(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0033256
(43) 공개일자 2024년03월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B32B 7/12 (2019.01) *B32B 15/08* (2006.01)
C08G 63/181 (2006.01) *C09J 11/04* (2006.01)
C09J 11/08 (2006.01) *C09J 167/02* (2006.01)
C09J 7/29 (2018.01) *H05K 1/03* (2006.01)
(52) CPC특허분류
B32B 7/12 (2019.01)
B32B 15/08 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7004732
(22) 출원일자(국제) 2022년12월01일
심사청구일자 2024년02월08일
(85) 번역문제출일자 2024년02월08일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2022/044397
(87) 국제공개번호 WO 2023/106206
국제공개일자 2023년06월15일
(30) 우선권주장
JP-P-2021-197875 2021년12월06일 일본(JP)
(뒷면에 계속)

(71) 출원인
미쯔비시 케미컬 주식회사
일본 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1쵸메 1방 1고
(72) 발명자
무코자카, 나츠미
일본 1008251 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1쵸메 1방 1고 미쯔비시 케미컬 주식회사 내
나카네, 다카유키
일본 1008251 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1쵸메 1방 1고 미쯔비시 케미컬 주식회사 내
(74) 대리인
한상욱, 이제형, 박보현

전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 발명의 명칭 **적층체, 접착제 조성물 및 회로 기판 재료**

(57) 요 약

기재 혹은 도체층의 적어도 한쪽 면에 접착층을 갖는 적층체이며, 상기 접착층이, 폴리에스테르계 수지 (A), 폴리에폭시계 화합물 (B) 및 필러 (C)를 함유하는 접착제 조성물의 경화물이며, 상기 접착층의 10GHz에 있어서의 유전 정접(Df)(온도 23℃, 상대 습도 50%RH 환경 하)이 0.005 이하인, 적층체.

(52) CPC특허분류
C08G 63/181 (2013.01)
C09J 11/04 (2013.01)
C09J 11/08 (2013.01)
C09J 167/02 (2013.01)
C09J 7/29 (2021.08)
H05K 1/03 (2019.01)
B32B 2457/08 (2013.01)
C09J 2301/312 (2020.08)
C09J 2463/00 (2013.01)

(30) 우선권주장
JP-P-2021-197876 2021년12월06일 일본(JP)
JP-P-2021-197877 2021년12월06일 일본(JP)

명 세 서

청구범위

청구항 1

기재 혹은 도체층의 적어도 한쪽 면에 접착층을 갖는 적층체이며,

상기 접착층이, 폴리에스테르계 수지 (A), 폴리에폭시계 화합물 (B) 및 필러 (C)를 함유하는 접착제 조성물의 경화물이며,

상기 접착층의 10GHz에 있어서의 유전 정접(Df)(온도 23℃, 상대 습도 50%RH 환경 하)이 0.005 이하인, 적층체.

청구항 2

제1항에 있어서 상기 필러 (C)가 불소계 폴리머 분말 (C1) 및/또는 점토 광물 (C2)를 함유하는, 적층체.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 접착제 조성물의 상기 폴리에폭시계 화합물 (B)의 함유량이, 상기 폴리에스테르계 수지 (A)의 카르복시기에 대한 상기 폴리에폭시계 화합물 (B)의 에폭시 당량이 0.8 이상 2 미만이 되는 양인, 적층체.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 폴리에스테르계 수지 (A)의 산가가 3mgKOH/g 이상이며, 유리 전이 온도가 -5℃ 이상인, 적층체.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 폴리에스테르계 수지 (A)가 다가 카르복실산류 유래의 구조 단위와 다가 알코올류 유래의 구조 단위를 함유하는, 적층체.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 폴리에스테르계 수지 (A)가 상기 다가 카르복실산류 유래의 구조 단위로서, 방향족 다가 카르복실산류 유래의 구조 단위를 함유하는, 적층체.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 접착제 조성물의 상기 필러 (C)의 함유량이, 상기 폴리에스테르계 수지 (A) 100중량부에 대하여 1 내지 100중량부인, 적층체.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 기재가 폴리이미드 필름, 폴리에테르에테르케톤 필름, 폴리페닐렌술피드 필름, 아라미드 필름, 폴리에틸렌나프탈레이트 필름, 액정 폴리머 필름, 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름, 폴리에틸렌 필름, 폴리프로필렌 필름, 실리콘 이형 처리지, 폴리올레핀 수지 코팅지, 폴리메틸펜텐 필름 및 불소계 수지 필름으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종인, 적층체.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 추가로 도체를 적층하여 이루어지는, 적층체.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 기재된 적층체를 갖는 회로 기판 재료.

청구항 11

폴리에스테르계 수지 (A), 폴리에폭시계 화합물 (B) 및 필러 (C)를 함유하는 접착제 조성물이며,

상기 접착제 조성물의 경화물의 10GHz에 있어서의 유전 정접(Df)(온도 23℃, 상대 습도 50%RH 환경 하)이 0.005 이하인, 접착제 조성물.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 필러 (C)가 불소계 폴리머 분말 (C1) 및/또는 점토 광물 (C2)를 함유하는, 접착제 조성물.

청구항 13

제11항 또는 제12항에 있어서, 상기 폴리에폭시계 화합물 (B)의 함유량이, 상기 폴리에스테르계 수지 (A)의 카르복시기에 대한 상기 폴리에폭시계 화합물 (B)의 에폭시 당량이 0.8 이상 2 미만이 되는 양인, 접착제 조성물.

청구항 14

제11항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 폴리에스테르계 수지 (A)의 산가가 3mgKOH/g 이상이며, 유리 전이 온도가 -5℃ 이상인, 접착제 조성물.

청구항 15

제14항에 있어서, 상기 폴리에스테르계 수지 (A)의 산가가 5mgKOH/g 이상이며, 유리 전이 온도가 -5℃ 이상인, 접착제 조성물.

청구항 16

제11항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 폴리에스테르계 수지 (A)가 다가 카르복실산류 유래의 구조 단위와 다가 알코올류 유래의 구조 단위를 함유하는, 접착제 조성물.

청구항 17

제16항에 있어서, 상기 폴리에스테르계 수지 (A)가 상기 다가 카르복실산류 유래의 구조 단위로서, 방향족 다가 카르복실산류 유래의 구조 단위를 함유하는, 접착제 조성물.

청구항 18

제11항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 필러 (C)의 함유량이, 상기 폴리에스테르계 수지 (A) 100중량부에 대하여 1 내지 100중량부인, 접착제 조성물.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 폴리에스테르계 수지를 함유하는 접착제 조성물의 경화물을 포함하는 접착층을 갖는 적층체에 관한 것이다. 상세하게는, 본 발명은, 내열성이 우수하고, 저유전 정접이며, 습열 내구 시험 전후에서의 접착력의 유지율이 높은 접착층을 갖는 적층체에 관한 것이다.

[0002] 본 발명은 또한, 이 적층체를 갖는 회로 기판 재료에 관한 것이다.

[0003] 본 발명은 또한, 이 적층체의 접착층에 적합한 접착제 조성물에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0004] 폴리에스테르계 수지는 내열성, 내약품성, 내구성, 기계적 강도가 우수하기 때문에, 필름이나 페트병, 섬유, 토너, 전기 부품, 접착제, 점착제 등 폭넓은 분야에서 사용되고 있다.

[0005] 폴리에스테르계 수지는 그의 폴리머 구조 때문에 극성이 높으므로, 폴리에스테르, 폴리염화비닐, 폴리이미드, 에폭시 수지 등의 극성 폴리머, 및 구리, 알루미늄 등의 금속 재료에 대하여 우수한 접착성을 발현하는 것이 알려져 있다. 이 특성을 이용하여, 폴리에스테르계 수지는 금속과 플라스틱의 적층체를 제작하기 위한 접착제로서의 사용이 검토되고 있다.

[0006] 특허문헌 1에는, 경화 시의 치수 안정성이 우수하고, 경화 후의 접착성, 내열성, 굴곡성, 전기 절연성, 저유전율 및 저유전 정접이 우수한 열경화성 접착 시트가 제안되어 있다. 이 열경화성 접착 시트는, 유기 금속 화합물 또는 에폭시기 함유 화합물 중 적어도 어느 한쪽과 반응할 수 있는 반응성 관능기와, 할로겐 이외의 헤테로 원자를 갖는 관능기의 합계량이 0.01mmol/g 이상 9mmol/g 이하인 수지(예를 들어 폴리에스테르계 수지), 유기 금속 화합물, 및 3관능 이상의 에폭시기 함유 화합물을 포함하는 열경화성 조성물로 형성되어 이루어진다.

[0007] 특허문헌 2에는, 내습열성과 내양이온산성이 우수하고, 에폭시 수지와의 상용성, 접착성을 겸비한 공중합 폴리에스테르 및 그것을 함유하는 접착제 조성물이 제안되어 있다. 이 공중합 폴리에스테르는 방향족 디카르복실산 성분과, 다이머디올, 제1 글리콜, 제2 글리콜 또는 옥시산, 탄소수 2 내지 10의 알킬렌글리콜을 포함한다.

[0008] 특허문헌 3에는, 습열 환경 하에서의 장기 내구성이 우수하고, 나아가 높은 접착성을 갖는 접착제 조성물로서, 에스테르 결합 농도가 7밀리몰/g 이하, 산가가 3mgKOH/g 이상, 유리 전이 온도(Tg)가 -5℃ 이상인 요건을 만족시키는 폴리에스테르계 수지 (A1)을 함유하는 접착제 조성물이 제안되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2017-031301호 공보

(특허문헌 0002) 일본 특허 공개 제2003-183365호 공보

(특허문헌 0003) 국제 공개 제2021/079670호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 근년, 플렉시블 동장 적층판이나 플렉시블 프린트 기판 등의 전자 재료 분야에 있어서는, 거기에 사용되는 접착층에 요구되는 물성으로서, 접착성이 우수하고, 내열성, 습열 내구성이 우수한 것에 더하여, 전송 신호의 고주파화에 수반하여, 더 한층의 저유전율 및 저유전 정접이라는 저유전 특성, 특히는 저유전 정접이 강하게 요구되고 있다.

[0011] 그런데, 내열성이나 습열 내구성의 향상을 목적으로 수지를 설계하면, 유전 정접이 높아지는 경향이 있고, 이들 특성을 높은 레벨로 양립시키는 것은 곤란하였다.

[0012] 예를 들어, 특허문헌 1의 개시 기술에서는, 유전율·유전 정접이나 흡수율의 저하를 목적으로 하여, 장쇄 알킬기를 갖는 다가 카르복실산이나 다가 알코올을 다량으로 사용하고 있으므로, 접착성이 저하되는 등의 문제가 있었다. 또한, 특허문헌 1에서는 습열 환경 하에서의 장기 내구성의 점에 대해서는 고려되지 않아, 더 한층의 개량이 요구된다.

[0013] 특허문헌 2에 개시된 접착제 조성물을 사용하여 동장 적층판 등을 제작한 경우, 습열 환경 하에서의 장기 내구성에는 비교적 우수한 것이 상정된다. 그러나, 당해 공중합 폴리에스테르는 폴리프로필렌글리콜 등의 에테르 결합 함유 글리콜을 공중합 성분으로 하고 있거나, 혹은 에폭시 수지와의 반응점이 되는 산가가 부여되어 있지 않다. 이 때문에, 당해 공중합 폴리에스테르는 접착성이나 내열성이 열화된다는 문제가 있다.

[0014] 특허문헌 3에 개시된 접착제 조성물은, 이들 과제를 해결한 것이지만, 저유전 정접에 있어서 더 한층의 개선이 요망된다.

[0015] 본 발명은, 내열성이 우수하고, 저유전 정접이며, 습열 내구 시험 전후에서의 접착력의 유지율이 높은 접착층을 형성할 수 있는 접착제 조성물과, 이 접착제 조성물을 사용한 적층체 및 회로 기판 재료를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0016] 본 발명자는, 폴리에스테르계 수지 (A), 폴리에폭시계 화합물 (B) 및 필러 (C)를 함유하는 접착제 조성물의 경화물의 유전 정접(Df)을 제어함으로써, 내열성이 우수하고, 저전송 손실에 기여하고, 습열 내구 시험 전후에서의 접착력의 유지율이 높은 적층체가 얻어지는 것을 알아내었다.

[0017] 본 발명은 이하를 요지로 한다.

[0018] [1] 기재 혹은 도체층의 적어도 한쪽 면에 접착층을 갖는 적층체이며,

[0019] 상기 접착층이, 폴리에스테르계 수지 (A), 폴리에폭시계 화합물 (B) 및 필러 (C)를 함유하는 접착제 조성물의 경화물이며,

[0020] 상기 접착층의 10GHz에 있어서의 유전 정접(Df)(온도 23℃, 상대 습도 50%RH 환경 하)이 0.005 이하인, 적층체.

[0021] [2] 상기 필러 (C)가 불소계 폴리머 분말 (C1) 및/또는 점토 광물 (C2)를 함유하는, [1]에 기재된 적층체.

[0022] [3] 상기 접착제 조성물의 상기 폴리에폭시계 화합물 (B)의 함유량이, 상기 폴리에스테르계 수지 (A)의 카르복시기에 대한 상기 폴리에폭시계 화합물 (B)의 에폭시 당량이 0.8 이상 2 미만이 되는 양인, [1] 또는 [2]에 기재된 적층체.

