

**(19) 대한민국특허청(KR)**
(12) 공개특허공보(A)**(11) 공개번호** 10-2020-0026461
(43) 공개일자 2020년03월11일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B32B 7/12 (2019.01) B32B 15/08 (2006.01)
B32B 15/20 (2006.01) C09J 179/08 (2006.01)
C09J 7/29 (2018.01)
- (52) CPC특허분류
B32B 7/12 (2019.01)
B32B 15/08 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2018-0104413
(22) 출원일자 2018년09월03일
심사청구일자 없음
- (71) 출원인
닛테츠 케미컬 앤드 머티리얼 가부시키키가이샤
일본 도쿄도 주오쿠 니혼바시 1쵸메 13방 1고
- (72) 발명자
야마다, 히로아키
일본 101-0021 도쿄도 치요다쿠 소토칸다 4쵸메 14반 1고 신닛테츠 수미킨 가가쿠 가부시키키가이샤 내
- 스토, 요시키
일본 101-0021 도쿄도 치요다쿠 소토칸다 4쵸메 14반 1고 신닛테츠 수미킨 가가쿠 가부시키키가이샤 내
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
장수길, 오현식, 이석재

전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 금속 피복 적층판, 접착 시트, 접착성 폴리이미드 수지 조성물 및 회로 기판**(57) 요약**

접착성이 우수하고, 유전을 및 유전 정접이 작고, 고주파 전송에 있어서도 전송 손실의 저감이 가능한 접착층을 구비한 금속 피복 적층판 및 회로 기판을 제공한다.

절연 수지층과, 절연 수지층의 적어도 편측의 면에 적층된 접착층과, 접착층을 개재하여 절연 수지층에 적층된 금속층을 갖는 금속 피복 적층판에 있어서의 접착층은, 테트라카르복실산 잔기 및 디아민 잔기를 함유하는 폴리이미드를 갖고 있고, 폴리이미드는, 디아민 잔기의 100몰부에 대하여, 다이머산의 2개의 말단 카르복실산기가 1급의 아미노메틸기 또는 아미노기로 치환되어 이루어지는 다이머산형 디아민으로부터 유도되는 디아민 잔기를 50 몰부 이상 함유한다.

(52) CPC특허분류

B32B 15/20 (2013.01)

C09J 179/08 (2013.01)

C09J 7/29 (2018.01)

B32B 2457/08 (2013.01)

(72) 발명자

모리, 아키라

일본 101-0021 도쿄도 치요다쿠 소토칸다 4쵸메 1
4반 1고 신닛테츠 수미킨 가가쿠 가부시키키가이샤
내

안도, 도모노리

일본 101-0021 도쿄도 치요다쿠 소토칸다 4쵸메 1
4반 1고 신닛테츠 수미킨 가가쿠 가부시키키가이샤
내

명세서

청구범위

청구항 1

절연 수지층과, 상기 절연 수지층의 적어도 편측의 면에 적층된 접착층과, 상기 접착층을 개재하여 상기 절연 수지층에 적층된 금속층을 갖는 금속 피복 적층판이며,

상기 접착층은, 테트라카르복실산 잔기 및 디아민 잔기를 함유하는 폴리이미드를 갖고 있고,

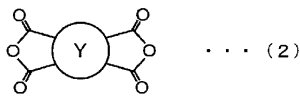
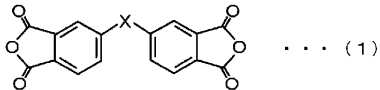
상기 폴리이미드는, 상기 디아민 잔기의 100몰부에 대하여,

다이머산의 2개의 말단 카르복실산기가 1급의 아미노메틸기 또는 아미노기로 치환되어 이루어지는 다이머산형 디아민으로부터 유도되는 디아민 잔기를 50몰부 이상 함유하는 것을 특징으로 하는 금속 피복 적층판.

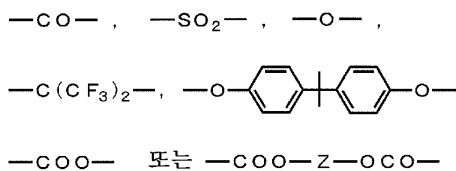
청구항 2

제1항에 있어서, 상기 폴리이미드는, 상기 테트라카르복실산 잔기의 100몰부에 대하여,

하기의 일반식 (1) 및/또는 (2)로 표시되는 테트라카르복실산 무수물로부터 유도되는 테트라카르복실산 잔기를 합계로 90몰부 이상 함유하는 것을 특징으로 하는 금속 피복 적층판.



