.
- <148> 또, 뛰어난 흡수특성 및 유전 특성에 의하여, 금후의 고밀도 실장용도에 대응할 전자회로 부품재료 등으로서도 적합하게 사용할 수 있다. 또, 충분한 기계적 강도를 발휘하기 때문에 높은 전도도 가진다. 또한, 본 발명에 관계된 열융착성을 가진 신규 공중합체에, 나일론, 폴리초산비닐, 폴리테트라플루오에틸렌, 폴리메타크릴산메틸 등의 열가소성 수지, 필러, 유리섬유 등을 배합함으로써, 기계적 강도, 접착성 등의 제 특성을 향상시킨 수지 조성물을 얻을 수 있고, 이 수지조성물로부터 본 발명에 관계된 적층필름을 만들 수 있고, 플렉시블동장적층판 등에 사용할 수 있다.
- <149> 다음에 본 발명에 관계된 상기 열융착성 공중합체를 주성분으로 한 열가소성 수지로 이루어진 반사막을 사용하여 적층단열재를 구성할 수 있다. 이 적층단열재는, 유리전이점이 100℃~25℃의 열융착성을 가진 신규 공중합체, 특히 상기 일반식(1)로 표시되는 열융착성을 가진 신규 공중합체를 주성분으로 한 열가소성 폴리이미드계 수지로 이루어진 플라스틱필름의 한쪽 면 또는 양면 또는 내부에 알루미늄 등으로 이루어진 금속층을 형성하여서 이루어진 반사막과, 플라스틱안으로 이루어진 네트형상 스페이서를 번갈아 적층하여서 구성된다.
- <150> 이하, 본 발명에 관계된 적층단열재의 실시의 형태에 대하여 도면에 의거하여, 구체적으로 설명한다. 제 5 도에 도시한 바와 같이, 적층단열재(20)는 반사막(22)과 스페이서(24)를 번갈아 적층하며, 스페이서(24)를 넣음으로써 인접하는 반사막(22)끼리 직접 접촉하지 않도록 구성되어 있다.
- <151> 반사막(22)은, 제 6 도에 도시한 바와 같이, 플라스틱필름(26)의 양면에 알루미늄 등으로 이루어진 금속박 또는 금속박막(28)을 형성한 것이다. 또한, 금속박 또는 금속박막(28)은 플라스틱 필름(26)의 한쪽 면에 형성하여도 좋다. 반사막(22)은 금속층(28)과 플라스틱필름(26)과의 적층체이고, 알루미늄 등의 금속박 또는 금속박막(28)은, 반사체로서 작용하고, 외부로부터의 열을 차단하는 역할을 하고 있다. 또, 플라스틱필름(26)은, 반사막(22)을 비열전도성으로 하고, 열전도에 의하여 온도가 상승하는 것을 막고 있다. 이들 금속박 또는 금속박막(28)과 플라스틱필름(26)을 접착시킴으로써, 금속박 또는 금속박막(28)이, 외부로부터의 열을 차단하여 반사막(22)에 단열성을 주고, 반사막(22)을 비 열전도성으로 하여, 열전도에 의한 온도상승을 막고 있다.
- <152> 여기서 사용되는 금속박 또는 금속박막(28)으로서, 알루미늄 외에, 내방사선성의 관점에서 납(연)등의 금속을 사용하여도 좋다. 예컨대, 알루미늄박으로 이루어진 반사막과 연박으로 이루어진 반사막을 번갈아 적층하여도 좋고, 혹은 연박으로 이루어진 반사막을 부분적으로 적층하는 것이라도 좋다. 또, 반사막은 필름의 한쪽 면에 알루미늄박을, 다른 면에 연박을 적층한 것이라도 좋다.
- <153> 여기서, 플라스틱필름(26)으로서 내방사선성을 갖지 않은 필름을 사용하였을 경우, 방사선 조사에 의하여 필름이 열화하여서, 반사막에 열전도성이 생기게 되고, 단열효과가 저하한다. 그래서, 본 발명에 있어서는, 플라스틱필름(26)으로서, 본 발명에 관계된 열융착성을 가진 신규 공중합체를 주성분으로 한 열가소성 폴리이미드계 수지필름을 사용하고 있다. 이러한 열가소성 폴리이미드계 수지는 뛰어난 내방사선성을 가지므로, 방사선 조사에 의한 필름의 열화 등에 의하여, 적층단열재(20)의 단열성이 저하하는 일이 없다. 즉, 본 발명에 관계된 적층단열재(20)에 내방사선성을 줄 수 있고, 그 결과, 핵융합이나 가속기의 분야에 있어서도 사용할 수 있는 적층단열재(20)를 제공할 수 있다.
- <154> 또한, 이 열가소성 폴리이미드계 수지로 이루어진 필름(26)은, 상술한 바와 같이, 유전율에 있어서, 통상의 경화성 폴리이미드의 유전율에 비하여 작기 때문에, 유전손실이 작아지는 효과가 있고, 가속기나 핵융합로 등의 초전도 마그넷등을 사용하여 고자장에 피복되는 분야에 있어서 발열을 억제할 수 있고, 적합하다고 할 수 있다. 또, 방사선조사에 의한 필름이 열화 등에 의하여 적층 단열재(20)의 단열성이 저하하는 일이 없다. 즉, 본 발명에 관계된 적층단열재(20)에 내방사선성을 줄 수 있고, 그 결과, 핵융합이나 가속기의 분야에 있어서의 단열재로서 이용할 수 있다.
- <155> 열가소성 폴리이미드계 수지필름(26)은, 공지의 방법에 의하여 폴리이미드 공중합체 용액을 얻은 후, 지지체 상에 흘리거나 또는 도포하여서 막형상으로 되게 하고, 건조시켜서 자기지지성을 갖는 막을 얻어서, 다시 가열하여 이미드화함으로써 얻어진다. 또, 폴리이미드 공중합체 용액에 화학량론 이상의 탈수제와 촉매량의 제 3아민을 가하여, 상기와 마찬가지로 이미드화하여서 열가소성 폴리이미드계 수지필름(26)을 얻어도 좋다. 이러한 방법에 의하여 얻어진 열가소성 폴리이미드계 수지필름(26)은 그 조성에 따라 100℃~250℃의 사이에서 명확한 유리전이점을 가지며, 유리전이점에 가까운 온도 또는 그 이상의 온도로 라미네이트함으로써, 금속박 등을 접착시킬 수 있다. 또, 이 열가소성 폴리이미드계 수지필름(26)은 내방사선성에 있어서도 뛰어난 특성을 나타내는 것이 확인되고 있다.

- <156> 구체적으로는, 상술한 열융착성을 가진 열가소성 폴리이미드계 수지를 사용하여 반사막(22)을 만드는 방법으로서, 열가소성 폴리이미드계 수지필름(26)의 양면에 알루미늄박(28)을 겹치고, 유리전이점에 가까운 온도 또는 그 이상, 예컨대, 150℃ 이상으로 가열하여서 압착함으로써 알루미늄박(28)을 접착시켜서 반사막(22)을 용이하게 얻을 수 있다. 이 때의 열가소성 폴리이미드계 수지필름(26)의 두께는, 6~25 μm 정도의 것이 적합하다. 또, 필름(26)의 한쪽면에 알루미늄박(28)을 겹쳐서 마찬가지로 열압착하고, 필름(26)의 한쪽 면에 금속층을 갖는 반사막을 만들어도 좋다. 또, 이러한 열가소성 폴리이미드계 수지필름(26)의 한쪽 면 또는 양면에 알루미늄증착을 하여서 금속박막(28)을 형성한 반사막(22)을 만들어도 좋다.
- <157> 또, 제 7 도에 도시한 바와 같은 반사막(30)은, 금속층(28)이 플라스틱 수지로 완전히 덮여 있으므로, 금속층(28)의 노출부에 의하여 열전도가 생기는 일도 없고 단열재로서 적합하다. 이 반사막(30)을 만드는 방법으로서, 알루미늄박(28)의 양면에 이 열가소성 폴리이미드계 수지의 용융체 또는 용액을 도포하고, 경화 기타의 처리를 하여서 상기 6~25 μm 정도의 두께의 필름(26)을 형성하여, 필름(26)의 내부에 금속층(28)을 갖는 반사막(30)을 만들 수 있다. 또한, 알루미늄박(28)의 한쪽 면에 열가소성 폴리이미드계 수지의 용융체 또는 용액을 도포하고, 마찬가지로 하여서 필름(26)의 한쪽 면에 금속층(28)을 갖는 반사막을 만들어도 좋다. 또는 알루미늄박(28)의 한쪽 면 또는 양면에 열가소성 폴리이미드계 수지의 전구체인 폴리이미드산 공중합체의 용액을 도포하고, 건조후 이미드화시켜서 만들어도 좋다.
- <158> 또한, 반사막을 작성하는 다른 방법으로서, 제 8 도에 도시한 바와 같이, 필름(32)으로서, 내열성, 내방사선성 등을 가진 경화성 폴리이미드계 수지로 이루어진 필름을 사용할 경우, 이 경화성 폴리이미드필름(32)의 한쪽 면 또는 양면에 열가소성 폴리이미드계 수지필름(34)을 개재하여 알루미늄박(28)을 배설하고, 이 열가소성 폴리이미드계 수지에 의한 알루미늄박(28)을 접착하여 반사막(36)을 작성하여도 좋다.
- <159> 이어서, 스페이서(24)는, 이 스페이서를 개재하여 인접하는 반사막(22)끼리 접촉하지 않도록 번갈아 적층시켜서 사용하는 것이다. 스페이서(24)는 적층단열재(20)의 비열전도성을 유지하고, 또, 각 반사막을 유효하게 이용하기 위하여 배설되는 것이며, 뛰어난 단열성을 가진 적층단열재(20)를 얻을 수 있다. 이 스페이서(24)가 존재하지 않으면, 열전도를 방지할 수 없고, 반사막(22), (30), (36)을 적층하는 효과가 저하하여 단열효과가 떨어지는 결과가 된다. 따라서, 적층단열재(20)의 단열성을 높이기 위해서는 스페이서(24)를 개재하여 반사막(22), (30), (36)을 적층하는 것이 필요하다.
- <160> 스페이서(24)는, 50데니어 이하의 플라스틱안을 네트형상으로 한 것이 바람직하나, 네트형상으로 형성하기 위해서는, 직물 또는 편물 또는, 시트형상의 것을 편칭한 것 등을 사용할 수 있다. 이것들은, 스페이서(24)로서 사용할 때에, 사용에 즈음하여 발 또는 코가 치우치지 않고, 또 발이나 코의 공간의 존재에 의하여 진동을 흡수하고, 또 단열의 효과를 나타내는 형상을 필요로 한다. 예컨대, 직물로서는, 여자직으로 짠 것, 또, 편물로서는, 왈텍스(waltex)뜨기 하여서 네트형상으로 형성한 것을 사용하는 것이 바람직하다. 여기서 여자직이란 경사가 다른 경사에 얽히면서 위사와 조합시킨 틈새가 있는 직조방법으로서, 네트형상의 스페이서를 얻는 데에 적합한 직조방법이다.
- <161> 이와 같이 사용되는 네트형상의 스페이서는, 50데니어 이하의 플라스틱 dis의 직물 또는 편물을 네트형상으로 한 것이 바람직하며, 적층수, 경량성, 층의 두께 또는 내진동성 등의 본 발명에 관계된 적층단열재의 사용상황에 의한 필요에 따라서, 사용할 안의 굵기를 적당히 결정하고, 목적에 부응하는 것을 얻을 수 있다. 예컨대, 설치공간이 좁고 적층수를 많게 할 경우나 경량으로 할 경우는, 25데니어 이하의 안을 사용함으로써 단열재의 적층수를 많게 하거나 경량의 단열재를 얻을 수 있다. 또, 층의 두께나 내진동성을 고려할 경우는, 25~50데니어의 안을 사용함으로써 층의 두께를 두껍게 하고, 내진동성을 좋게 할 수 있다. 또한 다른 굵기의 안을 2종류이상 혼직하여서 사용함으로써 단열재에 두께와 경량성을 줄 수 있다. 예컨대, 20데니어와 30데니어의 2종류의 안을 혼직한 것 등을 들 수 있다.
- <162> 또, 본 발명에서 사용되는 스페이서(24)는, 메쉬수가 JIS에 의하면, 1000~710 μm (Tyler법에 의하면 16~24)정도가 되도록 만들어진 것이 바람직하며, 특히 840 μm (Tyler법에 의하면 20) 전후가 적합하다. 메쉬수가 1000 μm 을 넘으면(마찬가지로 16미만), 스페이서(24)를 개재하여 인접하는 반사막(22)이 직접 접촉할 염려가 있고, 또, 메쉬수가 710 μm 미만이 되면(마찬가지로 24를 넘으면), 반사막(22)과 스페이서(24)와의 접촉면적을 필요이상으로 늘리는 결과가 되기 때문이다.
- <163> 또한, 플라스틱안으로서는 폴리에스테르나 폴리아미드의 안의 사용되는데, 더 적합한 것으로서는, 폴리이미드안이 있다. 또한, 열가소성 폴리이미드를 사용한 안을 사용하면, 그 자체가 열가소성을 갖기 때문에, 열가소성 폴리이미드 및 금속박만을 사용한 적층단열재를 만들 수 있고, 내열성, 내방사선성에 뛰어난 적층단열재가 간편하게 얻어진다. 여기서, 열가소성 폴리이미드는 구조를 한정하지 않으나, 특히, 반사막에 사용하는 열가소성 폴리이미드가 바람직하다. 이들 여러가지 안의 종류는 단독 또는 병용하여서 사용된다.
- <164> 또, 반사막(22)과 스페이서(24)와의 적층수는 특히 제한은 없고, 소정의 설치공간, 소망하는 단열도 등에 의하여 적당히 결정하면 좋는데, 통상 10~60층 정도가 적당하다.
- <165> 반사막(22)과 스페이서(24)의 적층의 방법에 대해서는, 상술한 제 5 도에서는, 반사막(22)과 스페이서(24)를 라인(38)을 따라서 봉착한 예를 나타냈으나, 양자를 열가소성 폴리이미드계 수지에 의하여 접착시켜도 좋다. 봉착, 접착등의 적층방법에 의하여, 반사막끼리의 어긋남을 방지하고, 또, 적층재 자신의 강도를 보강함으로써, 단열성, 내방사선성, 내진동성등의 적층재로서의 효과를 충분히 발휘시킬 수 있다. 여기서, 봉착에는, 좁은 플라스틱안을 사용하는 것이 바람직하다. 또, 봉착의 라인(38)은, 상술한 제 5 도에 나타낸 외에, 제 9 도, 제 10 도에 나타낸 바와 같이, 부분적으로 봉착한 것이라도 좋다. 또, 접착의 경우는, 열압착 등이 있는데, 상기 열가소성 폴리이미드계 수지를 접착제로서 사용하여도 좋다. 또, 제 11 도에 도시한 바와 같이, 열가소성 폴리이미드계 수지필름(34)을 직각형으로 절단한 것을 반사막(22)과 스페이서(24)와의 사이에 끼우고, 열압착한 것이라도 좋다.
- <166> 상기와 같이 하여서 얻어진, 상기 열융착성 공중합체를 주성분으로한 열가소성 폴리이미드계 수