[0023] [4] 상기 폴리에스테르계 수지 (A)의 산가가 3mgKOH/g 이상이며, 유리 전이 온도가 -5℃ 이상인, [1] 내지 [3] 중 어느 것에 기재된 적층체.

[0024] [5] 상기 폴리에스테르계 수지 (A)가 다가 카르복실산류 유래의 구조 단위와 다가 알코올류 유래의 구조 단위를 함유하는, [1] 내지 [4] 중 어느 것에 기재된 적층체.

[0025] [6] 상기 폴리에스테르계 수지 (A)가 상기 다가 카르복실산류 유래의 구조 단위로서, 방향족 다가 카르복실산류 유래의 구조 단위를 함유하는, [5]에 기재된 적층체.

[0026] [7] 상기 접착제 조성물의 상기 필러 (C)의 함유량이, 상기 폴리에스테르계 수지 (A) 100중량부에 대하여 1 내지 100중량부인, [1] 내지 [6] 중 어느 것에 기재된 적층체.

[0027] [8] 상기 기재가 폴리이미드 필름, 폴리에테르에테르케톤 필름, 폴리페닐렌술피드 필름, 아라미드 필름, 폴리에틸렌나프탈레이트 필름, 액정 폴리머 필름, 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름, 폴리에틸렌 필름, 폴리프로필렌 필름, 실리콘 이형 처리지, 폴리올레핀 수지 코팅지, 폴리메틸펜텐 필름 및 불소계 수지 필름으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종인, [1] 내지 [7] 중 어느 것에 기재된 적층체.

[0028] [9] 추가로 도체를 적층하여 이루어지는, [1] 내지 [8] 중 어느 것에 기재된 적층체.

[0029] [10] [1] 내지 [9] 중 어느 것에 기재된 적층체를 갖는 회로 기판 재료.

[0030] [11] 폴리에스테르계 수지 (A), 폴리에폭시계 화합물 (B) 및 필러 (C)를 함유하는 접착제 조성물이며,

[0031] 상기 접착제 조성물의 경화물의 10GHz에 있어서의 유전 정접(Df)(온도 23℃, 상대 습도 50%RH 환경 하)이 0.005 이하인, 접착제 조성물.

[0032] [12] 상기 필러 (C)가 불소계 폴리머 분말 (C1) 및/또는 점토 광물 (C2)를 함유하는, [11]에 기재된 접착제 조성물.

[0033] [13] 상기 폴리에폭시계 화합물 (B)의 함유량이, 상기 폴리에스테르계 수지 (A)의 카르복시기에 대한 상기 폴리에폭시계 화합물 (B)의 에폭시 당량이 0.8 이상 2 미만이 되는 양인, [11] 또는 [12]에 기재된 접착제 조성물

[0034] [14] 상기 폴리에스테르계 수지 (A)의 산가가 3mgKOH/g 이상이며, 유리 전이 온도가 -5℃ 이상인, [11] 내지 [13] 중 어느 것에 기재된 접착제 조성물.

[0035] [15] 상기 폴리에스테르계 수지 (A)의 산가가 5mgKOH/g 이상이며, 유리 전이 온도가 -5℃ 이상인, [14]에 기재된 접착제 조성물.

[0036] [16] 상기 폴리에스테르계 수지 (A)가 다가 카르복실산류 유래의 구조 단위와 다가 알코올류 유래의 구조 단위를 함유하는, [11] 내지 [15] 중 어느 것에 기재된 접착제 조성물.

[0037] [17] 상기 폴리에스테르계 수지 (A)가 상기 다가 카르복실산류 유래의 구조 단위로서, 방향족 다가 카르복실산류 유래의 구조 단위를 함유하는, [16]에 기재된 접착제 조성물.

[0038] [18] 상기 필러 (C)의 함유량이, 상기 폴리에스테르계 수지 (A) 100중량부에 대하여 1 내지 100중량부인, [11] 내지 [17] 중 어느 것에 기재된 접착제 조성물.

발명의 효과

[0039] 본 발명의 적층체 접착층은, 내열성이 우수하고, 저전송 손실에 기여하는 것이며, 습열 내구 시험 전후에서의 접착력의 유지율이 높은 것이다.

[0040] 또한, 본 발명의 접착제 조성물에 의하면, 내열성이 우수하고, 저전송 손실에 기여하고, 습열 내구 시험 전후에서의 접착력의 유지율이 높은 접착층을 형성할 수 있다.

[0041] 본 발명의 적층체는, 특히 금속과 플라스틱을 접착층으로 접착 일체화하여 이루어지는 적층체, 예를 들어 플렉시블 동장 적층판이나 플렉시블 프린트 기판 등의 플렉시블 적층판, 커버 레이, 본딩 시트 등으로서 적합하고, 그 중에서도 플렉시블 프린트 배선판 등의 회로 기판 재료로서 보다 적합하게 사용된다. 이러한 회로 기판 재료는, 습열 환경 하에서의 장기 내구성이 우수한 신뢰성이 높은 것이 된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0042] 이하, 본 발명의 구성에 대하여 상세하게 설명한다. 이하의 설명은, 본 발명의 바람직한 실시 양태의 일례를 나타내는 것이다.

[0043] 본 발명에 있어서, 화합물명 뒤에 붙은 「류」는 당해 화합물에 더하여, 당해 화합물의 유도체도 포괄하는 개념이다. 예를 들어, 「카르복실산류」라는 용어는, 카르복실산에 더하여, 카르복실산염, 카르복실산 무수물, 카르복실산할로겐화물, 카르복실산에스테르 등의 카르복실산 유도체도 포함하는 것이다.

[0044] [접착제 조성물)

[0045] 본 발명의 접착제 조성물은 폴리에스테르계 수지 (A), 에폭시 화합물 (B) 및 필러 (C)를 함유하고, 그 경화물이 특정한 유전 정접(Df)을 나타내는 것이다.

[0046] [폴리에스테르계 수지 (A)]

[0047] 폴리에스테르계 수지 (A)는, 다가 카르복실산류 유래의 구조 단위와 다가 알코올류 유래의 구조 단위를 분자 중에 포함하는 것이 바람직하고, 특히 바람직하게는 다가 카르복실산류와 다가 알코올류를에스테르 결합시켜 얻어지는 것이다.

[0048] <다가 카르복실산류>

[0049] 다가 카르복실산류에 있어서의 다가 카르복실산으로서는, 예를 들어 후술하는 방향족 다가 카르복실산; 1,4-시클로헥산디카르복실산, 1,3-시클로헥산디카르복실산, 1,2-시클로헥산디카르복실산과 그 산 무수물 등의 지환족 다가 카르복실산; 숙신산, 아디프산, 아젤라산, 세바스산, 도데칸이산 등의 지방족 다가 카르복실산을 들 수 있다. 다가 카르복실산류는 1종 또는 2종 이상을 사용할 수 있다.

[0050] 다가 카르복실산류로서는, 방향족 다가 카르복실산류를 함유하는 것이 바람직하다. 방향족 다가 카르복실산류로서는, 예를 들어 테레프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산디메틸, 이소프탈산디메틸, 오르토프탈산 등의 단환식 방향족 다가 카르복실산류; 비페닐디카르복실산, 나프탈렌디카르복실산, 나프탈렌디카르복실산디메틸 등의 다환식 방향족 다가 카르복실산류; 다환식 방향족 다가 카르복실산류 중에서는, 나프탈렌디카르복실산, 나프탈렌디카르복실산디메틸 등의 축합 다환식 방향족 다가 카르복실산류나, 이들의 유도체(방향족 디카르복실산류)를 들 수 있다. 또한, p-히드록시벤조산, 6-히드록시-2-나프토산 등의 방향족 옥시카르복실산류 등을 들 수 있다.

[0051] 또한, 폴리에스테르계 수지 (A)에 분지 골격이나 산가를 부여할 목적으로 도입되는 3관능 이상의 방향족 카르복실산류도 상기 방향족 다가 카르복실산류에 포함된다.

[0052] 3관능 이상의 방향족 카르복실산류로서는, 예를 들어 트리멜리트산, 트리메스산, 에틸렌글루콜비스(안히드로트리멜리테이트), 글리세롤트리스(안히드로트리멜리테이트), 트리멜리트산 무수물, 피로멜리트산 이무수물, 옥시디프탈산 이무수물, 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복실산 이무수물, 3,3',4,4'-디페닐테트라카르복실산 이무수물, 3,3',4,4'-디페닐술폰테트라카르복실산 이무수물, 4,4'-(헥사플루오로이소프로필리덴)디프탈산 이무수물, 2,2'-비스[(디카르복시페녹시)페닐]프로판이무수물 등을 들 수 있다.

[0053] 상기 다가 카르복실산류 중에서도 유전 특성의 관점에서, 다환식 방향족 다가 카르복실산류가 바람직하고, 그 중에서도 축합 다환식 방향족 다가 카르복실산류가 특히 바람직하다. 축합 다환식 방향족 다가 카르복실산류 중에서도, 나프탈렌디카르복실산디메틸이 특히 바람직하다.

[0054] 단환식 방향족 다가 카르복실산류 중에서는 테레프탈산, 테레프탈산디메틸, 이소프탈산, 이소프탈산디메틸이 바람직하다.

[0055] 결정성을 낮추어 용제 용해 후의 안정성을 확보하기 위해서는, 복수종의 다가 카르복실산류를 사용하는 것이 바람직하다.

[0056] 다가 카르복실산류 전체에 대한 방향족 다가 카르복실산류의 함유량은, 25몰% 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 40몰% 이상, 더욱 바람직하게는 70몰% 이상, 특히 바람직하게는 90몰% 이상이다. 방향족 다가 카르복실산류가 100몰%를 차지해도 된다. 방향족 카르복실산류의 함유량이 너무 적으면, 습열 환경 하에서의 장기 내구성이 불충분해지거나, 저유전 정접에 대하여 떨어지는 경향이 있다.

[0057] 다가 카르복실산류 전체에 대한 방향족 다가 카르복실산류의 함유량(몰비)은 하기 식으로부터 구해진다.

[0058] 방향족 다가 카르복실산류 함유량(몰%)

[0059] =(방향족 다가 카르복실산류(몰)/다가 카르복실산류(몰))×100

[0060] 폴리에스테르계 수지 (A) 전체에 대한 방향족 다가 카르복실산류 유래의 구조 단위의 함유량은 15 내지 70중량%인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 20 내지 65중량%, 더욱 바람직하게는 25 내지 60중량%, 특히 바람직하게는 30 내지 55중량%이다. 방향족 다가 카르복실산류 유래의 구조 단위의 함유량이 너무 적으면, 초기 접착성이 불충분해지거나, 저유전 정접에 대하여 떨어지는 경향이 있다. 방향족 다가 카르복실산류 유래의 구조 단위의 함유량이 너무 많으면 초기 접착성이 불충분해지는 경향이 있다.

[0061] 다가 카르복실산류는, 산 무수물기수가 0 또는 1인 3가 이상의 다가 카르복실산류도 함유하는 것이 바람직하다. 이러한 다가 카르복실산류에 있어서의 카르복시기의 가수는, 바람직하게는 3 내지 6가이며, 보다 바람직하게는 3 내지 4가이다. 이러한 다가 카르복실산류로서는, 예를 들어 상기 3관능 이상의 방향족 다가 카르복실산류 중 산 무수물기수가 0 또는 1인 것을 들 수 있다. 예를 들어, 트리멜리트산 무수물, 트리멜리트산, 트리메스산 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 산 무수물기수가 1인 것이 바람직하고, 트리멜리트산 무수물이 특히 바람직하다.

[0062] 산 무수물기수가 0 또는 1인 3가 이상의 다가 카르복실산류 중 방향족 다가 카르복실산류 이외의 것으로서는, 예를 들어 수소 첨가 트리멜리트산 무수물 등을 들 수 있다.

[0063] 폴리에스테르계 수지 (A)의 흡습성의 점에서, 술포테레프탈산, 5-술포이소프탈산, 4-술포프탈산, 4-술포나프탈렌-2,7-디카르복실산, 5(4-술포페녹시)이소프탈산 등의 술폰산기를 갖는 방향족 디카르복실산, 및 그들의 금속염이나 암모늄염 등의 술폰산 염기를 갖는 방향족 디카르복실산염의 다가 카르복실산류 전체에 대한 함유량은, 10몰% 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 5몰% 이하, 더욱 바람직하게는 3몰% 이하, 특히 바람직하게는 1몰% 이하이며, 가장 바람직하게는 0몰%이다.

[0064] <다가 알코올류>

[0065] 다가 알코올류로서는, 예를 들어 다이머디올류, 비스페놀 골격 함유 모노머, 지방족 다가 알코올, 지환족 다가 알코올, 방향족 다가 알코올을 들 수 있다. 다가 알코올류는 1종 또는 2종 이상을 사용할 수 있다.

[0066] 본 발명에 있어서, 폴리에스테르계 수지 (A)를 구성하는 화합물은, 다가 알코올류로서 다이머디올류를 함유하는 것이 바람직하다.