[일반식 (1) 중, X는 단결합, 또는 하기 식으로부터 선택되는 2가의 기를 나타내고, 일반식 (2) 중, Y로 표시되는 환상 부분은 4원환, 5원환, 6원환, 7원환 또는 8원환으로부터 선택되는 환상 포화 탄화수소기를 형성하고 있는 것을 나타냄]



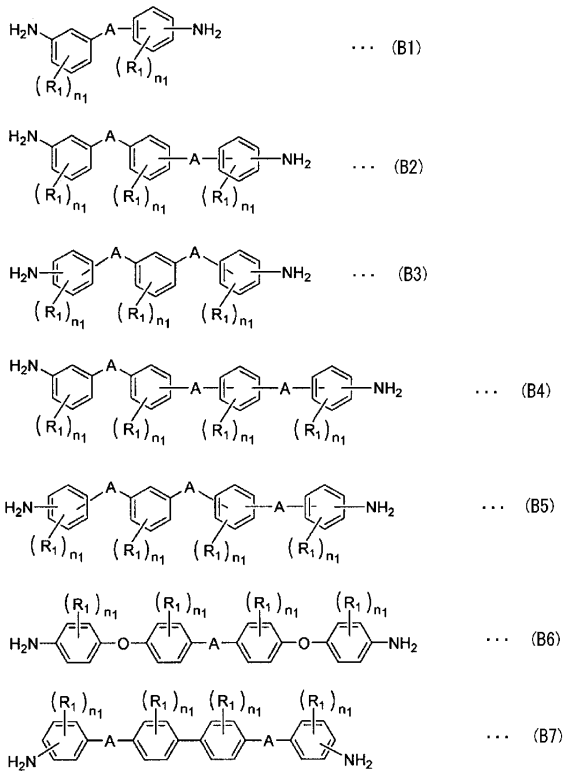
[상기 식에 있어서, Z는 —C₆H₄—, —(CH₂)_n— 또는 —CH₂—CH(—O—C(=O)—CH₃)—CH₂—를 나타내지만, n은 1 내지 20의 정수를 나타냄]

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 폴리이미드는, 상기 디아민 잔기의 100몰부에 대하여,

상기 다이머산형 디아민으로부터 유도되는 디아민 잔기를 50몰부 이상 99몰부 이하의 범위 내에서 함유하고,

하기의 일반식 (B1) 내지 (B7)로 표시되는 디아민 화합물로부터 선택되는 적어도 1종의 디아민 화합물로부터 유도되는 디아민 잔기를 1몰부 이상 50몰부 이하의 범위 내에서 함유하는 금속 피복 적층판.



[식 (B1) 내지 (B7)에 있어서, R₁은 독립적으로 탄소수 1 내지 6의 1가의 탄화수소기 또는 알콕시기를 나타내고, 연결기 A는 독립적으로 -O-, -S-, -CO-, -SO-, -SO₂-, -COO-, -CH₂-, -C(CH₃)₂-, -NH- 또는 -CONH-로부터 선택되는 2가의 기를 나타내고, n₁은 독립적으로 0 내지 4의 정수를 나타내고, 단, 식 (B3) 중에서 식 (B2)와 중복하는 것은 제외하고, 식 (B5) 중에서 식 (B4)와 중복하는 것은 제외하는 것으로 함]

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 금속층이 구리박을 포함하고, 해당 구리박에 있어서의 상기 접착층과 접하는 면이 방청 처리되어 있는 금속 피복 적층판.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 기재된 금속 피복 적층판의 상기 금속층을 배선으로 가공하여 이루어지는 회로 기판.

청구항 6

절연 수지층과, 상기 절연 수지층의 적어도 편측의 면에 적층된 접착층과, 상기 접착층을 개재하여 상기 절연 수지층에 적층된 금속층을 갖는 금속 피복 적층판에 있어서 상기 접착층을 형성하기 위한 접착 시트이며,

상기 접착 시트는, 테트라카르복실산 잔기 및 디아민 잔기를 함유하는 폴리이미드를 갖고 있고,

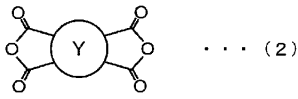
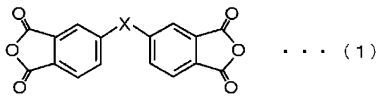
상기 폴리이미드는, 상기 디아민 잔기의 100몰부에 대하여,

다이머산의 2개의 말단 카르복실산기가 1급의 아미노메틸기 또는 아미노기로 치환되어 이루어지는 다이머산형 디아민으로부터 유도되는 디아민 잔기를 50몰부 이상 함유하는 것을 특징으로 하는 접착 시트.