지로 이루어진 플라스틱필름과 플라스틱안으로 이루어진 네트형상 스페이서를 적층하여서 이루어진 적층 단열재는, 수지의 특성에 따라, 뛰어난 내방사선성을 가지며, 유전율이 작으므로, 가속기나, 핵융합로내 나, 우주공간에 있어서의 단열재로서 사용할 수 있다.

- <167> 다음에, 본 실시예에 관계된 반도체모듈은, 적어도 리드프레임과 반도체 칩이 직접 또는 간접으로 접착제층에 의하여 접합되고, 이 리드프레임의 일부를 제외하고 수지로 봉합되어서 패키지화되어 있으며, 그 접착제층으로서 특정구조의 열가소성 폴리이미드수지를 사용한 것을 특징으로 한다. 보다 구체적으로는, 예컨대, 제 12 도에 도시한 반도체모듈(40)은 다이패드가 없는 리드프레임(42)을 사용하고, 그 인너리드(44)와 반도체칩(46)을, 특성의 열가소성 폴리이미드수지로 이루어진 접착제층(48)을 개재하여 고정하고, 반도체칩(46)의 전극단자(50)와 인너리드(44)와의 사이를 본딩와이어(52)에 의하여 결선한 후에, 리드프레임(42)의 일부를 제외한 그 둘레를 수지(54)로 봉합하여 패키지구조로 한 것이다.
- <168> 이러한 반도체모듈(40)에 있어서, 인너리드(44)와 반도체칩(46)을 고정함에는, 어느 특성의 열가소성 폴리이미드수지를 필름형상으로 형성하여서 인너리드(44)와 반도체칩(46)사이에 넣고, 그 유리전이점에 가까운 온도로 가열압착시키면 되고, 그 접착제층(48)에 의하여, 인너리드(44)와 반도체칩(46)은, 고정됨과 동시에 절연된다.
- <169> 열가소성 폴리이미드수지는 절연성을 나타내며, 충분한 기계강도를 가지므로, 이와 같이 필름형상으로 형성하여서 접착제 필름으로 사용할 수 있는데, 예컨대, 제 13 도에 도시한 바와 같이, 아피칼(등록상표:폴리이미드필름, 카네부치 화학공업(주)제)과 같은 베이스필름이 되는 비열가소성의 폴리이미드필름(48a)의 양쪽에, 상술한 열가소성 폴리이미드수지로 이루어진 층(48b)을 형성하여 양면접착시트(48)를 만들고, 이 양면접착시트(48)를 상기 접착제층으로서 사용하여도 좋다. 본 실시예는 특히 절연성이 요구되는 경우에 바람직하다.
- <170> 또, 제 14 도에 도시한 바와 같이, 인너리드(44)의 선단에, 그 전구체인 폴리이미드산 용액을 도포하여서 건조시키고, 다시 가열하여 이미드화하여서 접착제층(48)을 형성하고, 반도체칩(46)을 배설하여서 가열압착 시키도록 하여도 좋다. 또, 폴리이미드산용액을 도포하여서 건조시킨 후, 이미드화와 동시에 반도체칩(46)을 접착시켜도 되는 등, 접착방법은 특히 한정되지 않는다.
- <171> 이상, 본 발명에 관계된 전자모듈의 1예로서, 반도체모듈의 실시예를 설명하였는데, 본 발명은 이들 실시예 만으로 한정되는 것은 아니고, 예컨대, 제 15 도에 도시한 바와 같이, 리드프레임(42)위에 접착제층(48)을 개재하여 반도체칩(46)을 고정하여서 이루어지는 것 같은 COL구조의 반도체모듈(56)이라도 좋다.
- <172> 또, 제 16 도에 도시한 반도체모듈(58)과 같이, 방열판(60)을 리드프레임(62)에 접착제층(48)을 개재하여 일체화하여서 이루어지는 열방산형 리드프레임의 상면에 반도체칩(64)을 접착제층(48)에 의하여 접착하고, 몰드수지(66)로 봉합하여 패키지화하거나, 제 17 도에 도시한 반도체모듈(68)과 같이, 방열판(60)의 리드프레임(62)과 반대쪽의 면을 몰드수지(66)로부터 노출시킨 것이라도 좋다.
- <173> 또, 제 18 도에 도시한 반도체모듈(70)과 같이, 동박(72)과 폴리이미드 필름(74)을 본 발명에서 말하는 접착제(48)에 의하여 접착하여서 이루어진 3층 구조의 TAB테이프를 사용하여, 반도체칩(76)과 TAB 인너리드(78)를 와이어를 사용하지 않고 접합하여, 수지(80)로 봉합하여서 패키지화한 것이라도 좋다.
- <174> 기타, 도면은 생략하지만, 본 발명에서 말하는 접착제는, 수지로 봉합하여서 패키지화되어 패키지 내에 접착제층을 포함하는 것 같은 구조의 반도체모듈에 있어서 바람직하게 사용할 수 있고, 어떠한 구조의 반도체모듈에 적용하여도 좋다. 또, 본 발명은 상술한 바와 같은 반도체모듈에 한정하는 것은 아니고, 기타의 전자소자를 사용한 전자모듈에 대해서도 적용할 수 있는 것이며, 기타, 본 발명은 그 취지를 일탈하지 않는 범위 내에 당업자의 지식에 기초하여, 여러 가지 개량, 변경, 수정을 가한 태양으로 실시할 수 있는 것이다.
- <175> 본 발명에 관계된 전자모듈의 접착제층으로서 사용된 특정구조의 공중합체를 주성분으로 한 열가소성 폴리이미드계 수지는, 그 공중합체의 조성에 의하여 100℃로부터 250℃의 사이에서 명확한 유리전이점을 가지며, 유리전이점에 가까운 온도로 가열압착함으로써 뛰어난 접착성을 나타내며, 저온에서의 접착성에 뛰어나 있음과 동시에, 뛰어난 내열성을 나타내는 것이다. 또, 20℃의 순수 중에 24시간 담그었을때의 흡수율이 1%정도라고 하는 저흡수율을 나타낸다. 기타, 방사선의 조사에 의하여 변질·변색 등이 생기지 않는 내방사선성이 확인되고 있는 등, 뛰어난 특성을 아울러 가지고 있다.
- <176> 따라서, 상기의 특성을 가진, 열가소성 폴리이미드수지는, 비교적 저온에서 더구나 단시간에 뛰어난 접착성을 나타내는 접착제층에 적합하며, 반도체모듈의 제조공정에 있어서, 매우좁게 형성된 인너리드라도, 반도체칩과 튼튼하게 접착시킬 수 있고, 본 발명의 반도체모듈은, 제조 시에 반도체칩이 접착시의 가열에 의한 영향을 받는 일이 없고, 생산성에도 뛰어난 것이 된다. 더구나, 접착제층의 흡수율이 낮음으로써, 패키지구조의 내부에 수분이 들어가기 때문에 생기는 패키지 크랙의 발생이 없고, 패키지의 신뢰성이 대폭으로 향상되게 된다. 또, 본 발명의 반도체모듈은, 접착제층의 내열성이 뛰어나고 있기 때문에 리플로뎀때나 온도사이클 등의 열응력을 받았을 때에 계면이 박리하는 일이 없고, 또한, 방사선을 받을 가능성이 있는 기기로서의 이용을 도모할 수도 있다.
- <177> 다음에, 상기 열융착성 공중합체를 주성분으로 한 열융착성을 가진 열가소성 폴리이미드계 필름을 유전체층으로서 사용하여 특성이 양호한 콘덴서를 만들 수 있다. 본 발명에 관계된 콘덴서의 제조방법은 특히 제한되지 않는다. 예컨대, 상기 열가소성 폴리이미드필름과 동박 혹은 알루미늄 등의 금속박을 번갈아 적층하고, 그 열가소성 폴리이미드계 수지의 유리전이점보다 높은 온도로 열압착함으로써 얻어진다. 혹은, 그 열가소성 폴리이미드계 필름과 동박 혹은 알루미늄의 금속박을 번갈아 적층한 것을 번갈아 두루 감고, 열압착함으로써 콘덴서를 만들어도 좋다. 그리고, 그 후 전극부를 설치하던가, 혹은 그대로 배선기판에 실장하여 납땀된다.
- <178> 구체적으로는, 예컨대, 제 19 도(a)에 도시한 바와 같이, 상기 열가소성 폴리이미드계 수지필름(유전체층)(90)과 동박 혹은 알루미늄박 등의 금속박(내부전극)(92)을 번갈아 적층하고, 이어서 그 열가