[0067] 다이머디올류로서는, 예를 들어 올레산, 리놀레산, 리놀렌산, 에루크산 등으로부터 유도되는 다이머산류(탄소수 36 내지 44의 것을 주로 함)의 환원체인 다이머디올류, 및 그들의 수소 첨가물 등을 들 수 있다. 그 중에서도 폴리에스테르계 수지 (A)의 제조 시에 있어서의 겔화 억제의 점에서, 수소 첨가물이 바람직하다.

[0068] 다가 알코올류 전체에 대한 다이머디올의 함유량은, 2 내지 80몰%인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 5 내지 70몰%, 더욱 바람직하게는 7 내지 65몰%, 특히 바람직하게는 10 내지 60몰%이다. 다이머디올류의 함유량이 너무 적으면 저흡습성이나 유전 특성이 떨어지는 경향이 있다. 다이머디올류의 함유량이 너무 많으면 초기 접착성이 불충분해지는 경향이 있다.

[0069] 폴리에스테르계 수지 (A) 전체에 대한 다이머디올류 유래의 구조 단위의 함유량은 5 내지 70중량%인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 10 내지 60중량%, 더욱 바람직하게는 12 내지 55중량%, 특히 바람직하게는 15 내지 50중량%이다. 다이머디올류 유래의 구조 단위의 함유량이 너무 적으면, 저흡습성이나 유전 특성이 떨어지

는 경향이 있다. 다이머디올류 유래의 구조 단위의 함유량이 너무 많으면 초기 접착성이 불충분해지는 경향이 있다.

[0070] 비스페놀 골격 함유 모노머로서는, 예를 들어 비스페놀 A, 비스페놀 B, 비스페놀 E, 비스페놀 F, 비스페놀 AP, 비스페놀 BP, 비스페놀 P, 비스페놀 PH, 비스페놀 S, 비스페놀 Z, 4,4'-디히드록시벤조페논, 비스페놀플루오렌, 비스페닐페놀플루오렌이나 그들의 수소 첨가물, 및 비스페놀류의 수산기에 에틸렌옥사이드 또는 프로필렌옥사이드를 1 내지 수몰 부가하여 얻어지는 에틸렌옥사이드 부가물 등이나 프로필렌옥사이드 부가물 등의 글리콜류 등을 들 수 있다. 그 중에서도 저유전 특성의 점에서는 축합 다환식 방향족 골격을 갖는 비스페놀플루오렌이나 비스페닐페놀플루오렌이 바람직하고, 반응성의 점에서는 에틸렌옥사이드 부가물이 바람직하다. 특히 내열성이나 저흡습성, 습열 환경 하에서의 장기 내구성의 점에서 에틸렌옥사이드 2 내지 3몰 부가물이 바람직하고, 가장 바람직하게는 비스페녹시에탄올플루오렌, 비스페닐페녹시에탄올플루오렌이다.

[0071] 지방족 다가 알코올로서는, 예를 들어 에틸렌글리콜, 1,2-프로필렌글리콜, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 2-메틸-1,3-프로판디올, 1,5-펜탄디올, 네오펜틸글리콜, 1,6-헥산디올, 3-메틸-1,5-펜탄디올, 1,9-노난디올, 2-에틸-2-부틸프로판디올, 디메틸올헵탄, 2,2,4-트리메틸-1,3-펜탄디올 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 유전 특성의 관점에서 탄소수 5 이하의 것을 사용하는 것이 바람직하다.

[0072] 지환족 다가 알코올로서는, 예를 들어 1,4-시클로헥산디올, 1,4-시클로헥산디메탄올, 트리시클로데칸디올, 트리시클로데칸디메탄올, 스피로글리콜 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 저유전 특성의 관점에서 다환식의 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 트리시클로데칸디메탄올이다.

[0073] 방향족 다가 알코올로서는, 예를 들어 파라크실렌글리콜, 메타크실렌글리콜, 오르토크실렌글리콜, 1,4-페닐렌글리콜, 1,4-페닐렌글리콜의 에틸렌옥사이드 부가물 등을 들 수 있다.

[0074] 상기 다가 알코올류 중에서도, 용제 용해성 및 용액 안정성의 관점에서, 측쇄를 갖는 다가 알코올을 사용하는 것이 바람직하다. 측쇄를 갖는 다가 알코올로서는, 예를 들어 비스페놀 A, 비스페놀 B, 비스페놀 E, 비스페놀 AP, 비스페놀 BP, 비스페놀 P, 비스페놀 PH, 비스페놀 S, 비스페놀 Z, 비스페놀플루오렌, 비스페닐페놀플루오렌이나 그들의 수소 첨가물, 및 비스페놀류의 수산기에 에틸렌옥사이드 또는 프로필렌옥사이드를 1 내지 수몰 부가하여 얻어지는 에틸렌옥사이드 부가물 등이나 프로필렌옥사이드 부가물 등의 측쇄를 갖는 비스페놀 골격 함유 모노머, 1,2-프로필렌글리콜, 2-메틸-1,3-프로판디올, 네오펜틸글리콜, 3-메틸-1,5-펜탄디올, 2-에틸-2-부틸프로판디올, 디메틸올헵탄, 2,2,4-트리메틸-1,3-펜탄디올 등의 측쇄를 갖는 지방족 다가 알코올, 트리시클로데칸디올, 트리시클로데칸디메탄올, 스피로글리콜 등의 측쇄를 갖는 지환족 다가 알코올을 들 수 있다.

[0075] 측쇄를 갖는 다가 알코올의 함유량으로서는, 다가 알코올류 전체에 대하여 10몰% 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 20몰% 이상, 더욱 바람직하게는 30몰% 이상이며, 상한은 95몰%이다.

[0076] 측쇄를 갖는 다가 알코올 유래의 구조 단위의 함유량은, 폴리에스테르계 수지 (A) 전체에 대하여 바람직하게는 5중량% 이상, 보다 바람직하게는 10중량% 이상, 더욱 바람직하게는 15중량% 이상이며, 상한은 50중량%이다.

[0077] 측쇄를 갖는 다가 알코올의 함유량이 너무 적으면, 용제 용해성 및 얻어지는 폴리에스테르계 수지 (A) 용액의 용액 안정성이 저하되는 경향이 있다.

[0078] 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 또한 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 폴리테트라메틸렌글리콜 등의 비스페놀 골격 함유 모노머이외의 에테르 결합 함유 글리콜 유래의 구조 단위의 함유량은, 내열성이나 저흡습성, 습열 환경 하에서의 장기 내구성의 관점에서, 폴리에스테르계 수지 (A) 전체에 대하여 20중량% 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 15중량% 이하, 더욱 바람직하게는 10중량% 이하, 특히 바람직하게는 8중량% 이하이며, 가장 바람직하게는 5중량% 이하이다.

[0079] 폴리에스테르계 수지 (A)에는, 후술하는 다가 카르복실산 무수물과는 별도로, 필요에 따라서 분지 골격을 도입할 목적으로, 3관능 이상의 다가 카르복실산류 및 3관능 이상의 다가 알코올류로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나를 공중합해도 된다. 후술하는 폴리에폭시계 화합물 (B)와 반응시켜 경화물을 얻는 경우, 분지 골격을 도입함으로써, 수지의 말단기 농도(반응점)가 증가하여, 가교 밀도가 높은, 고강도의 경화물을 얻을 수 있다.

[0080] 그 경우에 3관능 이상의 다가 카르복실산류로서는, 예를 들어 트리멜리트산, 트리메스산, 에틸렌글루콜비스(안히드로트리멜리테이트), 글리세롤트리스(안히드로트리멜리테이트), 트리멜리트산 무수물, 피로멜리트산 이무수물, 옥시디프탈산 이무수물, 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복실산 이무수물, 3,3',4,4'-디페닐테트라카르복실산

이무수물, 3,3',4,4'-디페닐술폰테트라카르복실산 이무수물, 4,4'-(헥사플루오로이소프로필리덴)디프탈산 이무수물, 2,2'-비스[(디카르복시페녹시)페닐]프로판이무수물 등의 화합물 등을 들 수 있다. 3관능 이상의 다가 알코올류로서는, 예를 들어 글리세린, 트리메틸올에탄, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨 등을 들 수 있다.

[0081] 3관능 이상의 다가 카르복실산류 및 3관능 이상의 다가 알코올류는, 각각 1종 또는 2종 이상을 사용할 수 있다.

[0082] 3관능 이상의 다가 카르복실산류 및 3관능 이상의 다가 알코올류로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나를, 후술하는 다가 카르복실산 무수물과는 별도로 사용하는 경우에는, 다가 카르복실산류 전체에 대한 3관능 이상의 다가 카르복실산류의 함유량, 또는 다가 알코올류 전체에 대한 3관능 이상의 다가 알코올류의 함유량은, 각각 바람직하게는 0.1 내지 5몰%, 보다 바람직하게는 0.1 내지 3몰%의 범위이다. 양쪽 또는 어느 한쪽의 함유량이 너무 많으면, 접착제 조성물에 의해 형성된 접착층의 파단점 신도 등의 역학 물성이 저하되는 경향이 있고, 또한 중합 중에 겔화를 일으키는 경향도 있다.

[0083] <폴리에스테르계 수지 (A)의 제조>

[0084] 폴리에스테르계 수지 (A)는 주지의 방법에 의해 제조할 수 있다. 예를 들어, 다가 카르복실산류와 다가 알코올류를, 필요에 따라서 촉매의 존재 하에서, 에스테르화 반응에 부쳐 폴리에스테르계 수지를 얻고, 추가로 산가를 도입함으로써 제조할 수 있다.

[0085] 폴리에스테르계 수지에 산가를 도입하는 방법으로서는, 예를 들어 에스테르화 반응 후나 감압 중축합 후에 산 부가에 의해 카르복실산을 수지에 도입하는 방법을 들 수 있다. 산 부가에 모노카르복실산, 디카르복실산, 다관능 카르복실산 화합물을 사용하면, 에스테르 교환에 의해 분자량의 저하가 일어날 가능성이 있고, 카르복실산 무수물을 적어도 하나 갖는 화합물을 사용하는 것이 바람직하다. 상기 카르복실산 무수물로서는, 예를 들어 무수숙신산, 무수말레산, 오르토프탈산 무수물, 2,5-노르보르넨디카르복실산 무수물, 테트라히드로무수프탈산, 트리멜리트산 무수물, 피로멜리트산 이무수물, 옥시디프탈산 이무수물, 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복실산 이무수물, 3,3',4,4'-디페닐테트라카르복실산 이무수물, 3,3',4,4'-디페닐술폰테트라카르복실산 이무수물, 4,4'-(헥사플루오로이소프로필리덴)디프탈산 이무수물, 2,2'-비스[(디카르복시페녹시)페닐]프로판이무수물 등의 화합물 등을 들 수 있다.

[0086] 폴리에스테르계 수지를 구성하는 전체 다가 카르복실산류 유래의 구조 단위를 100몰%로 했을 때, 15몰% 이상의 산 부가를 행하면, 겔화를 일으키는 경우가 있다. 산 부가의 방법으로서는, 벌크 상태에서 직접 부가하는 방법과, 폴리에스테르계 수지를 용액화하여 부가하는 방법을 들 수 있다. 벌크 상태에서의 반응은, 속도가 빠르지만, 다량으로 부가하면 겔화가 일어나는 경우가 있고, 또한 고온에서의 반응이 되므로, 산소 가스를 차단하여 산화를 방지하는 등의 주의가 필요하다. 한편, 용액 상태에서의 부가는, 반응은 늦지만, 다량의 카르복시기를 안정적으로 도입할 수 있다.

[0087] 측쇄에 카르복시기를 갖는 폴리에스테르계 수지를 얻을 때에는, 다가 카르복실산 무수물을 제외한 다가 카르복실산류와 다가 알코올류를 공중합하여 얻어지는 수산기 함유 프리폴리머에, 다가 카르복실산 무수물을 반응시키는 방법이 생산성의 점에서 바람직하다.

[0088] 폴리에스테르계 수지 (A)는 또한, 다른 주지의 방법, 예를 들어 다가 카르복실산류와 다가 알코올류를, 필요에 따라서 촉매의 존재 하에서, 에스테르화 반응에 부쳐 프리폴리머를 얻은 후, 중축합을 행하고, 추가로 해중합을 행함으로써 제조할 수 있다.

[0089] 다가 카르복실산류와 다가 알코올류의 에스테르화 반응에 있어서의 온도는, 통상 180 내지 280℃이고, 반응 시간은 통상 60분 내지 8시간이다.

[0090] 중축합에 있어서의 온도는 통상 220 내지 280℃이고, 반응 시간은 통상 20분 내지 4시간이다. 중축합은 감압하에서 행하는 것이 바람직하다.

[0091] 해중합은, 산 무수물기수가 0 또는 1인 3가 이상의 다가 카르복실산류를 사용하는 것이 초기 접착성의 점에서 바람직하다. 산 무수물기수가 0 또는 1인 3가 이상의 다가 카르복실산류로서는, 예를 들어 트리멜리트산, 트리멜리트산 무수물, 수소 첨가 트리멜리트산 무수물, 트리메스산 등의 화합물을 들 수 있다. 바람직하게는, 분자량 저하를 억제할 수 있는 점에서 산 무수물기수가 1인 3가 이상의 다가 카르복실산류이며, 예를 들어 트리멜리트산 무수물, 수소 첨가 트리멜리트산 무수물 등을 들 수 있다. 특히는 저유전 정접의 점에서 트리멜리트산 무수물이 바람직하다.