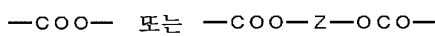
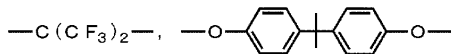
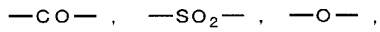
청구항 7

제6항에 있어서, 상기 폴리이미드는, 상기 테트라카르복실산 잔기의 100몰부에 대하여,

하기의 일반식 (1) 및/또는 (2)로 표시되는 테트라카르복실산 무수물로부터 유도되는 테트라카르복실산 잔기를 합계로 90몰부 이상 함유하는 것을 특징으로 하는 접착 시트.



[일반식 (1) 중, X는 단결합, 또는 하기 식으로부터 선택되는 2개의 기를 나타내고, 일반식 (2) 중, Y로 표시되는 환상 부분은 4원환, 5원환, 6원환, 7원환 또는 8원환으로부터 선택되는 환상 포화 탄화수소기를 형성하고 있는 것을 나타냄]



[상기 식에 있어서, Z는 —C₆H₄—, —(CH₂)_n— 또는 —CH₂—CH(O—C(=O)—CH₃)—CH₂—를 나타내지만, n은 1 내지 20의 정수를 나타냄]

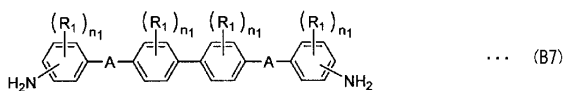
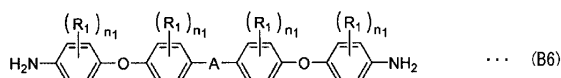
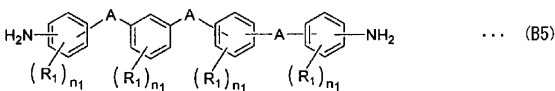
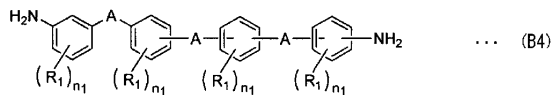
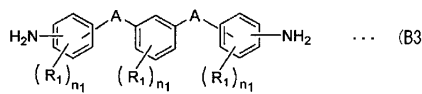
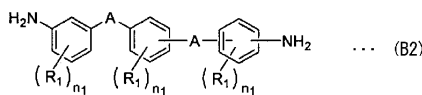
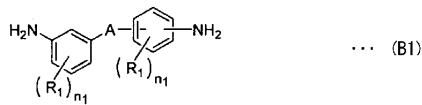
청구항 8

제6항 또는 제7항에 있어서, 상기 폴리이미드는, 상기 디아민 잔기의 100몰부에 대하여,

상기 다이머산형 디아민으로부터 유도되는 디아민 잔기를 50몰부 이상 99몰부 이하의 범위 내에서 함유하고,

하기의 일반식 (B1) 내지 (B7)로 표시되는 디아민 화합물로부터 선택되는 적어도 1종의 디아민 화합물로부터 유도되는 디아민 잔기를 1몰부 이상 50몰부 이하의 범위 내에서 함유하는 것

을 특징으로 하는 접착 시트.



[식 (B1) 내지 (B7)에 있어서, R₁은 독립적으로 탄소수 1 내지 6의 1가의 탄화수소기 또는 알콕시기를 나타내고, 연결기 A는 독립적으로 -O-, -S-, -CO-, -SO-, -SO₂-, -COO-, -CH₂-, -C(CH₃)₂-, -NH- 또는 -CONH-로부터 선택되는 2가의 기를 나타내고, n₁은 독립적으로 0 내지 4의 정수를 나타내고, 단, 식 (B3) 중에서 식 (B2)와 중복하는 것은 제외하고, 식 (B5) 중에서 식 (B4)와 중복하는 것은 제외하는 것으로 함]

청구항 9

절연 수지층과, 상기 절연 수지층의 적어도 편측의 면에 적층된 접착층과, 상기 접착층을 개재하여 상기 절연 수지층에 적층된 금속층을 갖는 금속 피복 적층판에 있어서 상기 접착층을 형성하기 위한 접착성 폴리이미드 수지 조성물이며,

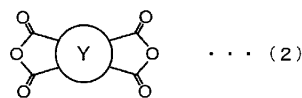
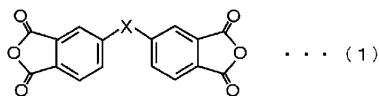
상기 접착성 폴리이미드 수지 조성물은, 테트라카르복실산 잔기 및 디아민 잔기를 함유하는 폴리이미드를 포함하는 것이고,