소성 폴리이미드계 수지필름(90)의 유리전이점 가까이 그 것보다도 높은 온도, 즉 100~250℃로부터 그 이상의 온도로 열압착하여서 일체화시킨다. 그리고, 제 19 도(b)에 도시한 바와 같이, 유전체층(90)과 내부전극(92)이 번갈아 적층되어서, 이 내부전극(92)이 1장 걸러 양단부의 표면에 완전히 노출하도록 배치되고, 바람직하기는 양단이 절단되어서, 내부전극(92)의 단부가 노출하도록 된다. 그 후, 제 19 도(c)에 도시한 바와 같이 단부에 노출하는 내부전극(92)을 각각 외부전극(94)에 의하여 연결하여서, 적층형의 콘덴서(96)가 만들어진다. 또한, 외부전극(94)은 반드시 필요하지는 않고, 그대로 배선기반에 실장하고 납땜하는 등 하여서 내부전극(92)을 연결시키는 것도 가능하다.

<179> 또한, 콘덴서의 설계에 있어서, 그 정전용량은, 유전체층으로서 사용하는 수지의 유전율이나, 유전층의 두께, 전극면적들에 의하여 결정되며, 목적의 정전용량의 콘덴서를 얻기 위하여 유전체층의 두께를 두껍게 하고싶을 경우에는 제 19 도와 같이 필름(90)과 금속박(92)을 1장씩 번갈아 적층하는 것은 아니고, 소정의 두께가 되도록 복수장의 필름(90)을 적층하여서 사용하여도 좋다.

<180> 또, 이와 같이 필름형상의 열가소성 폴리이미드계 중합체를 사용하는 것은 아니고, 열가소성 폴리이미드 공중합체 분립체를 눌러 굳힘으로써 소정의 두께의 층의 필름을 형성하여서, 상기와 마찬가지로 금속박 등과 일체화 시키도록 하는 것도 가능하다. 또, 이러한 열가소성 폴리이미드계 공중합체 분립체와 금속박을 소정의 틀에 채워넣고, 가열하여서, 일체화시키도록 하여도 좋다. 혹은, 분립체형상의 열가소성 폴리이미드계 공중합체 분립체를 용융압출성형에 의하여 필름을 만들어도 좋고, 두꺼운 필름을 얻을 때는, 이러한 방법이 적합하다.

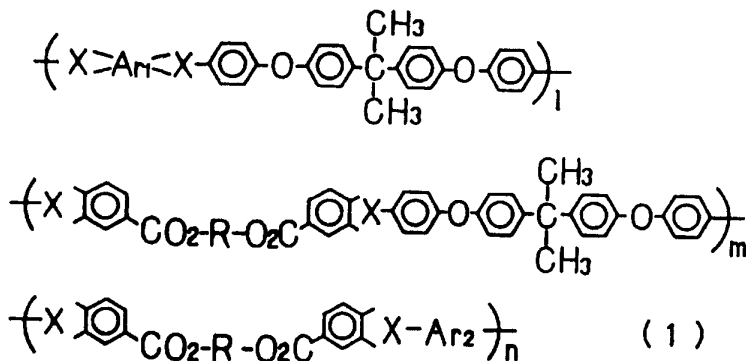
<181> 또한, 본 발명에 관계된 콘덴서의 유전체층에 사용할 상기 특정구조의 열융착성을 가진 신규 공중합체에, 나일론, 폴리초산비닐, 폴리염화비닐, 폴리테트라플루오에틸렌, 폴리메타크릴산메틸 등의 열가소성 수지, 필러등을 배합함으로써, 기계강도, 접착성 등의 제 특성을 향상시킨 수지조성물을 얻어서, 이것을 콘덴서의 유전체층에 사용할 수도 있다.

<182> 또, 본 발명에 관계된 콘덴서에 사용될 전극으로서, 상술에서는 동박, 알루미늄박 등의 금속박을 사용한 예를 나타냈으나, 기타 흑연 등의 도전체, 땀납등 모든 도체 및 도체박, 반도체가 생각되며, 어떤 전극을 사용하여도 좋다.

<183> 또, 본 발명의 콘덴서의 다른 형태로서, 제 20 도에 도시한 바와 같이, 상기 특정구조의 열가소성 폴리이미드계 수지필름(98)과 금속박(100)을 적층한 것에 리드선(102)을 형성하고, 그것을 번갈아 감아서 히트시일함으로써 일체화하여서 감아 넣는 타입의 콘덴서(104)를 만들어도 좋다. 기타, 평행판 콘덴서나 원통형콘덴서 등을 만들어도 좋고, 그 형태 및 제조방법은 특히 한정되지 않는다.

<184> 이상에 든 콘덴서의 제조방법 이외에, 통상의 폴리이미드계 수지필름을 유전체층에 사용하는 방법과 마찬가지로 이 열가소성 폴리이미드계 수지필름의 전구체인 폴리이미드산 공중합체 용액을 동박 등의 금속박상에 도포하여, 이미드화 시킴으로써, 본 발명에 관계된, 콘덴서를 만들어도 좋다. 또, 이 폴리이미드산 공중합체를 필름형상, 덩어리형상, 가루형상 기타 형상을 한정되지 않는 상태에서 이미드화시키고, 그것을 유기용매에 녹이고, 열가소성 폴리이미드 용액으로 하고, 금속박상에 도포하고, 용매를 건조 시킴으로써 만들어도 좋다.

<185> 이 경우, 일반식(1)



<187> 에 있어서의 Ar_1 기, Ar_2 기, R기, X기의 종류, 1, m, n의 비등에 의하여, 녹는 유기용매의 종류, 용해도는 변화한다.

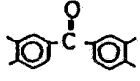
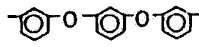
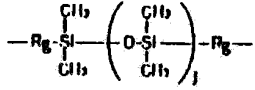
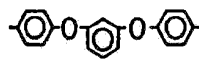
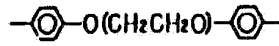
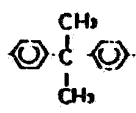


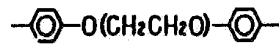

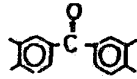
<188> 또, 기존의 장치를 이용하여서, 이러한 열가소성 폴리이미드계 수지필름의 표면에 스퍼터링에 의하여 전극을 형성하도록 하여도 좋다.

<189> 또한, 상기 열융착성을 가진 신규 공중합체를 주성분으로 한 열가소성 폴리이미드계 필름을 유전체층으로서 사용한 콘덴서는, 종래의 콘덴서보다 낮은 흡수율을 가지고 있기 때문에, 콘덴서의 용도를 넓히고, 또, 수지가 접착성을 갖기 때문에, 간편하게 콘덴서를 제조할 수 있다. 또, 내열성, 내약품성, 내방사선성 등 가혹한 조건이 요구되는 분야에 있어서의 사용을 가능케 한다.

<190> 이상, 본 발명에 관계된 열융착성을 가진 신규공중합체를 주성분으로 한 열가소성 폴리이미드계 수지를 재료로 한 분립체, 필름, 적층단열재, 전자모듈 및 콘덴서의 유용성을 밝히기 위하여, 실시의 형태에 대하여 설명하였는데, 본 발명은 이것에 의하여 한정되는 것은 아니고, 본 발명은 그 취지를 일탈하지 않는 범위에서 당업자의 지식에 기초하여, 여러 가지 개량, 변경, 수정을 가한 태양으로 실시할 수 있는 것이다. 이하에 실시예에 의하여 본 발명을 보다 구체적으로 설명하겠는데, 본 발명은 이들 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

- <191> 처음에, 본 발명이 실시예에 있어서 사용할 비스(2-(4-아미노페녹시)에틸)에테르의 조제방법을 설명하고, 실시예의 참고에 도움이 되게 한다.
- <192> P-니트로페놀Na염의 합성
- <193> 메커니컬스탈러를 부착한 용량 1리터의 분리플라스크에, 192.99g(1.39mol)의 P-니트로페놀과 55.5g(1.39mol)의 수산화나트륨을 물 500cc에 용해시킨 수용액을 넣었다. 100℃로 4시간 반응시킨 후, 실온으로 되돌렸다. 이대로 반응용액을 밤새 정치한 바, 결정이 석출하였으므로, 여과상 위에서 결정을 모았다. 물을 제거하기 위해서, 톨루엔으로 결정을 세정하고, 건조시킨바, 165.57g(수율:70.3%)의 Na염을 얻었다.
- <194> 비스(2-(4-니트로페녹시)에틸)에테르의 합성
- <195> 적하(適下)깔대기와 메커니컬스탈러를 부착한 1리터의 분리플라스크에 74.5g(0.46mol)의 P-니트로페놀Na염과 250ml의 DMF를 넣고, 반응계를 140℃로 하였다. Na염이 완전히 용해한 후, 적하깔대기로부터, 33g(0.23mol)의 디클로로에틸에테르를 천천히 적하하였다. 한밤 반응을 계속한 후, 반응용액에 대량의 물을 붓고, 침전물을 얻었다. 침전물을 흡인여과에 의하여 모은 후, 톨루엔을 용매로 하여서 재결정조작을 한바, 56.66g(수율:70.3%)의 디니트로체:비스(2-(4-니트로페녹시)에틸)에테르를 얻었다.
- <196> 융점은, 157℃(문헌치 ;157℃)였다.
- <197> 비스(2-(4-아미노페녹시)에틸)에테르의 합성
- <198> 짐깔대기 환류냉각관, 적하깔대기와 메커니컬스탈러를 부착한 1리터의 분리플라스크에, 23.63g(0.067mol)의 비스(2-(4-니트로페녹시)에틸)에테르와 500ml의 에탄올과 3g의 10%의 팔라듐 활성탄소를 넣었다. 환류를 계속한 후에, 적하깔대기에 의하여, 16g(0.135mol)의 히드라진 수화물을 천천히 적하하였다. 한밤 환류를 계속한 후, 셀라이트상을 사용하여 감압하에 팔라듐활성탄소를 여과하였다. 용매를 감압하에 유거한 바, 고체상의 조(粗)생성물이 얻어졌다. 에탄올을 용매로 하여서 재결정조작을 한바, 15.9g(수율; 81.8%)의 디아민:비스(2-(4-아미노페녹시)에틸)에테르가 얻어졌다. 융점은, 60.7℃(문헌치;60℃)였다.
- <199> 실시예 1
- <200> 질소치환한 용량 500ml의 3구플라스크에 16.9g의 벤조페논테트라카르본산이무수물(이하, BTDA라고 함), 디메틸포름아미드(이하, DMF라고함) 25.4g을 취하고, 스탈라를 사용하여 교반함으로써 충분히 용해시켰다. 이어서, 21.6g의 2,2' 비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판(이하, BAPP라고 함)을 10g의 DMF를 사용하여 투입하고, 계를 빙수로 식히면서 반응시켰다. 또한, 38g의 3,3', 4,4'-에틸렌글리콜디벤조에이트테트라카르본산이무수물(이하, EGDA라고 함)을 75g의 DMF를 사용하여서 투입하였다. 23.6g의 BAPP, 11.52g의 13비스(3-아미노페녹시)벤젠(이하 APB라고 함)을 75g의 DMF를 사용하여서 투입하고, 계를 빙수로 식히면서 반응시켰다. 2.06g의 EGDA를 40g의 DMF에 녹인 용액을, 3구플라스크 중의 용액의 점도에 주목하면서 3구플라스크 내에 서서히 투입하였다. 최대점도에 도달한 곳에서, BAPP용액의 투입을 종료하고, 1시간 교반하면서 방치하였다. 그후, DMF를 40g가하고, 교반하여, 폴리아미드산용액을 얻었다. 표 1에 도달점을 나타냈다.
- <201> 이 폴리아미드산 용액을 PET필름 위에 도포하고, 80℃로 25분 가열한 후, PET필름으로부터 벗기고, 금속지지체에 고정한 후, 150℃, 200℃, 250℃, 270℃, 300℃로 각 5분 가열하고, 폴리이미드필름을 얻었다.
- <202> 다음에, 35 μm의 전해동박과 얻어진 250 μm의 폴리이미드필름과 50 μm의 아피칼 50NPI(폴리이미드필름;등록상표, 카네부치 화학공업주식회사 제)를 겹쳐서, 250℃, 30Kg/cm²로, 10분간 프레스하고, 플렉시블 동장판을 얻었다. 필강도를 JIS C6481에 준거하여 측정하였다. 이들 물성의 측정결과를 표 2에 모아서 정리하였다.