[0092] 해중합에 있어서의 온도는 통상 200 내지 260℃이고, 반응 시간은 통상 10분 내지 3시간이다.

[0093] 폴리에스테르계 수지를 구성하는 전체 다가 카르복실산류 유래의 구조 단위를 100몰%로 했을 때, 산 무수물기수가 0 또는 1인 3가 이상의 다가 카르복실산류를 20몰%를 초과하여 사용하여 해중합을 행하면, 수지의 분자량이 크게 저하되는 경우가 있다. 따라서, 폴리에스테르계 수지를 구성하는 전체 다가 카르복실산류 유래의 구조 단위를 100몰%로 했을 때, 산 무수물기수가 0 또는 1인 3가 이상의 다가 카르복실산류를 20몰% 이하 사용하여 해중합을 행하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1 내지 15몰%, 더욱 바람직하게는 2 내지 10몰%, 특히 바람직하게는 3 내지 9몰%를 사용하여 해중합을 행한다.

[0094] <폴리에스테르계 수지 (A)의 에스테르 결합 농도>

[0095] 폴리에스테르계 수지 (A)의 에스테르 결합 농도는, 바람직하게는 10밀리몰/g 이하이며, 보다 바람직하게는 1 내지 9밀리몰/g, 더욱 바람직하게는 2 내지 8.5밀리몰/g, 특히 바람직하게는 2.5 내지 8밀리몰/g, 특히 바람직하게는 3 내지 7.5밀리몰/g이다.

[0096] 에스테르 결합 농도가 너무 높으면, 저흡습성이나 습열 환경 하에서의 장기 내구성이 불충분해진다. 에스테르 결합 농도가 너무 낮으면, 초기 접착성이 불충분해진다.

[0097] 에스테르 결합 농도의 정의나 측정 방법에 대해서는 이하와 같다.

[0098] 에스테르 결합 농도(밀리몰/g)란, 폴리에스테르계 수지 1g 중의 에스테르 결합의 몰수이며, 예를 들어 투입량으로부터의 계산값으로 구해진다. 이러한 계산 방법은, 다가 카르복실산류와 다가 알코올류의 각 투입량 중, 보다 적은 쪽의 몰수를 수지 전체 중량으로 나눈 값이며, 계산식의 예를 이하에 나타낸다.

[0099] 다가 카르복실산류와 다가 알코올류의 각 투입량이 동몰량인 경우에는, 하기 어느 쪽 계산식을 사용해도 된다.

[0100] 모노머로서, 카르복시기와 수산기를 양쪽 갖는 것을 사용하거나, 카프로락톤 등으로부터 폴리에스테르를 제조하거나 하는 경우 등은, 계산 방법을 적절히 바꾸게 된다.

[0101] (다가 카르복실산류가 다가 알코올류보다도 적은 경우)

[0102] 에스테르 결합 농도(밀리몰/g)

[0103] =[(A1/a1×m1+A2/a2×m2+A3/a3×m3……)/Z]×1000

[0104] A: 다가 카르복실산류의 투입량(g)

[0105] a: 다가 카르복실산류의 분자량

[0106] m: 다가 카르복실산류의 1분자당 카르복실산기의 수

[0107] Z: 최종 중량(g)

[0108] (다가 알코올류가 다가 카르복실산류보다도 적은 경우)

[0109] 에스테르 결합 농도(밀리몰/g)

[0110] =[(B1/b1×n1+B2/b2×n2+B3/b3×n3……)/Z]×1000

[0111] B: 다가 알코올류의 투입량(g)

[0112] b: 다가 알코올류의 분자량

[0113] n: 다가 알코올류의 1분자당 수산기의 수

[0114] Z: 최종 중량(g)

[0115] 상기 에스테르 결합 농도는, NMR 등을 사용하여 공지된 방법으로 측정할 수도 있다.

[0116] 에스테르 결합이나 반응성 관능기 이외의 기타 극성기 농도는, 저흡습성이나 습열 환경 하에서의 장기 내구성의 점에서 낮은 편이 바람직하다.

[0117] 기타 극성기로서는, 예를 들어 아미드기, 이미드기, 우레탄기, 우레아기, 에테르기, 카르보네이트기 등을 들 수 있다.

[0118] 아미드기, 이미드기, 우레탄기, 우레아기는, 그들 합계의 농도가 3밀리몰/g 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람

직하게는 2밀리몰/g 이하, 더욱 바람직하게는 1밀리몰/g 이하, 특히 바람직하게는 0.5밀리몰/g 이하이며, 가장 바람직하게는 0.2밀리몰/g 이하이다.

[0119] 에테르기로서는, 예를 들어 알킬에테르기나 페닐에테르기를 들 수 있다. 저흡습성이나 습열 환경 하에서의 장기 내구성의 점에서 특히 알킬에테르기의 농도를 낮게 하는 것이 바람직하다.

[0120] 알킬에테르기 농도는 3밀리몰/g 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 2밀리몰/g 이하, 더욱 바람직하게는 1.5밀리몰/g 이하, 특히 바람직하게는 1밀리몰/g 이하이며, 가장 바람직하게는 0.5밀리몰/g 이하이다.

[0121] 페닐에테르기 농도는 5밀리몰/g 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 4밀리몰/g 이하, 더욱 바람직하게는 3밀리몰/g 이하, 특히 바람직하게는 2.5밀리몰/g 이하이다.

[0122] 카르보네이트기 농도는 3밀리몰/g 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 2밀리몰/g 이하, 더욱 바람직하게는 1밀리몰/g 이하, 특히 바람직하게는 0.5밀리몰/g 이하이며, 가장 바람직하게는 0.2밀리몰/g 이하이다.

[0123] <폴리에스테르계 수지 (A)의 유전 특성>

[0124] (유전 정접(Df))

[0125] 폴리에스테르계 수지 (A)의 온도 23℃, 상대 습도 50%RH 환경 하에서의 주파수 10GHz에 있어서의 유전 정접(Df)은, 바람직하게는 0.005 이하이며, 보다 바람직하게는 0.0045 이하, 더욱 바람직하게는 0.004 이하, 보다 더욱 바람직하게는 0.0035 이하, 특히 바람직하게는 0.003 이하이다. 상기 유전 정접이 너무 높으면 얻어지는 적층체의 전송 손실이 커진다.

[0126] (비유전율(Dk))

[0127] 폴리에스테르계 수지 (A)의 온도 23℃, 상대 습도 50%RH 환경 하에서의 주파수 10GHz에 있어서의 비유전율(Dk)은, 2.9 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 2.8 이하, 더욱 바람직하게는 2.7 이하, 특히 바람직하게는 2.6 이하이다. 상기 비유전율이 너무 높으면 얻어지는 적층체의 전송 속도가 떨어지거나 전송 손실이 커지는 경향이 있다.

[0128] 폴리에스테르계 수지 (A)의 비유전율 및 유전 정접은, 네트워크 애널라이저를 사용한 공동 공진기 섭동법에 의해 구할 수 있다. 폴리에스테르계 수지 (A)의 점착성이 강하여 단독으로 측정 샘플의 제작이 곤란한 경우에는, 필름에 샌드한 상태에서 측정하고, 필름분을 차감함으로써 폴리에스테르계 수지 (A) 단독의 유전 특성을 산출할 수도 있다.

[0129] <폴리에스테르계 수지 (A)의 산가>

[0130] 폴리에스테르계 수지 (A)의 산가는 바람직하게는 3mgKOH/g 이상이며, 보다 바람직하게는 4mgKOH/g 이상, 더욱 바람직하게는 5mgKOH/g 이상, 특히 바람직하게는 6mgKOH/g 이상, 특히 바람직하게는 7mgKOH/g 이상이다. 한편, 폴리에스테르계 수지 (A)의 산가는 바람직하게는 60mgKOH/g 이하, 보다 바람직하게는 40mgKOH/g 이하, 더욱 바람직하게는 30mgKOH/g 이하, 특히 바람직하게는 20mgKOH/g 이하이다.

[0131] 폴리에스테르계 수지 (A)의 산가가 너무 낮으면, 접착제 조성물에 폴리에폭시계 화합물 (B)를 함유시킨 경우, 폴리에폭시계 화합물 (B)와의 가교점이 부족하여 가교도가 낮아지므로, 내열성이 불충분해진다. 폴리에스테르계 수지 (A)의 산가가 너무 높으면, 흡습성이나 습열 환경 하에서의 장기 내구성이 저하되거나, 경화 시에 다량의 폴리에폭시계 화합물 (B)를 필요로 하는 점에서, 근년 요구되는 경우가 많아진 유전 특성에 있어서 떨어지는 경향이 있다.

[0132] 산가의 정의나 측정 방법에 대해서는 이하와 같다.

[0133] 산가(mgKOH/g)는, 폴리에스테르계 수지 1g을 톨루엔/메탄올의 혼합 용제(예를 들어, 체적비에서 톨루엔/메탄올=7/3) 30g에 용해시키고, JIS K0070에 기초하여 중화 적정에 의해 구할 수 있다.

[0134] 본 발명에 있어서, 폴리에스테르계 수지 (A)의 산가는, 수지 중에 있어서의 카르복시기의 함유량에서 기인하는 것이다.

[0135] <폴리에스테르계 수지 (A)의 유리 전이 온도(Tg)>

[0136] 폴리에스테르계 수지 (A)의 유리 전이 온도(Tg)는 바람직하게는 -5℃ 이상이고, 보다 바람직하게는 0℃ 이상, 더욱 바람직하게는 3℃ 이상, 특히 바람직하게는 5℃ 이상, 특히 바람직하게는 7℃ 이상, 가장 바람직하게는 10

℃ 이상이다. 한편, 폴리에스테르계 수지 (A)의 유리 전이 온도(Tg)는 바람직하게는 100℃ 이하, 보다 바람직하게는 80℃ 이하, 더욱 바람직하게는 60℃ 이하, 특히 바람직하게는 40℃ 이하, 특히 바람직하게는 30℃ 이하이다.

[0137] 폴리에스테르계 수지 (A)의 유리 전이 온도(Tg)가 너무 낮으면, 초기 접착성이나 태크프리성이 불충분해진다. 폴리에스테르계 수지 (A)의 유리 전이 온도(Tg)가 너무 높으면, 초기 접착성이나 굴곡성이 불충분해지는 경향이 있다.

[0138] 유리 전이 온도(Tg)의 측정 방법은 이하와 같다.

[0139] 유리 전이 온도(Tg)는 시차 주사 열량계를 사용하여 측정함으로써 구할 수 있다. 측정 조건은 측정 온도 범위 -70 내지 140℃, 온도 상승 속도 10℃/분이다.

[0140] <폴리에스테르계 수지 (A)의 피크 톱 분자량(Mp) 및 중량 평균 분자량(Mw)>

[0141] 폴리에스테르계 수지 (A)의 피크 톱 분자량(Mp)은 5000 내지 150000이 바람직하고, 보다 바람직하게는 10000 내지 100000, 더욱 바람직하게는 15000 내지 70000, 특히 바람직하게는 25000 내지 40000이다.

[0142] 피크 톱 분자량(Mp)이 너무 낮으면, 저흡습성, 태크프리성, 습열 환경 하에서의 장기 내구성이 불충분해지거나, 플렉시블 동장 적층판이나 플렉시블 프린트 기판 등의 플렉시블 적층판을 제작할 때의 프레스 가공 시에 접착제층의 폴리에스테르계 수지가 유동되어 스며나와버리는 등의 문제가 발생하는 경향이 있다. 피크 톱 분자량(Mp)이 너무 높으면, 초기 접착성이 불충분해지거나, 도포 시의 용액 점도가 너무 높고, 균일한 도막이 얻어지기 어려워지는 경향이 있다.

[0143] 폴리에스테르계 수지 (A)의 중량 평균 분자량(Mw)은 5000 내지 300000이 바람직하고, 보다 바람직하게는 10000 내지 200000, 더욱 바람직하게는 20000 내지 150000, 특히 바람직하게는 25000 내지 100000이다.

[0144] 중량 평균 분자량(Mw)이 너무 낮으면, 저흡습성, 태크프리성, 습열 환경 하에서의 장기 내구성이 불충분해지거나, 플렉시블 동장 적층판이나 플렉시블 프린트 기판 등의 플렉시블 적층판을 제작할 때의 프레스 가공 시에 접착제층의 폴리에스테르계 수지가 유동되어 스며나와버리는 등의 문제가 발생하는 경향이 있다. 중량 평균 분자량(Mw)이 너무 높으면, 초기 접착성이 불충분해지거나, 도포 시의 용액 점도가 너무 높고, 균일한 도막이 얻어지기 어려워지는 경향이 있다.

[0145] 피크 톱 분자량(Mp) 및 중량 평균 분자량(Mw)의 측정 방법은 이하와 같다.

[0146] 피크 톱 분자량(Mp) 및 중량 평균 분자량(Mw)은, 고속 액체 크로마토그래피(도소사제, 「HLC-8320GPC」)로 칼럼(TSKgel SuperMultipore HZ-M(배제 한계 분자량: 2×10^6, 이론 단수: 16000단/개, 충전제 재질: 스티렌-디비닐벤젠 공중합체, 충전제 입경: 4㎛))의 2개 직렬을 사용하여 측정하고, 표준 폴리스티렌 분자량 환산에 의해 구할 수 있다.