상기 폴리이미드는, 상기 디아민 잔기의 100몰부에 대하여,

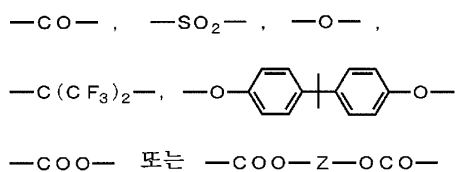
다이머산의 2개의 말단 카르복실산기가 1급의 아미노메틸기 또는 아미노기로 치환되어 이루어지는 다이머산형 디아민으로부터 유도되는 디아민 잔기를 50몰부 이상 함유하는 것을 특징으로 하는 접착성 폴리이미드 수지 조성물.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 폴리이미드는, 상기 테트라카르복실산 잔기의 100몰부에 대하여, 하기의 일반식 (1) 및/또는 (2)로 표시되는 테트라카르복실산 무수물로부터 유도되는 테트라카르복실산 잔기를 합계로 90몰부 이상 함유하는 것을 특징으로 하는 접착성 폴리이미드 수지 조성물.



[일반식 (1) 중, X는 단결합, 또는 하기 식으로부터 선택되는 2가의 기를 나타내고, 일반식 (2) 중, Y로 표시되는 환상 부분은 4원환, 5원환, 6원환, 7원환 또는 8원환으로부터 선택되는 환상 포화 탄화수소기를 형성하고 있는 것을 나타냄]



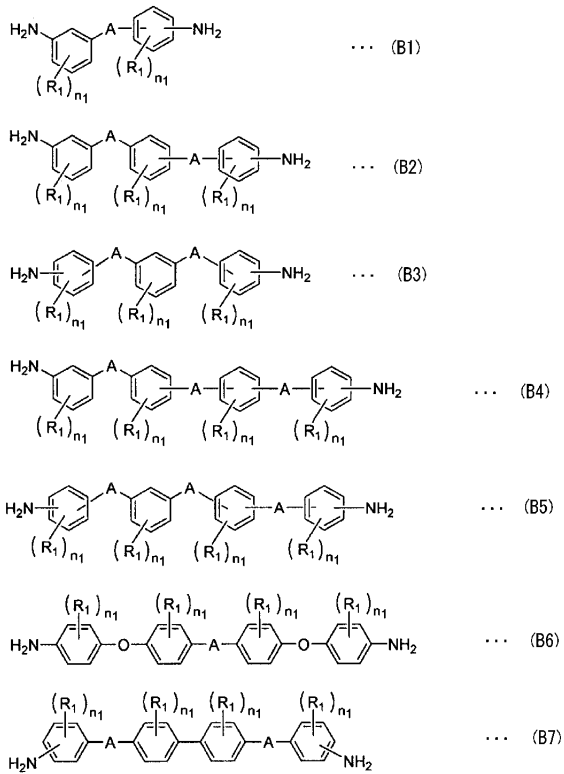
[상기 식에 있어서, Z는 -C₆H₄-, -(CH₂)_n- 또는 -CH₂-CH(-O-C(=O)-CH₃)-CH₂-를 나타내지만, n은 1 내지 20의 정수를 나타냄]

청구항 11

제9항 또는 제10항에 있어서, 상기 폴리이미드는, 상기 디아민 잔기의 100몰부에 대하여,

상기 다이머산형 디아민으로부터 유도되는 디아민 잔기를 50몰부 이상 99몰부 이하의 범위 내에서 함유하고,

하기의 일반식 (B1) 내지 (B7)로 표시되는 디아민 화합물로부터 선택되는 적어도 1종의 디아민 화합물로부터 유도되는 디아민 잔기를 1몰부 이상 50몰부 이하의 범위 내에서 함유하는 접착성 폴리이미드 수지 조성물.



[식 (B1) 내지 (B7)에 있어서, R₁은 독립적으로 탄소수 1 내지 6의 1가의 탄화수소기 또는 알콕시기를 나타내고, 연결기 A는 독립적으로 -O-, -S-, -CO-, -SO-, -SO₂-, -COO-, -CH₂-, -C(CH₃)₂-, -NH- 또는 -CONH-로부터 선택되는 2가의 기를 나타내고, n₁은 독립적으로 0 내지 4의 정수를 나타내고, 단, 식 (B3) 중에서 식 (B2)와 중복하는 것은 제외하고, 식 (B5) 중에서 식 (B4)와 중복하는 것은 제외하는 것으로 함]

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 금속 피복 적층판, 접착 시트, 접착성 폴리이미드 수지 조성물 및 회로 기판에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 근년, 전자 기기의 소형화, 경량화, 공간 절약화의 진전에 수반하여, 얇고 경량으로, 가요성을 갖고, 굴곡을 반복해도 우수한 내구성을 갖는 플렉시블 프린트 배선판(FPC; Flexible Printed Circuits)의 수요가 증대하고 있다. FPC는, 한정된 스페이스에서도 입체적 또한 고밀도의 실장이 가능하기 때문에, 예를 들어 HDD, DVD, 스마트폰 등의 전자 기기의 가동 부분의 배선이나, 케이블, 커넥터 등의 부품에 그 용도가 확대되고 있다.