[표 1]

	R	Ar ₁	Ar ₂	(x,y,z)	도달 정도
실시예1	-H ₂ C-CH ₂ -			x=3 y=5 z=2	1500
실시예2	동상	동상			
실시예3	동상	동상			2300
실시예4	동상	동상			4000
실시예5		동상			3500
실시예6	동상	동상			1800
실시예7	동상	동상			2000
비교예1	-----		-----	x=1 y=0	2500
비교예2	-----		-----	z=0	3000

[표 2]

	흡수율 (%)	유전율 (-)	유리전이온도 (°C)	필 강도 (kg/cm)	최저사용온도 (°C)
실시예1	0.7	2.8	160	1.4	
실시예2	0.5	2.95	146	1.1	-269
실시예3	0.8	2.9	167	1.7	
실시예4	0.4	3.0	162	1.6	
실시예5	0.5	2.9	220	1.5	
실시예6	0.6	2.9	232	1.4	
실시예7	0.9	2.8	215	1.3	
비교예1	3.4	3.4	>400	용착하지 않음	
비교예2	1.9	3.3	230	0.6	
비교예3	2.6	3.5		용착하지 않음	
비교예4	3.2	3.4		용착하지 않음	
비교예7	0.8	3.2		0.1	-60

<205>

실시예 2

<206>

실시예 1의 APB를 70.5g의 α, ω -비스(3-아미노프로필) 디메틸실록산으로 바꿔서 마찬가지로 하여 폴리아미드산 용액을 얻었다. 이 폴리아미드산 용액에 대하여, 도달점도를 측정하고, 그 결과를 표 1에 나타냈다.

<207>

이 폴리아미드산 용액을 PET필름 위에 도포하고, 80°C로 25분간 가열한 후, PET필름으로부터 벗기고, 금속지지체에 고정한 후, 150°C, 200°C, 250°C, 270°C, 300°C로 각 5분간 가열하고, 폴리아미드필름을 얻었다. 이 폴리아미드 필름을 ASTM D-570규격에 의거하여, 20°C의 순수에 24시간 담그었을 때의 흡수율은 0.5%였다. 또, 이 필름이 유전율은 2.95, 또 유리전이점은 DMA에 의하여 146°C였다.

<208>

다음에, 35 μm 의 전해동박과 얻어진 25 μm 의 폴리아미드필름과 50 μm 의 아피칼 50NPI(폴리아미드 필름, 등록상표, 카네부치 화학공업주식회사 제)를 겹쳐서, 250°C, 30Kg/cm²로, 10분간 프레스하고, 플렉시블 동장판을 얻었다. 필 강도를 JIS C6481에 준거하여 측정하였다. 이들 물성의 측정결과를 표 2에 정리하였다.

<209>

실시예 3

<210>

실시예 1의 APB를 11.6g의 비스(2-(4-아미노페녹시)에틸)에테르로 바꿔서, 마찬가지로 25 μm 의 폴리아미드필름, FCCL을 만들었다. 각 물성을 표1 및 표2에 정리하였다.

<211>

실시예 4

<212>

실시예 1의 APB를 11.52g의 1,3-비스(4-아미노페녹시)벤젠으로 바꿔서, 마찬가지로 25 μm 의 폴리아미드필름, FCCL을 만들었다. 각 물성을 표1 및 표2에 정리하였다.

<213>

실시예 5

<214>

실시예 1의 EGDA를 56.16g의 2,2'-비스(4-히드록시페닐)프로판디벤조에이트-3,3', 4,4'-테트라카르복산이무수물로 바꿔서, 실시예 1과 마찬가지로 25 μm 의 폴리아미드필름, FCCL을 만들었다. 각 물성을 표1 및 표2에 정리하였다.

- <215> 실시예 6
- <216> 실시예 5의 APB를 11.6g의 비스(2-(4-아미노페녹시)에틸)에테르로 바꿔서, 마찬가지로 25 μ m의 폴리이미드필름, FCCL을 만들었다. 각 물성을 표1 및 표2에 정리하였다.
- <217> 실시예 7
- <218> 실시예 5의 APB를 11.52g의 1,3-비스(4-아미노페녹시)벤젠으로 바꿔서, 마찬가지로 25 μ m의 폴리이미드필름, FCCL을 만들었다. 각 물성을 표1 및 표2에 정리하였다.
- <219> 비교예 1
- <220> 피로멜리트산이무수물과 BAPP로부터 25 μ m의 폴리이미드필름을 제막하였다. FCCL을 만들고자 하였으나, 동박에 용착하지 않고, 적층할 수 없었다. 또한, 점도, 흡수율(%), 유전율을 실시예 1과 마찬가지로 측정하고, 그 결과를 표 1 및 표2에 나타냈다.
- <221> 비교예 2
- <222> BTDA와 BAPP로부터 실시예 1과 마찬가지로 하여서, 25 μ m의 폴리이미드 필름을 제막하고, 그 후, FCCL을 만들었다. 각 물성을 실시예 1과 마찬가지로 측정하고, 표1 및 표2에 나타냈다.
- <223> 비교예 3
- <224> 피로멜리트산이무수물과 ODA로부터 폴리아미드산 용액을 얻고, 실시예 1과 마찬가지로 하여서, 25 μ m의 폴리이미드필름을 제막하였다. 얻어진 폴리이미드필름을 사용하여 실시예 1과 마찬가지로 하여서 FCCL을 만들고자 하였으나, 용착하지 않고, 적층할 수 없었다. 또한, 흡수율(%), 유전율을 실시예 1과 마찬가지로 측정하고, 그 결과를 표2에 나타냈다.
- <225> 비교예 4
- <226> 피로멜리트산이무수물과 파라페닐렌디아민으로부터 폴리아미드산 용액을 얻고, 실시예 1과 마찬가지로 하여서 25 μ m의 폴리이미드필름을 제막하였다. 이어서, 얻어진 폴리이미드필름을 사용하여 실시예 1과 마찬가지로 하여서 FCCL을 만들고자 하였으나 동박에 용착하지 않고, 얻을 수 없었다. 또한 흡수율(%), 유전율을 실시예 1과 마찬가지로 측정하고, 그 결과를 표2에 나타낸다.
- <227> 실시예 8
- <228> 실시예 2에서 얻은 폴리아미드산 용액 100g을 1리터의 3구플라스크에 취하고, DMF 900g, β -피콜린 5.0g, 무수초산 8.0g을 가하여, 빙냉하에서 2시간 교반하였다. 그 후, 고속으로 교반한 메탄올 중에 이 용액을 조금씩 떨어뜨렸다. 메탄올 중에 석출한 실형상의 폴리이미드를 150 $^{\circ}$ C로 30분간 건조시킨 후, 믹서로 분쇄하고, 250 $^{\circ}$ C로 2분간 가열하여서 이미드화를 완전히 행하여, 폴리이미드 분립체를 얻었다. 이 폴리이미드 분립체에 대하여 용융압출점도를 측정하였다. 그 결과를 제 21 도에 나타낸다.
- <229> 실시예 9
- <230> 100ml의 메스플라스크에 이소키노린 10.0g과 무수초산 10.0g, DMF 10.0g을 취하여 잘 교반하였다. 다음에, 실시예 1에서 얻어진 폴리아미드산 용액 100g에, 이 메스플라스크 중의 용액을 가하여 2분간 잘 교반하였다. 탈기한 후, PET필름 위에 도포하고, 80 $^{\circ}$ C로 25분간 가열하여 제막한 후, PET필름을 벗겼다. 그 후, 제막해서 얻어진 필름의 단부를 고정하여 100 $^{\circ}$ C로부터 250 $^{\circ}$ C로 연속적으로 승온하고, 승온 후 5분간 가열하여서 이미드화시키고, 각각 25 μ m 두께의 열가소성 폴리이미드필름을 얻었다.
- <231> 실시예 10
- <232> 다음에, 실시예 8에서 얻어진 폴리이미드 분립체를 충분히 건조시킨 후, 고리형상 다이스, 진공수조식의 사이징스리브를 부착한 용융압출기의 호퍼로부터 투입하고, 두께 50 μ m, 길이 20cm의 열가소성 폴리이미드계 튜브형상 필름을 제조하였다. 이 필름에 2Mev의 전자선을 5MGy 조사하여 내방사선성 시험을 한바, 필름에 변색은 생기지 않았다.
- <233> 실시예 11
- <234> 비열가소성의 폴리이미드필름(아피칼 ; 등록상표, 카네부치 화학공업 주식회사 제)과, 실시예 9에서 얻어진 열가소성 폴리이미드필름과, 박리지를 차례로 배치하고, 150 $^{\circ}$ C, 2.2cm/min의 속도로 라미네이트시켜서, 선재피복용의 적층필름을 얻었다. 또한, 이 절연 피복재와 선재와의 접착 강도의 참고로 하기 위해서, 이 선재피복용의 적층필름과 동박을 배치하고, 200 $^{\circ}$ C, 30kg/cm, 10분간 열압착시켜서, 동장적층판을 얻었다. 이 필 강도는 1.1kg/cm였다. 또한, 이 적층필름에 2Mev의 전자선을 5MGy조사하여서 내방사선성 테스트를 한 바, 필름에 변색이나 성능의 변화는 생기지 않았다.
- <235> 비교예 5
- <236> 열가소성(접착성)을 가진 폴리이미드 수지 대신에, 유화셀 주식회사 제에피코트 828(상표명)로 이루어진 에폭시접착제를 사용하여 실시예 11과 마찬가지로 하여서 적층필름을 얻어, 동장적층판을 만들었다. 얻어진 적층필름에 대하여 실시예 11과 마찬가지로 2Mev의 전자선을 5MGy 조사하여서 내방사선성 테스트를 한 바, 적층필름은 흑변하여 버렸다.
- <237> 실시예 12
- <238> 또한, 비열가소성의 폴리이미드필름(아피칼 ; 등록상표, 가네부치화학공업주식회사 제)과, 실시예 9에서 만든 폴리이미드필름과, 박리지를 차례로 배치하고, 150 $^{\circ}$ C, 2.2cm/min의 속도로 라미네이트 시켜서, 선재피복용의 적층필름을 얻었다. 또한 이 절연피복재인 적층필름과 선재와의 접착강도의 참고로

하기위하여, 이 적층필름과 동박을 배치하고, 200℃, 30kg/cm²로 10분간 열압착시켜서, 동장적층판을 얻었다. 이 필 강도는 1.1kg/cm였다. 측정방법은, JIS K6581(실온)에 의하여 측정하고, 표2에 나타났다.