[0147] <폴리에스테르계 수지 (A)의 흡수율(중량%)>

[0148] 폴리에스테르계 수지 (A)의 흡수율은 2중량% 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 1중량% 이하, 더욱 바람직하게는 0.8중량% 이하, 특히 바람직하게는 0.6중량% 이하이다.

[0149] 흡수율이 너무 높으면 습열 내구성, 절연 신뢰성이 저하되거나, 유전 특성이 떨어지거나 하는 경향이 있다. 유전 특성이 떨어진다는 것은, 비유전율이나 유전 정접의 값이 작아지지 않거나, 혹은 값이 커지는 것을 의미하는 것이다.

[0150] 흡수율의 측정 방법은 이하와 같다.

[0151] 폴리에스테르계 수지 용액(폴리에폭시계 화합물 (B)나 필러 (C) 배합 전)을 이형 필름 상에 애플리케이터로 도포하여, 120℃에서 10분간 건조시키고, 폴리에스테르계 수지층의 건조 막 두께가 65㎛인 시트를 제작한다. 이 시트를 7.5cm×11cm의 사이즈로 잘라내어, 시트의 폴리에스테르계 수지층면을 유리판 상에 라미네이트한 후, 이형 필름을 박리한다. 이 작업을 6회 반복함으로써, 유리판 상에 두께 390㎛의 폴리에스테르계 수지층을 갖는 시험판을 얻는다.

[0152] 이와 같이 하여 얻어지는 시험판을 23℃의 정제수에 24시간 침지시킨 후, 취출하여 표면의 물기를 닦아내고, 70℃에서 2시간 건조시킨다. 이들 각 공정에 있어서 필요한 중량을 측정하고, 하기 식을 따라서 중량 변화로부터

흡수율(중량%)을 산출한다.

[0153] 흡수율(중량%)=(c-d)×100/(b-a)

[0154] a: 유리판 단독의 중량

[0155] b: 초기의 시험판의 중량

[0156] c: 정제수로부터 취출하여 물기를 닦아낸 직후의 시험판의 중량

[0157] d: 70℃에서 2시간 건조시킨 후의 시험판의 중량

[0158] <폴리에스테르계 수지 (A)의 함유량>

[0159] 본 발명의 접착제 조성물은 폴리에스테르계 수지로서 상기 폴리에스테르계 수지 (A)만을 포함하는 것이어도 되고, 폴리에스테르계 수지 (A) 이외의 폴리에스테르 수지를 포함하는 것이어도 되지만, 본 발명의 접착제 조성물에 있어서의 상기 폴리에스테르계 수지 (A)의 함유량은, 폴리에스테르계 수지 전체의 50중량% 초과인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 70중량% 이상, 더욱 바람직하게는 85중량% 이상이며, 100중량%여도 된다. 폴리에스테르계 수지 (A)의 함유량이 너무 적으면, 저흡습성이나 습열 환경 하에서의 장기 내구성이 불충분해지거나, 저유전 정접에 대하여 떨어지는 경향이 있다.

[0160] [폴리에폭시계 화합물 (B)]

[0161] 본 발명의 접착제 조성물은 폴리에폭시계 화합물 (B)를 함유한다. 본 발명의 접착제 조성물이 폴리에폭시계 화합물 (B)를 함유함으로써, 폴리에폭시계 화합물 (B) 중의 에폭시기와 폴리에스테르계 수지 (A) 중의 카르복시기를 반응시켜 경화시킴으로써, 접착력뿐만 아니라, 땜납 내열성도 우수한 접착층을 얻을 수 있다.

[0162] 접착제 조성물 중의 폴리에스테르계 수지 (A)의 카르복시기에 대한 접착제 조성물 중의 폴리에폭시계 화합물 (B)의 에폭시기의 당량은, 2 미만이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1.9 이하, 더욱 바람직하게는 1.7 이하, 특히 바람직하게는 1.5 이하이다. 한편, 접착제 조성물 중의 폴리에스테르계 수지 (A)의 카르복시기에 대한 접착제 조성물 중의 폴리에폭시계 화합물 (B)의 에폭시기의 당량은, 바람직하게는 0.1 이상, 보다 바람직하게는 0.3 이상, 더욱 바람직하게는 0.5 이상이며, 0.8 이상인 것이 가장 바람직하다.

[0163] 당해 당량이 너무 크면, 초기 접착성이나 저흡습성이 불충분해지거나, 유전 특성이 떨어지거나, 땜납 내열성이 악화되는 경향이 있다. 당해 당량이 너무 작으면, 습열 환경 하에서의 장기 내구성이나 땜납 내열성이 불충분해지는 경향이 있다.

[0164] 카르복시기(COOH)에 대한 에폭시기의 당량은, 폴리에스테르계 수지 (A)의 산가와, 배합한 폴리에폭시계 화합물 (B)의 에폭시 당량(g/eq)으로부터, 하기 식에 의해 구해진다.

[0165] COOH에 대한 에폭시기의 당량

[0166] =(e÷WPE)/(AV÷56.1÷1000×P)

[0167] e: 배합에 사용한 폴리에폭시계 화합물 (B)의 중량(g)

[0168] WPE: 폴리에폭시계 화합물 (B)의 에폭시 당량(g/eq)

[0169] AV: 폴리에스테르계 수지 (A)의 산가(mgKOH/g)

[0170] p: 배합에 사용한 폴리에스테르계 수지 (A)의 중량(g)

[0171] 폴리에폭시계 화합물 (B)의 에폭시 당량 WPE는 500g/eq 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 350g/eq 이하, 더욱 바람직하게는 250g/eq 이하, 특히 바람직하게는 200g/eq 이하이다. 폴리에폭시계 화합물 (B)의 에폭시 당량이 너무 크면 경화 후의 가교 밀도가 낮아지기 때문에 땜납 내열성이 떨어지거나, 가교 밀도를 축척하기 위해 다량의 폴리에폭시계 화합물 (B)를 첨가할 필요가 있기 때문에 유전 특성이 떨어지는 경향이 있다. 폴리에폭시계 화합물 (B)의 에폭시 당량 WPE는 통상 50g/eq 이상이다.

[0172] 본 발명에 있어서 「에폭시 당량(WPE)」이란, 「1 당량의 에폭시기를 포함하는 에폭시 수지의 중량」이라고 정의되고, JIS K7236에 준하여 측정할 수 있다.

[0173] 폴리에폭시계 화합물 (B)로서는, 테트라글리시딜디아미노디페닐메탄, 트리글리시딜파라아미노페놀, 테트라글리시딜비스아미노메틸시클로헥산, N,N,N',N'-테트라글리시딜-m-크실렌디아민 등의 글리시딜아민 타입 등의 질소

원자 함유 폴리에폭시계 화합물을 들 수 있다. 그 밖에도, 비스페놀 A 디글리시딜에테르, 비스페놀 S 디글리시딜에테르, 브롬화비스페놀 A 디글리시딜에테르 등의 2관능 글리시딜에테르 타입; 페놀노볼락글리시딜에테르, 크레졸노볼락글리시딜에테르 등의 다관능 글리시딜에테르 타입; 헥사히드로프탈산글리시딜에스테르, 다이머산글리시딜에스테르 등의 글리시딜에스테르 타입; 트리글리시딜이소시아누레이트, 3,4-에폭시시클로헥실메틸카르복실레이트, 에폭시화폴리부타디엔, 에폭시화 대두유 등의 지환족 또는 지방족 에폭사이드 등을 들 수 있다. 폴리에폭시계 화합물 (B)는 1종 또는 2종 이상을 사용할 수 있다.

[0174] 본 발명의 접착제 조성물은 폴리에폭시계 화합물 (B)로서, 질소 원자를 함유하는 폴리에폭시계 화합물(질소 원자 함유 폴리에폭시계 화합물)을 함유하면, 비교적 낮은 온도의 가열에서 접착제 조성물의 도막을 B 스테이지화(반경화 상태)할 수 있으며, 또한 B 스테이지 필름의 유동성을 억제하여 접착 조작에 있어서의 작업성을 향상시킬 수 있는 경향이 있다. 또한 B 스테이지 필름의 발포를 억제하는 효과를 기대할 수 있어, 바람직하다.

[0175] [필러 (C)]

[0176] 본 발명의 접착제 조성물은 필러 (C)를 함유한다. 필러 (C)를 함유함으로써, 접착력뿐만 아니라, 땜납 내열성이 우수한 접착제를 얻을 수 있다. 또한, 난연성 등의 각종 기능성을 부여할 수 있다.

[0177] 필러로서는, 특별히 한정되지 않지만, 형상으로서는 구상, 분상, 섬유상, 바늘상, 인편상 등을 들 수 있다.

[0178] 필러로서는 예를 들어, 폴리불화비닐리덴(PVDF), 테트라플루오로에틸렌-퍼플루오로알킬비닐에테르 공중합체(PFA), 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 테트라플루오로에틸렌-에틸렌 공중합체(ETFE), 폴리클로로트리플루오로에틸렌(PCTFE), 불소 고무(FKM) 등의 불소계 폴리머 분말, 폴리에틸렌 분말, 폴리아크릴산에스테르 분말, 에폭시 수지 분말, 폴리아미드 분말, 폴리우레탄 분말, 폴리실록산은 분말 등 외에도, 실리콘, 아크릴, 스티렌부타디엔 고무, 부타디엔 고무 등을 사용한 다층 구조의 코어 셸 등의 폴리머 필러;

[0179] 인산멜라민, 폴리인산멜라민, 인산구아니딘, 폴리인산구아니딘, 인산암모늄, 폴리인산암모늄, 인산아미드암모늄, 폴리인산아미드암모늄, 인산카르바메이트, 폴리인산카르바메이트 등의 (폴리)인산염계 화합물, 유기 인산에스테르 화합물, 포스파젠 화합물, 포스폰산 화합물, 디에틸포스핀산알루미늄, 메틸에틸포스핀산알루미늄, 디페닐포스핀산알루미늄, 에틸부틸포스핀산알루미늄, 메틸부틸포스핀산알루미늄, 폴리에틸렌포스핀산알루미늄 등의 포스핀산 화합물, 포스핀옥시드 화합물, 포스폴란 화합물, 포스포르아미드 화합물 등의 인계 난연 필러;

[0180] 벤조구아나민, 멜라민, 멜람, 멜렘, 멜론, 멜라민 시아누레이트, 시아누르산 화합물, 이소시아누르산 화합물, 트리아졸계 화합물, 테트라졸 화합물, 디아조 화합물, 요소 등의 질소계 난연 필러;

[0181] 실리카, 질화규소, 질화붕소, 질화알루미늄, 인산수소칼슘, 인산칼슘, 유리 플레이크, 수화 유리, 티타늄산칼슘, 세피올라이트, 황산마그네슘, 수산화알루미늄, 수산화마그네슘, 수산화지르코늄, 수산화바륨, 수산화칼슘, 산화티타늄, 산화주석, 산화알루미늄, 산화마그네슘, 산화지르코늄, 산화아연, 산화몰리브덴, 산화안티몬, 산화니켈, 탄산아연, 탄산마그네슘, 탄산칼슘, 탄산바륨, 붕산아연, 붕산알루미늄 등의 무기 필러 등;

[0182] 카올리나이트족 점토 광물(할로이사이트, 카올리나이트, 엔델라이트, 딕카이트, 나크라이트 등), 안티고라이트족 점토 광물(안티고라이트, 크리소타일 등), 스멕타이트족 점토 광물(몬모릴로나이트, 바이델라이트, 논트로나이트, 사포나이트, 헥토라이트, 소코나이트, 스티븐사이트 등), 버미큘라이트족 점토 광물(버미큘라이트 등), 운모 또는 마이카족 점토 광물(백운모, 금운모 등의 운모, 마가라이트, 테트라실리릭마이카, 테니올라이트 등), 탈크, 클레이, 하이드로탈사이트, 월라스토나이트, 조노틀라이트, 합성 마이카 등의 점토 광물;

[0183] 등을 들 수 있다.

[0184] 필러 (C)는 1종 또는 2종 이상을 사용할 수 있다.

[0185] 이들 필러 중, 유전율이나 유전 정접을 더욱 저하시켜, 본 발명의 효과를 보다 향상시키는 관점에서, 불소계 폴리머 분말 (C1) 및/또는 점토 광물 (C2)가 바람직하다. 불소계 폴리머 분말 (C1) 및/또는 점토 광물 (C2)를 함유함으로써, 초기 접착력뿐만 아니라, 저유전 특성이나 습열 내구 시험 후에도 접착력이 높은 접착제를 얻을 수 있다. 또한, 폴리에스테르계 수지 (A)에 대한 분산성의 관점에서, 점토 광물이 보다 바람직하고, 마이카가 특히 바람직하다.

[0186] 불소계 폴리머 분말 (C1)로서는, 예를 들어 폴리불화비닐리덴(PVDF), 테트라플루오로에틸렌-퍼플루오로알킬비닐에테르 공중합체(PFA), 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 테트라플루오로에틸렌-에틸렌 공중합체(ETFE), 폴리클

로로트리플루오로에틸렌(PCTFE), 불소 고무(FKM) 등을 들 수 있다. 이들은 1종만을 사용해도 되고, 2종 이상을 혼합하여 사용해도 된다.

[0187] 불소계 폴리머 분말 (C1)은 유전율이나 유전 정접을 더욱 저하시켜, 본 발명의 효과를 보다 향상시키는 관점에서 바람직하게, 그 중에서 테트라플루오로에틸렌-퍼플루오로알킬비닐에테르 공중합체가 접착성, 폴리에스테르계 수지 (A)와의 상용성·분산성의 관점에서 특히 바람직하다. 불소계 폴리머 분말의 배합으로 유전 특성뿐만 아니라 접착성, 굴곡성, 전기 절연성, 내열성과의 밸런스가 우수한 경화물을 얻을 수 있게 된다.

[0188] 점토 광물 (C2)로서는, 예를 들어 카올리나이트족 점토 광물(할로이사이트, 카올리나이트, 엔델라이트, 딕카이트, 나크라이트 등), 안티고라이트족 점토 광물(안티고라이트, 크리소타일 등), 스멕타이트족 점토 광물(몬모릴로나이트, 바이델라이트, 논트로나이트, 사포나이트, 헥토라이트, 소코나이트, 스티븐사이트 등), 버미큘라이트족 점토 광물(버미큘라이트 등), 운모 또는 마이카족 점토 광물(백운모, 금운모 등의 운모, 마가라이트, 테트라실리릭마이카, 테니올라이트 등), 탈크, 클레이, 하이드로탈사이트, 월라스토나이트, 조노틀라이트, 합성 마이카 등을 들 수 있다. 이들은 1종만을 사용해도 되고, 2종 이상을 혼합하여 사용해도 된다.

[0189] 이들 점토 광물 (C2) 중 폴리에스테르계 수지 (A)에 대한 분산성의 점에서, 마이카족 점토 광물이나 합성 마이카가 바람직하고, 합성 마이카가 보다 바람직하다.

[0190] 이들 필러 (C)의 평균 입자경은 0.1㎛ 내지 25㎛인 것이 바람직하다. 0.1㎛에 가까운 평균 입자경을 나타내는 필러를 사용한 경우, 필러에 의한 개질 효과가 얻기 쉽고, 또한 분산성이나 분산액의 안정성이 향상되기 쉽다. 25㎛에 가까운 평균 입자경을 나타내는 필러를 사용한 경우, 경화막의 기계 특성이 향상되기 쉬워진다.

[0191] [접착제 조성물의 배합]

[0192] 본 발명의 접착제 조성물은 폴리에스테르계 수지 (A)와 폴리에폭시계 화합물 (B)와 필러 (C)를 함유하고, 저전송 특성, 저흡습성, 태크프리성, 초기 접착성, 습열 환경 하에서의 장기 내구성이 우수하다는 효과를 발휘한다.

[0193] 본 발명의 접착제 조성물의 폴리에폭시계 화합물 (B)의 함유량은, 폴리에스테르계 수지 (A)의 카르복시기에 대한 폴리에폭시계 화합물 (B)의 에폭시기가 전술한 적합한 당량비가 되는 양이면 된다. 보다 구체적으로는, 폴리에폭시계 화합물 (B)의 함유량은, 폴리에스테르계 수지 (A) 100중량부에 대하여 바람직하게는 0.5 내지 30중량부, 보다 바람직하게는 1 내지 20중량부, 더욱 바람직하게는 1.5 내지 15중량부, 특히 바람직하게는 1.8 내지 5중량부이다. 폴리에폭시계 화합물 (B)의 함유량이 너무 적으면 내열성이나 습열 환경 하에서의 장기 내구성이 불충분해지는 경향이 있다. 폴리에폭시계 화합물 (B)의 함유량이 너무 많으면 초기 접착성이나 저흡습성이 불충분해지거나, 유전 특성이 떨어지거나 하는 경향이 있다.

[0194] 본 발명의 접착제 조성물의 필러 (C)의 함유량은, 폴리에스테르계 수지 (A) 100중량부에 대하여 바람직하게는 1 내지 100중량부, 보다 바람직하게는 5 내지 90중량부, 더욱 바람직하게는 10 내지 80중량부, 특히 바람직하게는 15 내지 70중량부, 특히 바람직하게는 20 내지 60중량부이다. 필러 (C)의 함유량이 상기 범위 내이면, 접착성을 손상시키지 않고 저유전 정접화나 습열 환경 하에서의 장기 내구성을 향상시킬 수 있어, 바람직하다. 필러 (C)의 함유량이 너무 많으면, 접착성이 저하되는 경향이 있다.

[0195] [촉매]

[0196] 폴리에폭시계 화합물 (B)를 함유하는 본 발명의 접착제 조성물은, 그 경화를 위해 촉매를 함유하는 것이어도 된다.

[0197] 촉매로서는, 예를 들어 2-메틸이미다졸이나 1,2-디메틸이미다졸, 2-에틸-4-메틸이미다졸, 2-페닐-4-메틸이미다졸, 1-시아노에틸-2-에틸-4-메틸이미다졸 등의 이미다졸계 화합물; 트리에틸아민이나 트리에틸렌디아민, N'-메틸-N-(2-디메틸아미노에틸)피페라진, 1,8-디아자비시클로(5,4,0)-운데센-7,1,5-디아자비시클로(4,3,0)-노넨-5,6-디부틸아미노-1,8-디아자비시클로(5,4,0)-운데센-7 등의 3급 아민류; 및 이들 3급 아민류를 페놀이나 옥틸산, 4급화 테트라페닐보레이트염 등으로 아민염으로 한 화합물; 트리알릴술포늄헥사플루오로안티모네이트나 디알릴요오도늄헥사플루오로안티모네이트 등의 양이온 촉매; 트리페닐포스핀 등을 들 수 있다. 이들 중, 1,8-디아자비시클로(5,4,0)-운데센-7이나 1,5-디아자비시클로(4,3,0)-노넨-5,6-디부틸아미노-1,8-디아자비시클로(5,4,0)-운데센-7 등의 3급 아민류; 및 이들의 3급 아민류를 페놀이나 옥틸산, 4급화 테트라페닐보레이트염 등으로 아민염으로 한 화합물이, 열경화성 및 내열성, 금속에 대한 접착성, 배합 후의 보존 안정성의 점에서 바람직하다. 이들 촉매는 1종 또는 2종 이상을 사용할 수 있다.

[0198] 본 발명의 접착제 조성물이 촉매를 함유하는 경우, 그 배합량은 폴리에스테르계 수지 (A) 100중량부에 대하여

0.01 내지 1중량부인 것이 바람직하다. 이 범위라면 폴리에스테르계 수지 (A)와 폴리에폭시계 화합물 (B)의 반응에 대한 촉매 효과가 한층 더 증가하여, 견고한 접착 성능을 얻을 수 있다.

[0199] [용제]

[0200] 본 발명의 접착제 조성물에는, 접착제 조성물의 점도를 적절하게 조정하고, 도막을 형성할 때의 취급을 용이하게 하기 위해서, 용제를 배합해도 된다. 용제는, 접착제 조성물의 성형에 있어서의 취급성, 작업성을 확보하기 위해 사용되고, 그 사용량에는 특별히 제한이 없다.

[0201] 용제로서는, 예를 들어 아세톤, 메틸에틸케톤(MEK), 메틸이소부틸케톤, 시클로헥사논 등의 케톤류; 아세트산에틸 등의 에스테르류; 에틸렌글리콜모노메틸에테르 등의 에테르류; N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드 등의 아미드류; 메탄올, 에탄올 등의 알코올류; 헥산, 시클로헥산 등의 알칸류; 톨루엔, 크실렌 등의 방향족류 등을 들 수 있다. 용제는 1종만으로 사용해도 되고, 2종 이상을 임의의 조합 및 비율로 혼합하여 사용해도 된다.

[0202] [기타 성분]

[0203] 본 발명의 접착제 조성물에는, 그 기능성의 더 한층의 향상을 목적으로 하여, 상기에 열거된 성분 이외의 기타 성분을 포함하고 있어도 된다. 기타 성분으로서는, 예를 들어 실란 커플링제 등의 커플링제, 자외선 방지제, 산화 방지제, 가소제, 플럭스, 난연제, 착색제, 분산제, 유화제, 저탄성화제, 희석제, 소포제, 이온 트랩제, 레벨링제, 촉매 등을 들 수 있다.

[0204] 본 발명의 접착제 조성물이 이들 기타 성분을 함유하는 경우, 기타 성분의 함유량은, 바람직하게는 40중량% 이하이며, 보다 바람직하게는 0.05 내지 30중량%, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 20중량%, 특히 바람직하게는 0.2 내지 10중량%이다.

[0205] [접착제 조성물의 유전 특성]

[0206] <유전 정접(Df)>

[0207] 본 발명의 접착제 조성물의 경화물의 온도 23℃, 상대 습도 50%RH 환경 하에서의 주파수 10GHz에 있어서의 유전 정접(Df)은 0.005 이하이며, 바람직하게는 0.004 이하, 보다 바람직하게는 0.0038 이하, 더욱 바람직하게는 0.0036 이하, 보다 더욱 바람직하게는 0.0034 이하, 특히 바람직하게는 0.0032 이하, 특히 바람직하게는 0.0030 이하, 가장 바람직하게는 0.0028 이하이다. 상기 유전 정접이 너무 높으면 적층체에 사용했을 때의 전송 손실이 커진다.

[0208] <비유전율(Dk)>

[0209] 본 발명의 접착제 조성물의 경화물의 온도 23℃, 상대 습도 50%RH 환경 하에서의 주파수 10GHz에 있어서의 비유전율(Dk)은 3.0 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 2.9 이하, 더욱 바람직하게는 2.8 이하, 특히 바람직하게는 2.7 이하이다. 상기 비유전율이 너무 높으면 적층체에 사용했을 때의 전송 속도가 떨어지거나 전송 손실이 커지는 경향이 있다.

[0210] 본 발명의 접착제 조성물의 경화물의 유전 정접 및 비유전율의 측정 방법은 네트워크 애널라이저를 사용한 공동 공진기 섭동법에 의해 구할 수 있다. 접착제 조성물의 점착성이 강하여 단독으로 측정 샘플의 제작이 곤란한 경우에는, 필름에 샌드한 상태에서 측정하고, 필름분을 차감함으로써 접착제 조성물 단독의 유전 특성을 산출할 수도 있다.

[0211] 유전 정접, 나아가 비유전율이 상기 상한 이하가 되는, 유전 특성이 우수한 접착제 조성물을 얻기 위한 방법으로서는, 이하와 같은 방법을 들 수 있다.

[0212] (1) 유전 정접, 유전율이 낮은 폴리에스테르계 수지 (A)를 사용한다.

[0213] (2) 유전 특성을 악화시키는 극성기가 적은 배합 설계로 한다.

[0214] (3) 필러 (C)로서 저유전 필러를 병용한다.

[0215] [접착층]

[0216] 본 발명의 접착제 조성물을 경화함으로써 얻어지는 접착층은, 초기 접착성, 저흡습성, 습열 환경 하에서의 장기 내구성이 우수하다는 효과를 발휘한다.

[0217] 본 발명에 있어서의 「경화」란 열 및/또는 광 등에 의해 접착제 조성물을 의도적으로 경화시키는 것을 의미하고, 그 경화의 정도는 원하는 물성, 용도에 따라서 제어할 수 있다. 경화의 정도는 접착제의 겔 분율에 의해 확인할 수 있고, 바람직하게는 겔 분율이 50% 이상, 보다 바람직하게는 60% 이상, 특히 바람직하게는 70% 이상, 더욱 바람직하게는 75% 이상이다. 겔 분율이 너무 낮으면 내열성이나 습열 환경 하에서의 장기 내구성이 불충분해지는 경향이 있다.

[0218] 상기 겔 분율이란, 접착제 조성물의 경화물을 메틸에틸케톤 중에 23℃×24시간 침지시키고, 침지 전의 경화물 중량에 대한 불용해의 경화물 성분의 중량 백분율을 의미한다.

[0219] 본 발명의 접착제 조성물을 경화 또는 반경화시킬 때의 접착제 조성물의 경화 방법은, 접착제 조성물 중의 배합 성분이나 배합량에 따라서도 다르지만, 통상 80 내지 200℃에서 10분 내지 10시간의 가열 조건을 들 수 있다.

[0220] [용도]

[0221] 본 발명의 접착제 조성물은, 초기 접착성, 저흡습성, 습열 환경 하에서의 장기 내구성이 우수하므로, 수지나 금속 등의 각종 재료를 포함하는 기재의 접착에 유효하고, 특히 금속층과 플라스틱층의 적층판을 제작하기 위한 접착제, 예를 들어 후술하는 전자 재료 부재의 접합에 사용되는 접착제에 적합하다.

[0222] [적층체]

[0223] 본 발명의 적층체는, 기재 혹은 도체층의 적어도 한쪽 면에 접착층을 갖는 적층체이며, 상기 접착층이, 폴리에스테르계 수지 (A), 폴리에폭시계 화합물 (B) 및 필러 (C)를 함유하는 접착제 조성물의 경화물이며, 상기 접착층(이하, 「본 발명의 접착층」이라고 칭하는 경우가 있다.)이 특정한 유전 정접(Df)을 나타내는 것이다.