<239> 실시예 13

<240> 다음에, 35 μm의 전해동박과 실시예 2에서 얻어진 25 μm의 열가소성 폴리이미드필름과 50 μm의 아피칼 50NPI(폴리이미드필름 ; 등록상표, 카네부치화학공업주식회사 제)를 겹쳐서, 240℃, 20kg/cm²의 조건에서, 10분간 가열 프레스하고, 플렉시블 동장 적층판을 얻었다. 필 강도를 JIS C6481에 준거하여 측정 한 결과를 표2에 나타났다.

<241> 실시예 14

<242> 제 5 도에 도시한 바와 같이, 반사막으로서, 실시예 2에서 생성한 열가소성 폴리이미드 수지로 이루어진 10 μm 두께의 열가소성 폴리이미드필름을 200℃로 가열하여서 용융시키고, 이 용융체를 알루미늄박 위에 두께가 10 μm이 되도록 도포하고, 그 열가소성 폴리이미드 면에 또다른 알루미늄박을 배치하고, 냉각함으로써 만들었다. 한편 스페이서로서 20데니어의 폴리아미드의 여자직 20메쉬네트를 사용하여, 양자를 봉착하여 적층수 50의 적층단열재를 얻었다. 이 적층단열재를 200℃로 30분간 가열하였는데, 외관의 변화는 없었다.

<243> 실시예 15

<244> 반사막으로서, 실시예 2에 있어서 생성한 열가소성 폴리이미드 수지로 이루어진 10 μm 두께의 열가소성 폴리이미드필름을 200℃로 가열하여서 용융시켰다. 이 용융체를 알루미늄박 위에 두께가 10 μm이 되도록 도포하고, 그 열가소성 폴리이미드 면에 또 다른 알루미늄박을 배치하고, 냉각함으로써 만들었다. 한편, 스페이서로서 20데니어의 폴리아미드의 20메쉬네트를 사용하여, 양자를 봉착하여 적층수 50의 적층단열재를 얻었다. 이 적층단열재를 200℃로 30분간 가열하였는데, 외관의 변화는 없었다.

<245> 비교예 6

<246> 폴리에스테르 필름의 표면에 에폭시접착제를 도포하고, 알루미늄박을 겹쳐서, 반사막을 만들었다. 반사막에 2Mev의 전자선을 5MGy 조사하여 내방사선성 테스트를 한 바, 필름이 흑변하였다. 또, 마찬가지로 하여서 만든 폴리에스테르필름을 사용한 반사막을 200℃로 30분간 가열한 바, 연화수축하였다.

<247> 실시예 16

<248> 실시예 2에 있어서 생성한 열가소성 폴리이미드 수지로 이루어진 폴리이미드필름(10X100mm)의 양면에 동박(10X100mm)을 배치하고, 250℃, 30kg/cm²로, 10분간 열압착함으로써 접착하고, 또한 도통을 막기 위하여 단부를 슬릿하고, 테이프형상으로 하였다. 이 테이프를 감아서, 콘덴서(1.3nF)를 제작하였다.

<249> 비교예 7

<250> 에틸렌글리콜과 테레프탈산디메틸로부터 폴리에틸렌테레프탈레이트의 필름을 얻었다. 얻어진 폴리에틸렌테레프탈레이트의 필름에 대하여, 상술의 측정 방법과 마찬가지로 하여서, 유리전이점(℃), 흡수율(%) 및 유전율(-)을 측정하였다. 또, 자기소화성, 최저사용온도(℃), 접착강도에 대하여도 측정하였다. 그 결과를 표2에 나타낸다. 이 폴리에틸렌테레프탈레이트의 필름에 실시예 16과 마찬가지로 동박을 접착하고, 테이프형상으로서 감아서 콘덴서를 제작하였다.

산업상이용가능성

<251> 본 발명에 의하여, 기계강도, 내방사선성, 내약품성, 저온특성, 내열성, 가공성 및 접착성에 뛰어나고, 저흡수성과 뛰어난 유전특성을 동시에 만족하고 FPC와의 접착공정에 있어서의 커버레이필름의 가공시간 단축화에 공헌할 수 있는 열융착성을 가진 신규 공중합체를 얻을 수 있었다. 또, 이 열융착성을 가진 공중합체를 주성분으로 한 열가소성, 수지를 재료로 하는 분립체, 필름, 적층필름, 적층단열재, 전자모듈 및 콘덴서는, 본 발명에 관계된 열융착성을 가진 신규 공중합체가 갖는 제 특성을 갖추고, 넓은 분야에 있어서, 이용의 가능성을 넓히는 것이다.

<252> 상세하게는, 본 발명에 관계된 100℃~250℃의 유리전이점과 1% 이하의 흡수율과 3 이하의 유전율을 아울러 갖고, 일반식(1)로 표시되는 열융착성을 가진 신규 공중합체는, FPC, 커버필름, 커버레이필름, 본딩시트, 커버코팅크, 리드온칩, 리드레이밍 고정용 테이프 등의 전자부품 및 금후의 고밀도 실장 용도에 대응할 전자회로 부품재료 등으로서 적합하게 사용할 수 있다.

<253> 또, 이 공중합체는, 뛰어난 저흡수율을 나타내며, 20℃의 순수중에 24시간 침지하는 조건에서의 흡수율은 1% 이하이고, 또한, 뛰어난 유전특성을 나타내며, Q미터법에 있어서의 1MHz의 유전율은 30이하이다. 이들 뛰어난 흡수특성 및 유전특성에 의하여, 금후의 고밀도 실장용도에 대응할 콘덴서나 전자모듈 등의 전자회로 부품재료 등으로서 적합하게 사용할 수 있다.

<254> 또, 상기 열융착성을 가진 신규 공중합체를 주성분으로 한 열가소성 폴리이미드계 수지로 이루어진 필름은, 공중합체의 특성을 살리고, 수지 및/또는 금속과의 적층필름으로서, 또 뛰어난 접착체로서, 다양한 전자.전기기기의 부품에 사용할 수 있고, 기타 핵융합, 가속기, 초전도, 우주공간 등의 각 분야에 있어서 사용되는 기기에 유용하다.

<255> 또, 상기 열융착성을 가진 신규 공중합체를 주성분으로 한 열가소성 폴리이미드계 수지에 의하여 튜브형상으로 형성한 필름은, 수지의 용융점도가 낮기 때문에 용이하게 제막할 수 있고, 수지의 특성을 갖는 외에, 칫수정밀도, 막 두께 정밀도에 뛰어난 필름이 된다. 이 때문에, FPC, 절연용 필름, 시트벨트 등의 용도 외에, 의료용 부품, 광학용 기재, 그 위에 정밀전자부재 등의 정밀성을 요하는 분야에도 이용 가능하게 된다.

<256> 또한, 내열성 수지로 이루어진 베이스필름층과, 상기 열융착성을 가진 공중합체를 주성분으로 한 열가소성 폴리이미드계 수지로 이루어진 중간층과, 전기적 양도체로 이루어진 도체층으로 구성된 적층필름은, 플렉시블 동장적층판으로서, 종래의 접착제를 사용한 경우에 비하여, 대단히 높은 내열성을 가지며, 또 종래의 폴리이미드계 접착제에 비하여 비교적 저온 단시간의 열압착에 의하여 뛰어난 접착성을 나타내며, 매우 간단히 플렉시블 동장적층판을 얻을 수 있다. 또, FPC 등을 만들 경우에 있어서, 예컨대 동박을 에칭한 후에 알칼리에칭에 의하여 구멍뚫기 가공을 할 수 있고, 비교적 간단히 FPC의 제작을 할 수 있다.

<257> 또한, 상기 열융착성을 가진 공중합체를 주성분으로 한 열가소성 폴리이미드계 수지로 이루어진 용착제층에서 구성하는 적층필름은 상기 열가소성 수지의 특성을 가진 외에, 선재의 특성을 거의 열화시키지 않는 온도범위 내에서 가열용착시킬 수 있다. 따라서, 선재피복용으로 사용되었을 경우, 피복된 선재의 초전도성 등의 특성을 손상하는 일 없이, 필름을 형성할 수 있다.

<258> 또, 상기 열융착성을 가진 공중합체를 주성분으로 한 열가소성 폴리이미드계 수지로 이루어진 플라스틱필름과 플라스틱안으로 이루어진 네트형상 스페이서를 적층하여서 이루어진 적층단열재는, 수지의 특성에 의하여, 뛰어난 내방사선성을 가지며, 유전율이 작으므로, 가속기나, 핵융합로내나, 우주공간에 있어서의 단열재로서 사용할 수 있다.

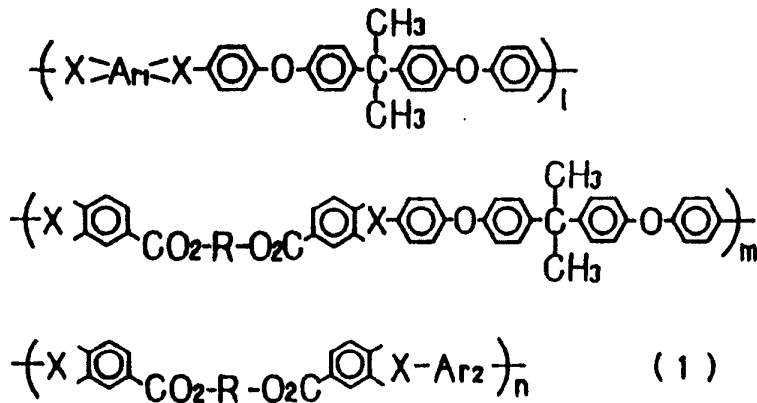
<259> 또, 본 발명에 관계된 신규 공중합체를 주성분으로 한 열가소성 폴리이미드계 수지를 접착제층으로서 사용한 본 발명의 전자모듈은 종래와 같이 패키지구조로 하였을 때의 접착제층에 흡수한 수분이, 납땀할 때의 열에 의하여 수증기화 하여서 패키지 크랙이 발생하거나 파열하거나 하는 일이 없고, 본 발명에 의하여 전자모듈의 신뢰성이 향상한다. 또, 본 발명의 전자모듈에 있어서, 인너리드와 반도체칩의 접속부는, 이러한 접착제층에 의하여 절연되어 있으며, 다른 절연성 필름을 개재하여서 접착시킬 필요가 없고, 또, 저온 단시간에 접착시킬 수 있기 때문에 본 발명의 전자모듈은 생산성에도 뛰어난 것이 되는 등, 본 발명은 전자모듈의 실용화에 공헌하는 것이다.