[0224] [접착제 조성물]

[0225] 본 발명의 적층체 접착층을 구성하는 접착제 조성물로서는, 전술한 본 발명의 접착제 조성물을 사용할 수 있고, 그 접착층 형성을 위한 경화 방법에 대해서도 전술한 바와 같다.

[0226] [접착층의 유전 특성]

[0227] <유전 정접(Df)>

[0228] 본 발명의 접착층의 온도 23℃, 상대 습도 50%RH 환경 하에서의 주파수 10GHz에 있어서의 유전 정접(Df)은 0.005 이하이며, 바람직하게는 0.004 이하, 보다 바람직하게는 0.0038 이하, 더욱 바람직하게는 0.0036 이하, 보다 더욱 바람직하게는 0.0034 이하, 특히 바람직하게는 0.0032 이하, 특히 바람직하게는 0.0030 이하, 가장 바람직하게는 0.0028 이하이다. 상기 유전 정접이 너무 높으면 적층체의 전송 손실이 커진다.

[0229] <비유전율(Dk)>

[0230] 본 발명의 접착층의 온도 23℃, 상대 습도 50%RH 환경 하에서의 주파수 10GHz에 있어서의 비유전율(Dk)은 3.0 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 2.9 이하, 더욱 바람직하게는 2.8 이하, 특히 바람직하게는 2.7 이하이다. 상기 비유전율이 너무 높으면 적층체의 전송 속도가 떨어지거나 전송 손실이 커지는 경향이 있다.

[0231] 본 발명의 접착층 유전 정접 및 비유전율은, 전술한 본 발명의 접착제 조성물의 경화물의 측정 방법과 마찬가지의 방법으로 측정할 수 있다.

[0232] 유전 정접, 나아가 비유전율이 상기 상한 이하가 되는, 유전 특성이 우수한 접착층을 얻기 위한 방법에 대해서는, 본 발명의 접착제 조성물에 대해서, 유전 특성이 우수한 접착제 조성물을 얻을 수 있기 위한 방법으로서 전술한 바와 같고, 본 발명의 접착층을 형성하는 접착제 조성물에 대해서, 이하와 같은 방법을 들 수 있다.

[0233] (1) 접착제 조성물에, 유전 정접, 유전율이 낮은 폴리에스테르계 수지 (A)를 사용한다.

[0234] (2) 접착제 조성물을 유전 특성을 악화시키는 극성기가 적은 배합 설계로 한다.

[0235] (3) 필러 (C)로서 저유전 필러를 병용한다.

[0236] [접착층의 두께]

[0237] 본 발명의 접착층 두께는 적층체의 용도 등에 따라서도 다르지만, 통상 1 내지 200㎛이다.

[0238] [접착층의 형성 방법]

[0239] 본 발명의 접착층은, 후술하는 기재 혹은 도체층에, 본 발명의 접착제 조성물을 도포함으로써 제작할 수 있다. 보다 구체적으로는, 기재 혹은 도체층에 수지 조성물을 도포한 후, 일정한 조건(온도: 80 내지 180℃, 시간: 2 내지 30분)에 의해 반경화 상태(이하, B 스테이지라고도 함)가 될 때까지 건조시켜 접착층을 얻는다. 도막의 두께는 용도에 따라서 다르지만, 1 내지 200㎛ 정도이면 된다. 도포 방법은 특별히 한정되지 않고, 예를 들어 콤마 코터, 다이 코터, 그라비아 코터, 롤 코터 등의 방법을 들 수 있다. 또한, 완전 경화 상태(C 스테이지)의 접착층은, B 스테이지의 접착층을 다른 기재 혹은 도체층과 라미네이터 또는 프레스기를 사용하여 접합시킨 후, 일정한 경화 조건(온도: 80 내지 200℃, 압력: 0 내지 3MPa, 시간: 10 내지 600분)에서 처리함으로써 얻을 수 있다.

[0240] 본 발명의 적층체는, 본 발명의 접착층이, 기재 혹은 도체층의 한쪽 면에만 형성된 것이어도 되고, 양면에 형성된 것이어도 된다.

[0241] [기재]

[0242] 본 발명의 적층체의 기재로서는 특별히 제한은 없다.

[0243] 기재의 구체예로서는, 예를 들어 폴리이미드 필름, 폴리에테르에테르케톤 필름, 폴리페닐렌술피드 필름, 아라미드 필름, 폴리에틸렌나프탈레이트 필름, 액정 폴리머 필름, 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름, 폴리에틸렌 필름, 폴리프로필렌 필름, 실리콘 이형 처리지, 폴리올레핀 수지 코팅지, 폴리메틸펜텐 필름 및 불소계 수지 필름 등을 들 수 있다. 이들은 본 발명의 적층체를 후술하는 플렉시블 적층판으로서 사용하는 경우에 바람직하다.

[0244] 이들 기재는 1종만을 사용해도 되고, 2종 이상을 사용해도 된다. 예를 들어, 상기 기재의 2종 이상을 적층하여 사용해도 된다. 또한, 이 경우에 있어서 기재끼리의 사이에 본 발명의 접착층을 형성해도 된다.

[0245] 상기 기재 중, 폴리이미드 필름, 폴리에테르에테르케톤 필름, 폴리페닐렌술피드 필름, 아라미드 필름, 폴리에틸렌나프탈레이트 필름, 액정 폴리머 필름, 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름, 폴리에틸렌 필름, 폴리프로필렌 필름, 폴리메틸펜텐 필름 및 불소계 수지 필름이 바람직하고, 이들 중에서도, 접착성 및 전기 특성의 관점에서, 폴리이미드 필름, 폴리에틸렌나프탈레이트 필름 및 액정 폴리머 필름이 보다 바람직하고, 폴리이미드 필름 및 액정 폴리머 필름이 더욱 바람직하다.

[0246] 기재의 두께에 대해서는 특별히 제한은 없고, 적층체의 용도나, 사용하는 기재의 재질 등에 따라서 적절히 설계되지만, 적층체의 박육화, 플렉시블화를 도모한 후에, 충분한 기계적 강도를 얻는 관점에서, 1 내지 500㎛, 특히 3 내지 100㎛, 특히 5 내지 50㎛의 범위인 것이 바람직하다.

[0247] [도체층]

[0248] 도체층을 형성하는 도체로서는, 일반적인 구리 또는 구리 합금, 스테인리스강 또는 그 합금, 니켈 또는 니켈 합금(42 합금도 포함함), 알루미늄 또는 알루미늄 합금을 포함하는 박을 들 수 있다. 일반적인 회로 기판 재료에서는, 압연 구리박, 전해 구리박과 같은 구리박이 다용되지만, 본 발명에 있어서도 바람직하게 사용할 수 있다. 또한, 이들 금속박의 표면에는, 방청층이나 내열층 혹은 접착층이 도포되어 있어도 된다. 또한, 상기 금속박의 두께에 대해서는 특별히 한정되는 것은 아니며, 그 용도에 따라서, 충분한 기능을 발휘할 수 있는 두께이면 된다.

[0249] 도체층은 회로로서 패턴상으로 형성되어 있어도 되고, 면상으로 형성되어 있어도 된다.

[0250] 도체층의 두께는 통상 1 내지 100㎛ 정도이다.

[0251] [기타 층]

[0252] 본 발명의 적층체는, 본 발명의 접착층과 상기 기재 혹은 도체층 외에도, 기타 층을 갖고 있어도 된다.

[0253] 기타 층으로서는, 특히 본 발명의 적층체를 회로 기판 재료에 적용하는 경우에 있어서, 기재 혹은 도체층인 것이 바람직하다.

[0254] 또한, 본 발명의 적층체는 본 발명의 접착층과 접하도록 이형층을 갖고 있어도 된다.

[0255] 이형층을 형성하는 이형 필름으로서는, 예를 들어 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀 필름; 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트 등의 폴리에스테르 필름; 폴리이미드 필름; 폴리카르보네이트 필름 등을 주성분으로 하는 수지 필름을 사용할 수 있다.

[0256] 이형 필름의 두께는 1 내지 300㎛가 바람직하고, 5 내지 200㎛가 보다 바람직하고, 10 내지 150㎛가 더욱 바람직하고, 20 내지 120㎛가 특히 바람직하다.

[0257] 이형 필름은, 본 발명의 접착층과 접하는 면에 매트 처리, 코로나 처리, 대전 방지 처리를 실시하여도 된다.

[0258] 본 발명의 적층체는, 그 밖에도, 상기 이외의 접착층이나 절연층, 도체층의 1종 또는 2종 이상을 갖고 있어도 된다.

[0259] [용도]

[0260] 본 발명의 적층체 용도로서는, 예를 들어 플렉시블 동장 적층판, 커버 레이, 본딩 시트, 수지 구비 구리박 등의 전자 재료 부재를 들 수 있다.

[0261] 전자 재료 부재의 접합에 의해 제작되는 것으로서는, 예를 들어 플렉시블 프린트 기판 등의 플렉시블 적층판, 다층 프린트 배선 기판, 캐패시터 등의 전기·전자 회로용 적층판, 언더필 재료, 3D-LSI용 인터칩 필, 절연 시트, 방열 기판 등을 들 수 있다. 그 밖에도, 본 발명의 적층체는 회로 기판의 재료로서 사용할 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 전혀 아니다.

[0262] 플렉시블 적층판은, 예를 들어 「가요성을 갖는 플렉시블 기판/접착제층/구리나 알루미늄, 이들의 합금 등을 포함하는 도전성 금속층」을 순차 적층한 적층체이며, 접착제층을 구성하는 접착제로서 본 발명의 접착제를 사용할 수 있다. 플렉시블 적층판은 상기 각종 층 이외에도, 다른 절연층, 다른 접착제층, 다른 도전성 금속층을 추가로 포함하고 있어도 된다.

[0263] 본 발명의 적층체의 일 양태로서, 회로 기판 재료를 들 수 있다.

[0264] 또한, 본 발명의 적층체의 다른 양태로서, 플렉시블 동장 적층판, 커버레이 필름, 본딩 시트, 수지 구비 구리박 등을 들 수 있다.

[0265] [회로 기판 재료]

[0266] 본 발명의 적층체의 일 양태로서의 회로 기판 재료는, 예를 들어 다음과 같은 방법으로 제조할 수 있다.

[0267] 기재 혹은 도체층 상에 본 발명의 접착층을 형성하고, 추가로 이 위에 도체 혹은 기재를 적층한 후, 포토레지스트 등을 사용하여 회로를 형성하고, 이러한 층을 필요수 겹친다.

[0268] 기재와 도체층의 적층은, 도전성 금속박을 직접 중첩하는 방법이어도 되고, 본 발명의 접착제 조성물에 의해 도전성 금속박을 접착시키는 방법이어도 된다. 또한, 도금이나 스퍼터링에 의해 도전성 금속층을 형성하는 방법이어도 되고, 이들 방법을 조합하여 행해도 된다.

[0269] **실시예**

[0270] 이하, 실시예를 들어 본 발명을 더욱 구체적으로 설명한다. 본 발명이 그 요지를 벗어나지 않는 한, 이하의 실시예에 한정되는 것은 아니다. 이하에 있어서, 「부」, 「%」라고 하는 것은 중량 기준을 의미한다.

[0271] 다가 카르복실산류 전체에 대한 방향족 다가 카르복실산류의 비율(mol%)(표 1-B에 있어서는 「방향족산 함유량」이라고 표기), 에스테르 결합 농도(mmol/g), 흡수율(%), 유리 전이 온도(Tg)(℃), 산가(mgKOH/g), 피크 톱 분자량(Mp), 중량 평균 분자량(Mw), 유전 특성, COOH에 대한 에폭시기의 당량(에폭시/COOH)에 대해서는, 본 명세서의 기재에 따라서 측정을 행하였다.

[0272] [폴리에스테르계 수지의 제조]

[0273] 하기 표 1-A에 기재된 조성(몰비)은 최종 조성비(수지 조성비)이며, 얻어진 폴리에스테르계 수지의 각 구성 모노머량의 상대비(몰비)이다.

[0274] <제조예 1: 폴리에스테르계 수지 (A-1)의 제조>

[0275] 온도계, 교반기, 정류탑, 질소 도입관이 붙은 반응캔에, 다가 카르복실산류로서 테레프탈산(TPA) 53.8부(0.3238몰), 이소프탈산(IPA) 212.7부(1.2802몰), 트리멜리트산 무수물(TMAn) 3.1부(0.0161몰), 다가 알코올류로서 2-메틸-1,3-프로판디올(2MPG) 58.4부(0.6480몰), 네오펜틸글리콜(NPG) 140.1부(1.3452몰), 다이머디올 「프리폴 2033」(P2033)(크로다사제) 102.9부(0.1944몰), 촉매로서 테트라부틸티타네이트 0.1부를 투입하고, 내온이 260℃가 될 때까지 2시간에 걸쳐 승온하고, 260℃에서 1.5시간, 에스테르화 반응을 행하였다. 이어서, 촉매로서 테트라부틸티타네이트 0.1부를 추가하고, 계 내를 2.5hPa까지 감압하고, 2시간에 걸쳐 중합 반응을 행하였다.

그 후, 내온을 240℃까지 낮추고, 트리멜리트산 무수물(TMAn) 9.0부(0.0468몰)를 첨가하여 240℃에서 1시간 해중합 반응을 행하고, 폴리에스테르계 수지 (A-1)을 얻었다.