<260> 또한 상기 열융착성을 가진 공중합체를 주성분으로 한 열가소성 폴리이미드계 필름을 유전체층으로서 사용한 콘덴서는, 종래의 콘덴서보다 낮은 흡수율을 갖고 있기 때문에, 콘덴서의 용도를 넓히고, 또, 수지가 접착성을 갖기 때문에, 간편하게 콘덴서를 제조할 수 있다. 또한, 내열성, 내약품성, 내방사선성 등 가혹한 조건이 요구되는 분야에 있어서의 사용을 가능케 한다.

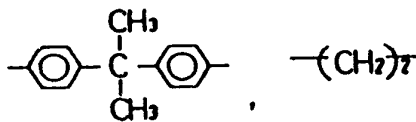
(57) 청구의 범위

청구항 1

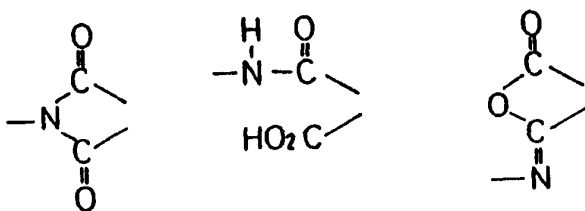
100~250℃의 유리 전이점과 1%이하의 흡수율과 3이하의 유전율을 가지고, 일반식 (1)



(식 중, Ar₁은 4가의 유기기, Ar₂은 2가의 유기기, R은,



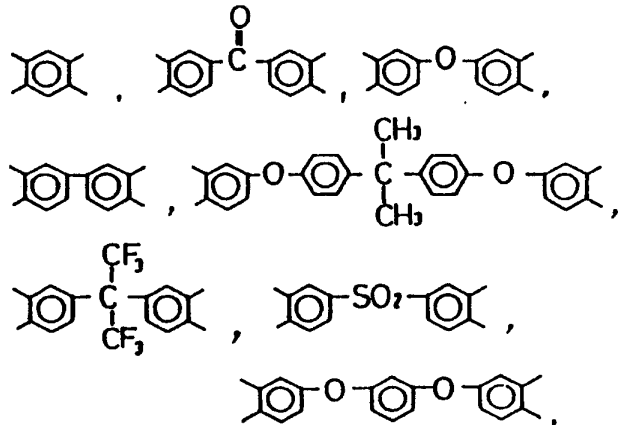
로 부터 선택되는 2가의 유기기를 나타내며, X는,



로 부터 선택되는 3가의 결합기이다. 또, m, n은 0 또는 1이상의 정수이며, m과 n의 합은 1이상, 1은 1이상의 정수이다.)으로 표시되는 것을 특징으로 하는 열융착성을 가지는 신규인 공중합체.

청구항 2

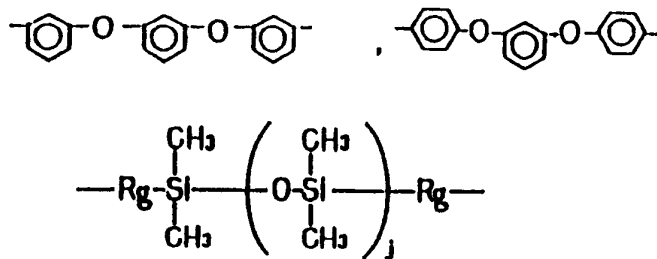
제 1 항에 있어서, 상기 일반식(1) 중의 Ar₁이



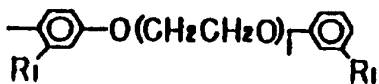
로 나타내어지는 4가의 유기기의 군으로부터 선택되는 적어도 1종인 것을 특징으로 하는 열융착성을 가지는 신규인 공중합체.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 일반식(1) 중의 Ar₂가,



Rg : 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 페닐기
(j는 1-10의 정수)



Rf : 수소, 메틸기(i는 1-4의 정수)로 나타나는 2가의 유기기의 군으로부터 선택되는 적어도 1종인 것을 특징으로 하는 열융착성을 가지는 신규인 공중합체.

청구항 4

상기 제 1 항 또는 제 2 항에 기재한 열융착성을 가지는 신규인 공중합체를 주성분으로 하는 열가소성 폴리이미드계 수지가 분립체 형상으로 형성되어 이루어지는 것을 특징으로 하는 분립체.

청구항 5

상기 제 1 항 또는 제 2 항에 기재한 열융착성을 가지는 신규인 공중합체를 주성분으로 하는 열가소성 폴리이미드계 수지가 필름형상으로 형성되어 이루어지는 것을 특징으로 하는 필름.

청구항 6

상기 제 1 항 또는 제 2 항에 기재한 열융착성을 가지는 신규인 공중합체를 주성분으로 하는 열가소성 폴리이미드계 수지를 튜브형상으로 형성되어 이루어지는 것을 특징으로 하는 필름.

청구항 7

상기 제 6 항에 기재한 튜브형상의 필름을 제조하는 방법에 있어서,

상기 제 1 항 또는 제 2 항에 기재한 열융착성을 가지는 신규인 공중합체를 주성분으로 하는 열가소성 폴리이미드계 수지를 충분히 건조시킨 후, 용융압 출기에 충전하고, 용융압출법에 의해 튜브형상

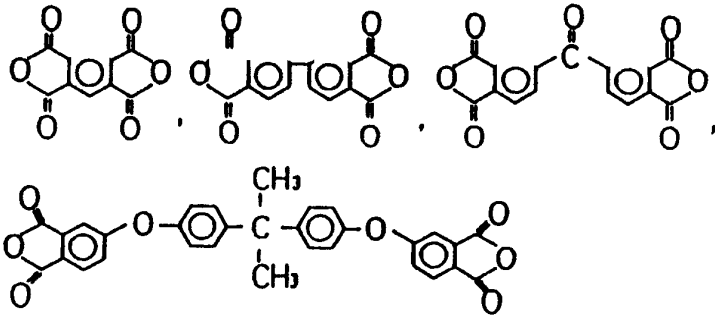
으로 성형하는 것을 특징으로 하는 필름의 제조방법.

청구항 8

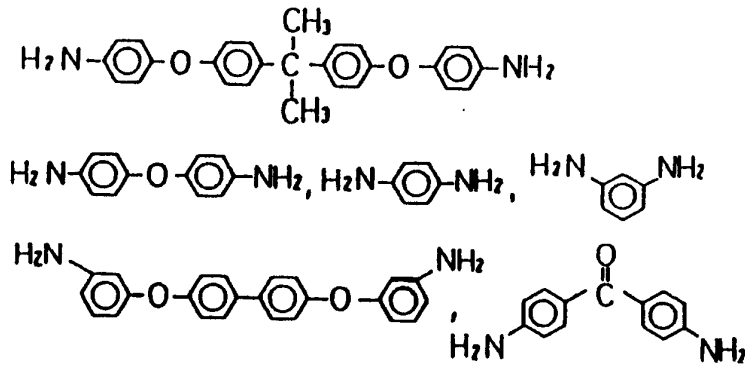
내열성 수지로 이루어지는 베이스필름층과, 상기 제 1 항 또는 제 2 항에 기재한 열융착성을 가지는 신규인 공중합체를 주성분으로 하는 열가소성 폴리이미드계 수지로 이루어지는 열융착제층으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 필름.

청구항 9

제 8 항에 있어서, 상기 내열성수지가,



로 표시되는 적어도 1종 이상의 산이무수물과,



로 표시되는 적어도 1종 이상의 디아민을 성분으로 하는 비열가소성 수지인 것을 특징으로 하는 필름.

청구항 10

상기 제 1 항 또는 제 2 항에 기재한 열융착성을 가지는 신규인 공중합체를 주성분으로 하는 열가소성 폴리이미드계 수지로 이루어지는 필름층과, 전기적 양도체로 이루어지는 도체층으로 구성되는 것을 특징으로 하는 필름.

청구항 11

내열성수지로 이루어지는 베이스필름층과, 상기 제 1 항 또는 제 2 항에 기재한 열융착성을 가지는 신규인 공중합체를 주성분으로 하는 열가소성 폴리이미드계 수지로 이루어지는 중간층과, 전기적 양도체로 이루어지는 도체층으로 구성되는 것을 특징으로 하는 필름.

청구항 12

상기 제 1 항 또는 제 2 항에 기재한 열융착성을 가지는 신규인 공중합체를 주성분으로 하는 열가소성 폴리이미드계 수지로 이루어지는 필름의 한쪽면 또는 양면 혹은 내부에 금속층을 형성하여 이루어지는 반사막과, 플라스틱양으로 이루어지는 네트형상 스페이서를, 그 스페이서를 통하여 인접하는 반사막끼리가 직접 접촉하지 않도록 번갈아 적층하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 적층단열재.

청구항 13

제 12 항에 있어서, 상기 스페이서가 50데넢 이하의 플라스틱양의 직물 또는 편물로 이루어지며, 네트형상으로 형성한 것인 것을 특징으로 하는 적층단열재.

청구항 14

제 12 항에 있어서, 상기 반사막이, 금속박의 한쪽면 또는 양면에, 동시에 혹은 순번으로, 상기 제 1 항 또는 제 2 항에 기재한 열융착성을 가지는 신규인 공중합체를 주성분으로 하는 열가소성 폴리

미드게 수지의 용융체 또는 용액을 막형상으로 형성하고, 경화시켜서 얻은 것을 특징으로 하는 적층단열재.

청구항 15

제 12 항에 있어서, 상기 반사막이, 금속박의 한쪽면 또는 양면에, 동시에 혹은 순번으로, 상기 제 1 항 또는 제 2 항에 기재한 열융착성을 가지는 신규인 공중합체를 주성분으로 하는 열가소성 폴리이미드계 수지의 전구체의 용액을 막형상으로 형성하고, 건조 후 이미드화시켜서 얻은 것을 특징으로 하는 적층단열재.

청구항 16

상기 제 12 항에 기재한 적층단열재를 제조하는 방법에 있어서,

그 반사막과 네트형상 스페이서를 번갈아 적층하고, 열가소성 폴리이미드계 수지에 의해 접착한 것을 특징으로 하는 적층단열재의 제조방법.

청구항 17

상기 제 12 항에 기재한 적층단열재를 제조하는 방법에 있어서,

그 반사막과 네트형상 스페이서를 번갈아 적층하고, 재봉질 부착한 것을 특징으로 하는 적층단열재의 제조방법.

청구항 18

적어도 리드프레임과 전자소자가 직접 또는 간접으로 접착제층에 의해 접합되고, 그 리드프레임의 일부를 제외하고 수지로 밀봉된 전자모듈에 있어서, 상기 접착제층이, 상기 제 1 항 또는 제 2 항에 기재한 신규인 공중합체를 주성분으로 하는 열가소성 폴리이미드수지로 이루어지는 것을 특징으로 하는 전자모듈.

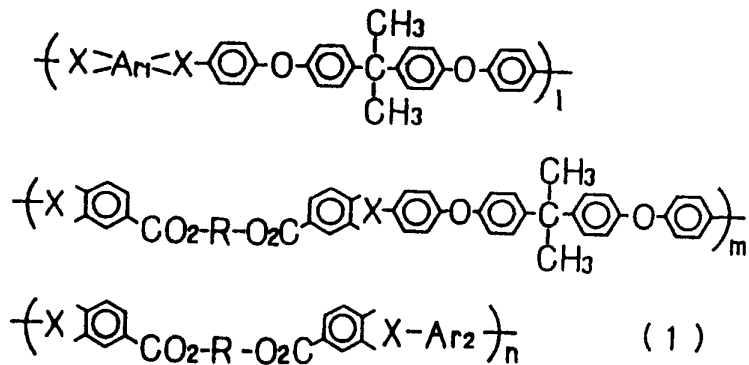
청구항 19

상기 제 1 항 또는 제 2 항에 기재한 열융착성을 가지는 신규인 공중합체를 주성분으로 하는 열가소성 폴리이미드계 수지를 유전체층으로서 이용하는 것을 특징으로 하는 콘덴서.

요약

본 발명은 기계강도, 내방사선성, 내약품성, 저온특성, 내열성, 가공성 및 접착성에 뛰어나고, 저흡수성과 뛰어난 유전특성을 동시에 만족하는 열융착성을 가진 신규 공중합체를 제공함과 동시에, 이것을 주성분으로 한 열가소성 폴리이미드계 수지를 원료로 하는 필름, 분립체, 필름, 선재피복용 열융착성 필름, 적층단열재, 전자모듈 및 콘덴서를 제공하는 것에 있다.

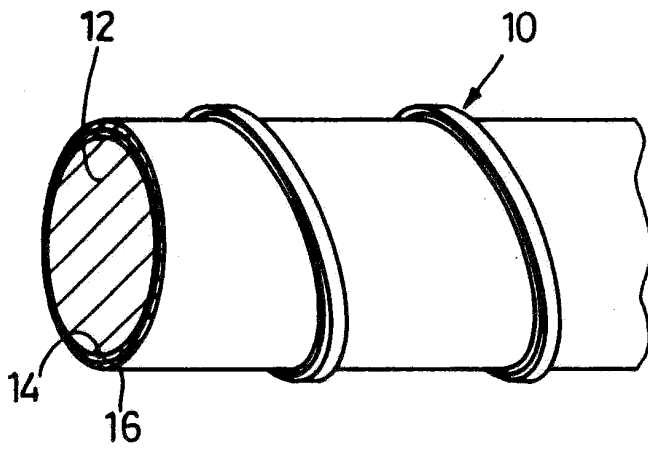
본 발명에 관계된 열융착성을 가진 신규 공중합체는, 100℃~250℃의 유리전이점과 1% 이하의 흡수율과 3 이하의 유전율을 아울러 갖고, 일반식(1)



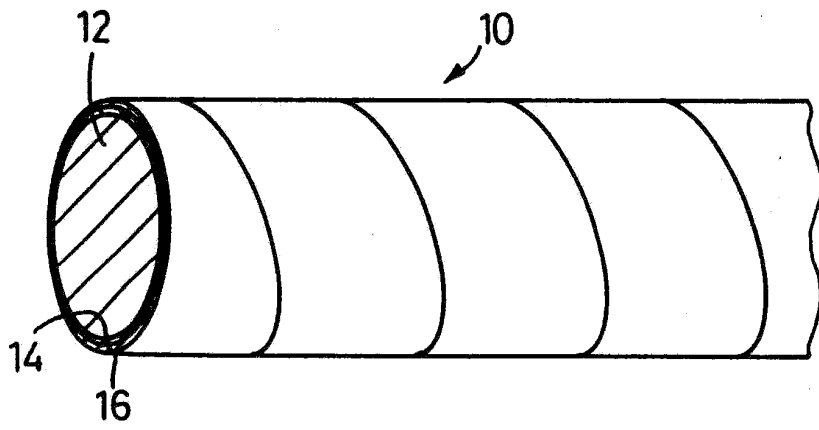
(식 중, Ar₁은 4가의 유기기, Ar₂는 2가의 유기기, R은 2가의 유기기를 나타내고, X는 3가의 결합기이다. 또, m, n은 0 또는 1 이상의 정수이고, m과 n의 합은 1 이상, 1은 1 이상의 정수이다)로 표시되는 것에 있다. 그리고, 이 공중합체를 주성분으로 하는 열가소성 폴리이미드계 수지를 사용하여, 그 공중합체의 제 특성을 갖고, 전자부품 및 고밀도 실장 용도에 대응할 전자 회로 부품 재료 등으로서 적합하게 사용할 수 있는 분립체, 필름, 적층필름, 적층단열재, 전자모듈 및 콘덴서를 제공하는 것에 있다.