[0276] <제조예 2: 폴리에스테르계 수지 (A-2)의 제조>

[0277] 수지 조성을 표 1-A에 기재된 바와 같아지도록 변경한 것 이외에는 제조예 1과 마찬가지로 하여 폴리에스테르계 수지 (A-2)를 얻었다.

[0278] 얻어진 폴리에스테르계 수지 (A-1), (A-2)의 수지 조성(성분 유래의 구조 단위) 및 여러 물성에 대하여 표 1-A, B에 나타낸다. 또한, 표 1-A 중, 각 약칭은 이하와 같다.

[0279] 「TPA」: 테레프탈산

[0280] 「IPA」: 이소프탈산

[0281] 「NDCM」: 2,6-나프탈렌디카르복실산디메틸

[0282] 「TMAn」: 트리멜리트산 무수물

[0283] 「EG」: 에틸렌글리콜

[0284] 「2MPG」: 2-메틸-1,3-프로판디올

[0285] 「NPG」: 네오펜틸글리콜

[0286] 「TCD-DM」: 트리시클로데칸디메탄올

[0287] 「P2033」: 다이머디올 「프리폴 2033」(크로다사제)

<표 1-A>

	폴리에스테르계 수지	조성(좌열이 몰비, 우열이 중량%)																	
		다가 카르복실산류								다가 알코올류									
		TPA		IPA		NDCM	DMI	TMAn	TMAn (해중합)	EG		2MPG		NPG		TCD-DM		P2033	
제조예 1	A-1	20	9.2%	79	36.4%			1	0.6%	2.9	1.9%			59.3	21.1%			12	22.0%
제조예 2	A-2					79	31.2%	20	5.7%	1	0.3%	4.5	1.9%	30.1	3.9%			38	43.4%

<표 1-B>

	폴리에스테르계 수지	방향족산 함유량 (mol%)	에스테르 결합 농도 (mmol/g)	Tg (℃)	산가 (mgKOH/g)	흡수율 (%)	GPC 분자량		유전 특성 (@10GHz)	
							Mp	Mw	Dk	Df
제조예 1	A-1	100	6.97	28	10.5	0.40	38,000	78,000	2.6	0.0029
제조예 2	A-2	100	4.34	28	11.0	-	25,300	41,700	2.4	0.0024

[0288]

[0289] <폴리에폭시계 화합물 (B)>

[0290] 폴리에폭시계 화합물 (B)로서, 이하의 것을 준비하였다.

[0291] (B-1): 메타크실렌디아민형 에폭시 수지 「TETRAD-X」(미쯔비시 가스 가가꾸사제)(WPE=98(g/eq))

[0292] (B-2): 글리시딜아민형 에폭시 수지 「jER-604」(미쓰비시 케미컬사제)(WPE=118(g/eq))

[0293] (B-3): 파라아미노페놀형 에폭시 수지 「jER-630」(미쓰비시 케미컬사제)(WPE=98(g/eq))

[0294] (B-4): 페놀노볼락형 에폭시 수지 「YDPN-638」(닛테츠 케미컬&머티리얼사제)(WPE=177(g/eq))

[0295] <필러 (C)>

[0296] 필러 (C)로서, 이하의 것을 준비하였다.

[0297] (C-1): 합성 마이카 「마이크로마이카 MK-100」(가타쿠라 코프아그리사제)(평균 입자경=6㎛)

[0298] (C-2): 불소계 폴리머 분말 「EA-2000」(테트라플루오로에틸렌-퍼플루오로알킬비닐에테르 공중합체)(AGC사제)(평균 입자경=2 내지 3㎛)

[0299] [접착제 조성물의 제조]

[0300] 폴리에스테르계 수지 (A-1), 폴리에폭시계 화합물 (B) 및 필러 (C)를 사용하여, 하기와 같이 접착제 조성물을 제조하였다.

[0301] <실시예 1>

[0302] 폴리에스테르계 수지 (A-1) 용액(고형분으로서 100부)에 대하여 폴리에폭시계 화합물 (B-1)(고형분)을 3.2부, 필러 (C-1)을 30부 배합하고, 또한 메틸에틸케톤으로 고형분 40%가 되도록 희석, 교반, 혼합함으로써, 접착제 조성물을 얻었다.

[0303] <실시예 2 내지 6, 비교예 1 내지 3>

[0304] 실시예 1에 있어서, 표 2에 나타내는 대로의 수지 조성으로 한 것 이외에는 마찬가지로 하여, 접착제 조성물을 얻었다.

[0305] 얻어진 접착제 조성물을 사용하여 이하와 같이 평가를 행하였다. 그 결과를 표 2, 3에 나타낸다.

[0306] [적층체의 제작]

[0307] 상기에서 조제한 접착제 조성물을 두께 50㎛의 폴리이미드 필름 「캡톤 200H」(도레이·듀퐁사제)에 애플리케이터로 도포한 후, 120℃에서 5분간 건조시켜, 건조 막 두께 25㎛의 접착층을 형성하였다. 다음에 두께 30㎛의 압연 구리박을 상기 접착층 구비 폴리이미드 필름의 접착층면과 라미네이트(라미네이트 조건: 170℃, 0.2MPa, 이송 속도 1.5m/min)하고, 이어서 160℃의 오븐에서 4시간 열처리, 경화시킴으로써 적층체를 얻었다.

[0308] 편의상, 압연 구리박과 라미네이트한 적층체(폴리이미드 필름/접착층/압연 구리박)를 「PI/Cu」라고 표기한다.

[0309] [평가]

[0310] <겔 분율>

[0311] 상기에서 얻어진 접착층 구비 폴리이미드 필름을 160℃에서 4시간 열처리하여 경화시킨 후, 4cm×4cm 사이즈로 잘라냈다. 이것을 200 메쉬의 SUS제 금속망으로 둘러싸고, 메틸에틸케톤 중에 23℃×24시간 침지시키고, 침지 전의 접착제 중량에 대한 금속망 중에 잔존한 불용해의 접착제 성분의 중량 백분율을 겔 분율로 하였다.

[0312] <분산성>

[0313] 상기에서 얻어진 접착층 구비 폴리이미드 필름을 160℃에서 4시간 열처리하여 경화시킨 후, 얻어진 접착층에 대해서, 수지의 상용성이나 필러의 분산성을 눈으로 봐서 확인하였다.

[0314] 평가 기준은 하기와 같이 하였다.

[0315] A: 분산·용해되어 응집물이 보이지 않는다

[0316] B: 분산되지만, 눈으로 봐서 미세한 응집물이 보인다

[0317] C: 분산되지만, 눈으로 봐서 응집물이 다수 보인다

[0318] D: 분산되지 않는다

[0319] <초기 접착력>

[0320] 상기에서 얻어진 PI/Cu를 1cm 폭으로 잘라낸 것을 시험편으로 하였다. 양면 테이프를 사용하여 시험편을 두께 2mm의 유리판에 고정시키고, 23℃, 50%RH의 환경 하에서 박리 시험기를 사용하여, 시험편의 인장 박리 강도(N/cm)를 측정하였다(박리 속도: 50mm/min, 박리 각도: 180°). 평가 기준은 하기와 같이 하였다.

[0321] ◎: 8N/cm 이상

[0322] ○: 6N/cm 이상 8N/cm 미만

[0323] △: 4N/cm 이상 6N/cm 미만

[0324] ×: 4N/cm 미만

[0325] <습열 내구성>

[0326] 상기와 마찬가지로 하여 제작한 시험편을 85℃, 85%RH의 항온 항습기에 넣고, 소정 시간 후(240, 500 또는 1000시간 후)에 취출하여, 23℃, 50%RH의 환경 하에 밤새 정치한 후, 상기 초기 접착력과 마찬가지로 하여, 인장 박리 강도(N/cm)를 측정하였다. 초기의 접착력에 대한 습열 처리 후의 접착력의 백분율을 「유지율(%)」로 하였다.

[0327] 접착력의 절댓값에 대해서는 초기 접착력과 마찬가지의 평가 기준을 사용하여 평가하였다.

[0328] 접착력의 유지율에 대해서는 하기 평가 기준에 기초하여 평가하였다.

[0329] ◎: 유지율이 80% 이상

[0330] ○: 유지율이 60% 이상 80% 미만

[0331] △: 유지율이 40% 이상 60% 미만

[0332] ×: 유지율이 40% 미만

[0333] <유전율(Dk)·유전 정접(Df)>

[0334] 상기에서 조제한 접착제 조성물을 두께 38㎛의 PET 필름에 애플리케이터로 도포한 후, 120℃에서 5분간 건조시키고, 이어서 160℃의 오븐에서 4시간 열처리, 경화시킴으로써 제작한 두께 50㎛의 경화 필름에 대해서, 10GHz에서의 값을 네트워크 애널라이저를 사용한 공동 공진기 섭동법에 의해 구하였다.

[0335] <전송 손실>

[0336] 적층체의 전송 손실은 도체 손실과 유전 손실의 합으로 이루어지고, 유전 손실은 유전체층의 유전율(Dk)의 평방근과 유전 정접(Df)에 비례한다.

[0337] 그래서, 전송 손실에 대한 영향 평가로서, 전송 손실의 유전 손실항의 계수 E를 하기 식으로 두고, 10GHz에서의 유전율(Dk)과 유전 정접(Df)으로부터, 그 값을 산출하였다.

[0338] $E=(Dk)^{1/2}\times Df$

[0339] 평가 기준은 하기와 같이 하였다. 평가 A 및 B라면, 적층체의 전송 손실이 양호해진다.

[0340] A: $E\leq 0.004$

[0341] B: $0.004<E\leq 0.007$

[0342] C: $0.007<E\leq 0.009$

[0343] D: $0.009<E$

[0344] [표 2]

	접착제 조성물								겔 분율 (%) (MEK)	유전 특성 (@10GHz)	
	폴리에스테르계 수지 (A)		폴리에폭시계 화합물 (B)		에폭시 당량	필러 (C)				Dk	Df
	종류	부	종류	부	에폭시/COOH	종류	부				
실시예 1	A-1	100	TETRAD-X	3.2	1.7	합성 마이카	30		88	2.8	0.0036
실시예 2	A-1	100	TETRAD-X	3.2	1.7	EA-2000	20		88	2.2	0.0033
실시예 3	A-1	100	TETRAD-X	1.9	1.0	EA-2000	50		89	1.9	0.003
실시예 4	A-1	100	TETRAD-X	2.4	1.3	EA-2000	30		91	2	0.003
실시예 5	A-1	100	TETRAD-X	2.4	1.3	EA-2000	50		91	2	0.003
실시예 6	A-2	100	jER630	2.1	1.1	EA-2000	30		83	2	0.0025
비교예 1	A-1	100	TETRAD-X	3.2	1.7	—	0		88	2.5	0.0038
비교예 2	A-1	100	YDPN-638	6.0	2.0	—	0		69	2.6	0.0057
			jER-604	0.5							
비교예 3	A-1	100	YDPN-638	6.0	2.0	EA2000	30		74	2.2	0.0055
			jER-604	0.5							

[0345]

[0346] [표 3]

	전송 손실		분산성	시험편	접착력(N/cm)									
	유전 손실항 계수	영향 평가	도막 외관		초기※		습열 내구성 (85℃,85%) ※							
							240hr		500hr		1000hr			
							측정값	유지율	측정값	유지율	측정값	유지율		
실시예 1	0.0060	B	A	Pt/Cu	9.0	◎	9.3	100<	9.3	100<	8.8	◎	98	◎
실시예 2	0.0049	B	B	Pt/Cu	14.9	◎	12.8	86	10.8	73	12.5	◎	83	◎
실시예 3	0.0036	A	C	Pt/Cu	10.2	◎	9.5	93	8.5	83	8.9	◎	87	◎
실시예 4	0.0044	B	B	Pt/Cu	10.6	◎	11.1	100<	10.2	96	9.8	◎	92	◎
실시예 5	0.0040	A	C	Pt/Cu	10.4	◎	10.5	100<	9.6	92	10.1	◎	97	◎
실시예 6	0.0035	A	B	Pt/Cu	6.9	○	-	-	6.2	90	5.6	△	81	◎
비교예 1	0.0060	B	A	Pt/Cu	20.4	◎	10.6	52	5.6	27	1.3	×	6	×
비교예 2	0.0092	D	A	Pt/Cu	15.8	◎	-	-	-	-	12.9	×	82	×
비교예 3	0.0082	C	B	Pt/Cu	12.8	◎	-	-	13.8	100<	13.0	◎	100<	◎

※ 모두 상단은 측정값(단위: N/cm), 하단은 평가 결과

[0347]

[0348] 이상의 결과로부터, 본 발명의 적층체 및 본 발명의 접착제 조성물에 의하면, 저전송 손실이며, 습열 내구 시험 전후에서의 접착력의 유지율이 높은 접착층을 갖는 적층체를 제공할 수 있는 것을 알 수 있다.

[0349] 본 발명을 특정한 양태를 사용하여 상세하게 설명했지만, 본 발명의 의도와 범위를 벗어나지 않고 각종 변경이 가능한 것은 당업자에게 명확하다.

[0350] 본 출원은, 2021년 12월 6일자로 출원된 일본 특허 출원 2021-197875, 일본 특허 출원 2021-197876 및 일본 특허 출원 2021-197877에 기초하고 있으며, 그 전체가 인용에 의해 원용된다.