도면

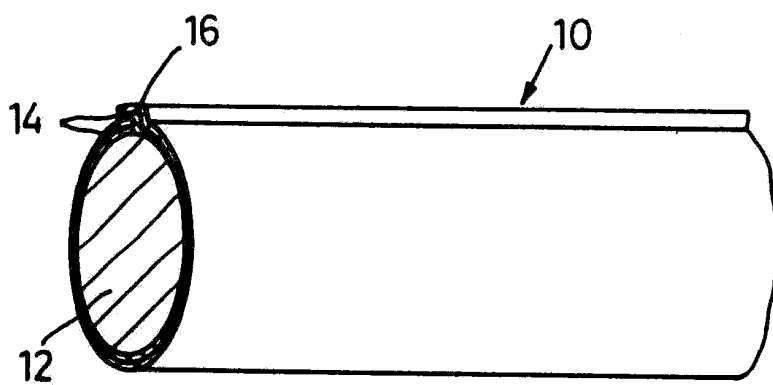
도면1



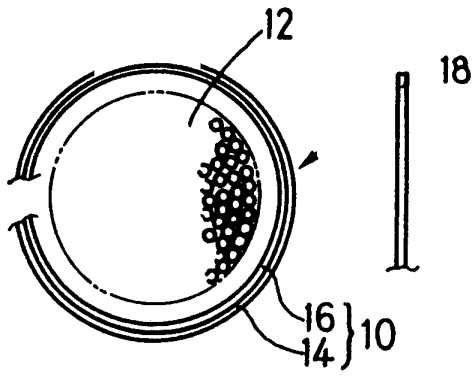
도면2



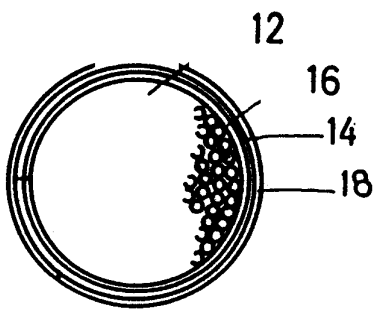
도면3



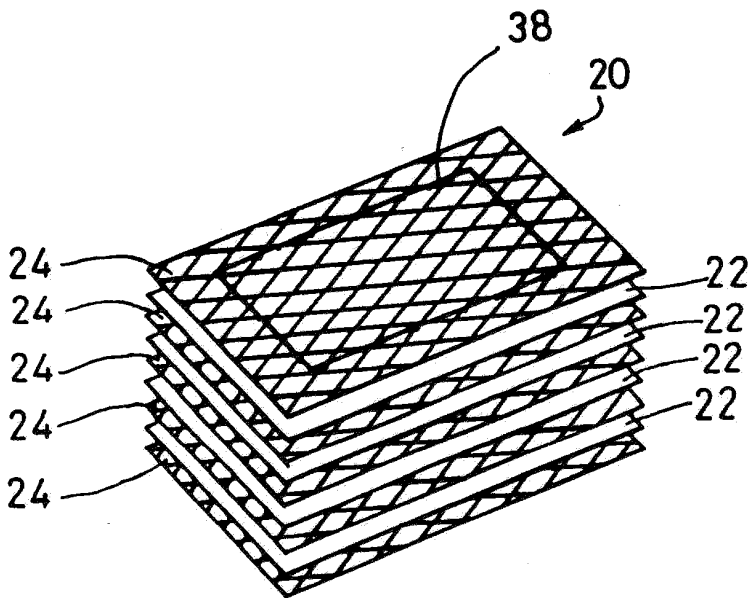
도면4a



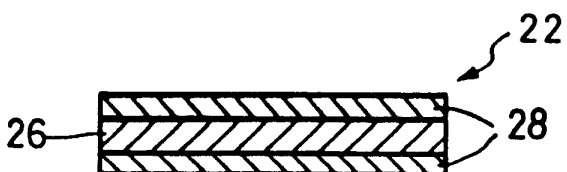
도면4b



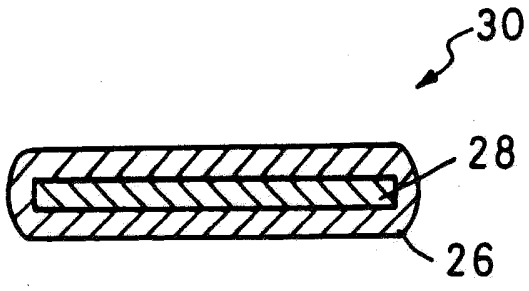
도면5



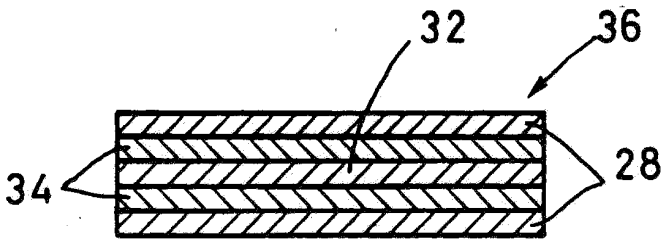
도면6



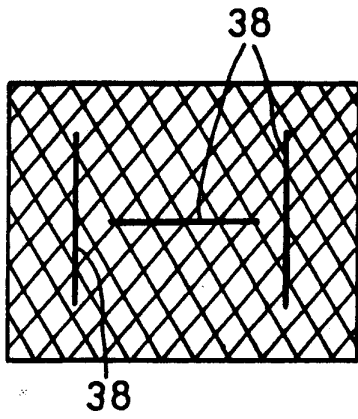
도면7



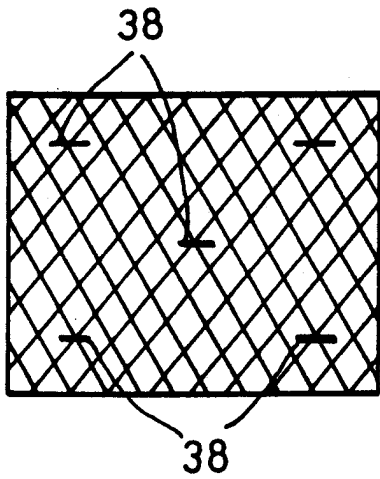
도면8



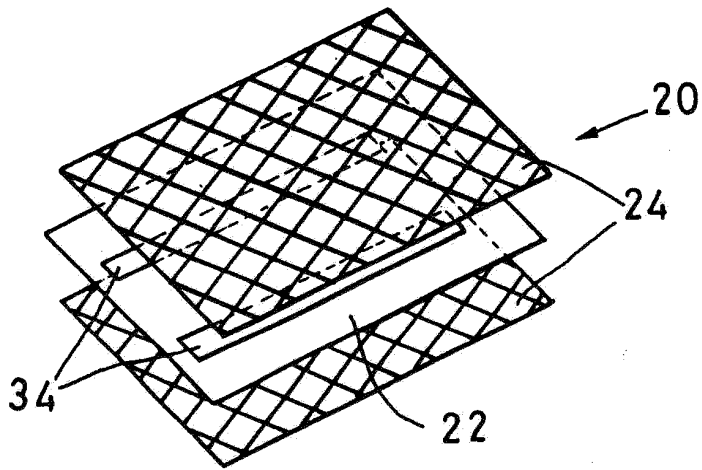
도면9



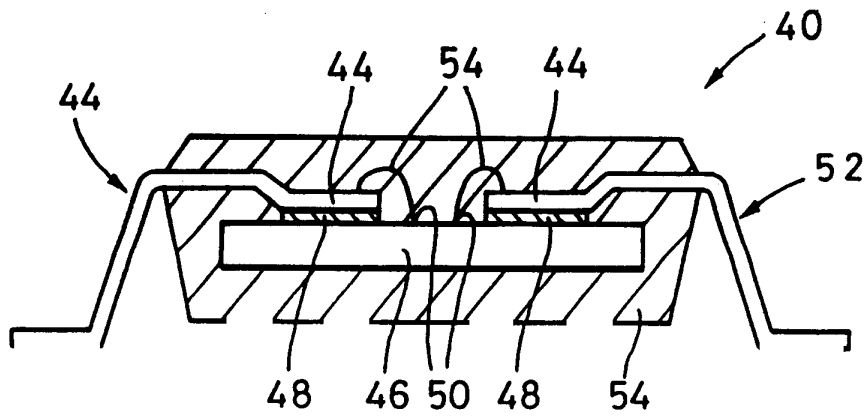
도면10



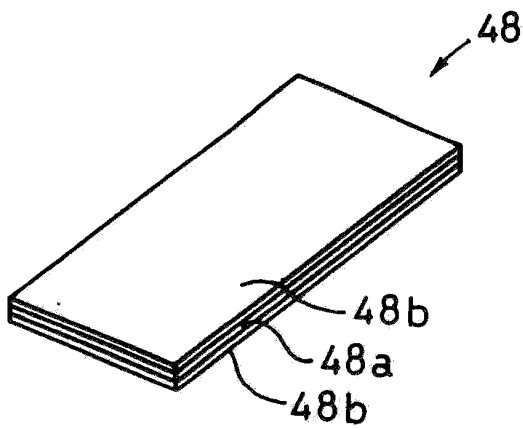
도면11



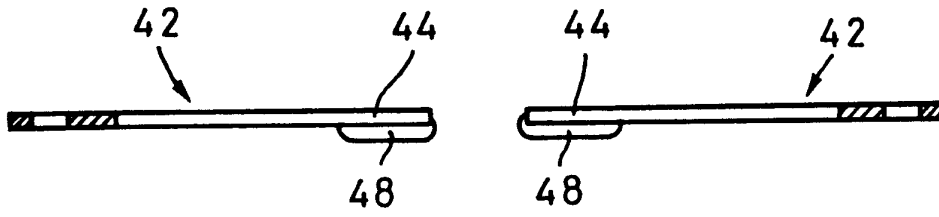
도면12



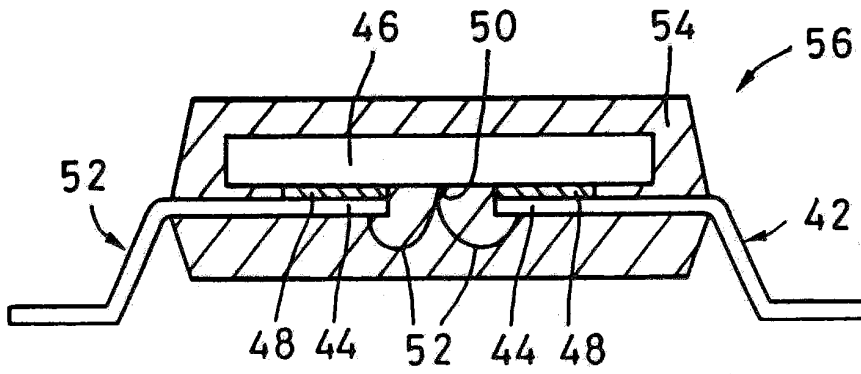
도면13



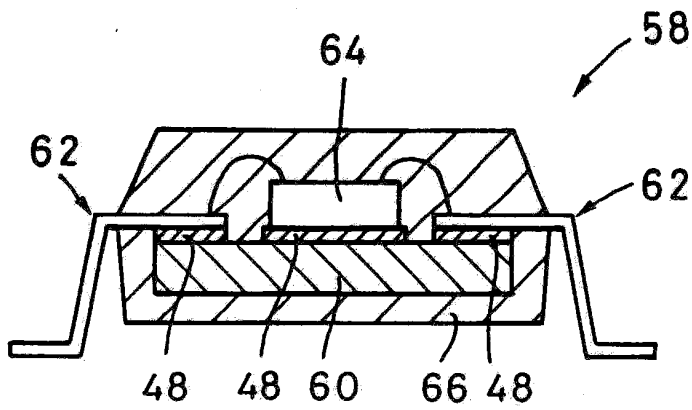
도면14



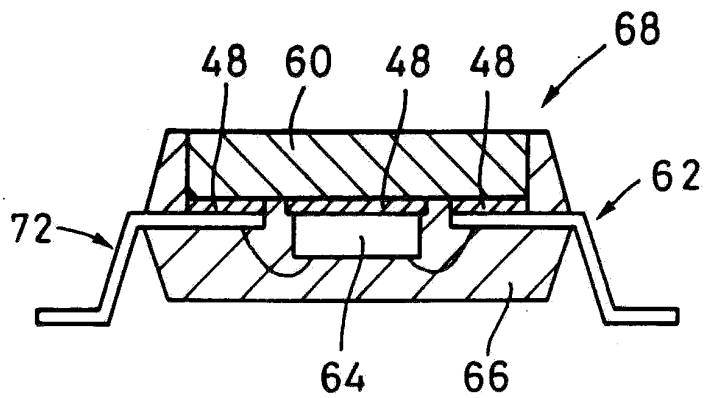
도면15



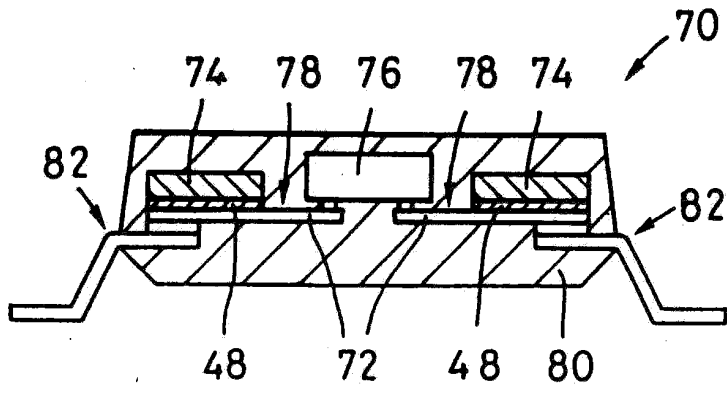
도면16



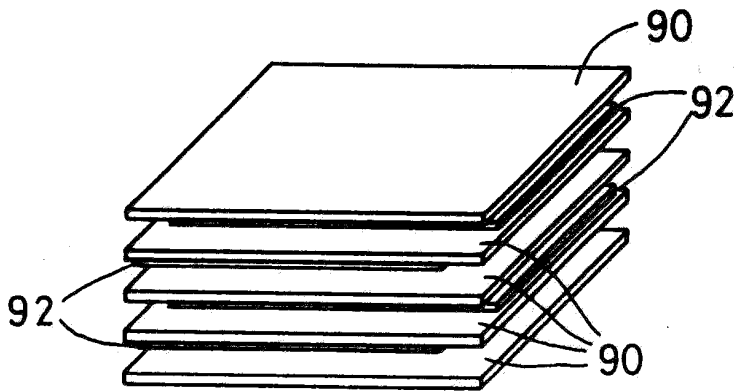
도면17



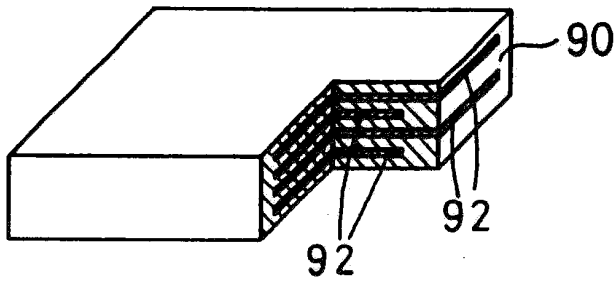
도면 18



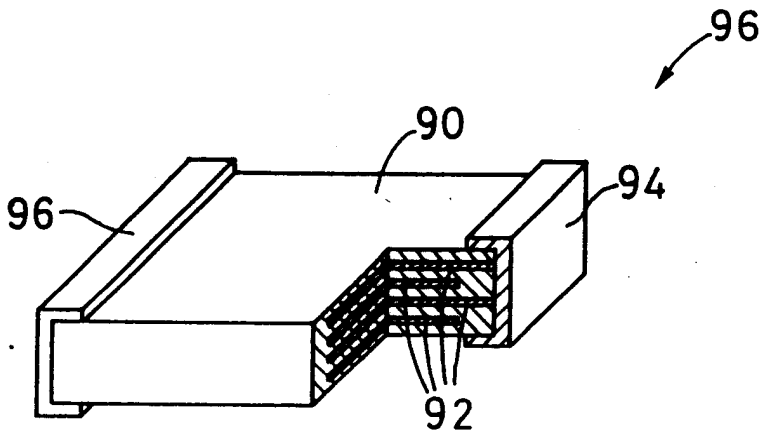
도면 19a



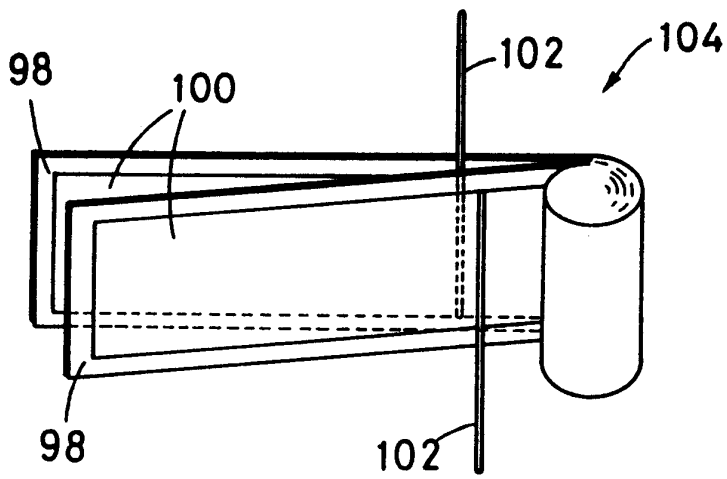
도면 19b



도면19



도면20



도면21