[0003] 상술한 고밀도화에 추가하여, 기기의 고성능화가 진행된 점에서, 전송 신호의 고주파화로의 대응도 필요해지고 있다. 고주파 신호를 전송할 때에 전송 경로에 있어서의 전송 손실이 큰 경우, 전기 신호의 손실이나 신호의 지연 시간이 길어지는 등의 문제가 발생한다. 그 때문에, 금후에는 FPC에 있어서도, 전송 손실의 저감이 중요해진다. 고주파화에 대응하기 위해서, 저유전율, 저유전 정점을 특징으로 하는 액정 폴리머를 유전체층으로 한 FPC가 사용되고 있다. 그러나, 액정 폴리머는, 유전 특성이 우수하지만, 내열성이나 금속층과의 접착성에 개선의 여지가 있다.

[0004] FPC 등의 회로 기판의 재료가 되는 금속 피복 적층판에는, 배선 가공되는 금속층과, 절연 수지층을, 접착제 수지에 의한 접착층을 개재하여 접착시킨 형태(3층 금속 피복 적층판)가 알려져 있다(예를 들어, 특허문헌 1). 이러한 3층 금속 피복 적층판을, 고주파 신호 전송을 행하는 회로 기판으로의 이용을 도모하는 데 있어서는, 접착층의 유전 특성의 개선이 중요하다고 생각된다.

[0005] 그런데, 폴리이미드를 주성분으로 하는 접착층에 관한 기술로서, 다이머산 등의 지방족 디아민으로부터 유도되

는 디아민 화합물을 원료로 하는 폴리이미드와, 적어도 2개의 제1급 아미노기를 관능기로서 갖는 아미노 화합물을 반응시켜서 얻어지는 가교 폴리이미드 수지를, 커버레이 필름의 접착제층에 적용하는 사용하는 것이 제안되어 있다(예를 들어, 특허문헌 2). 특허문헌 2의 가교 폴리이미드 수지는, 환상 실록산 화합물을 포함하는 휘발 성분을 발생시키지 않고, 우수한 땀납 내열성을 갖고, 반복하여 고온에 노출되는 사용 환경에서도, 배선층과 커버레이 필름의 접착력을 저하시키지 않는다고 하는 이점을 갖는 것이다. 그러나, 특허문헌 2에서는, 고주파 신호 전송으로의 적용 가능성이나, 3층 금속 피복 적층판에 있어서의 접착층으로의 적용에 대해서는 검토되어 있지 않다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0006] (특허문헌 0001) 국제 공개 W02016/031960
(특허문헌 0002) 일본 특허 제5777944호 공보

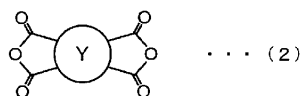
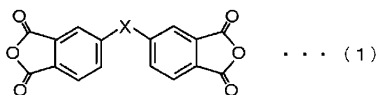
발명의 내용

해결하려는 과제

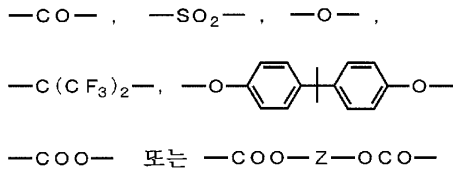
- [0007] 본 발명의 목적은, 접착성이 우수하고, 유전율 및 유전 정접이 작고, 고주파 전송에 있어서도 전송 손실의 저감이 가능한 접착층을 구비한 금속 피복 적층판 및 회로 기판을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0008] 본 발명자들은, 예의 연구의 결과, 회로 기판에 있어서 배선층과 절연 수지층과의 접착 기능을 담당하는 접착층에 폴리이미드를 사용함과 함께, 해당 폴리이미드의 원료가 되는 모노머의 종류와 양을 제어함으로써, 우수한 접착성을 유지하면서, 저유전율화 및 저유전 정접화가 가능하게 되는 것을 알아내고, 본 발명을 완성하였다.
- [0009] 본 발명의 금속 피복 적층판은, 절연 수지층과, 상기 절연 수지층의 적어도 편측의 면에 적용된 접착층과, 상기 접착층을 개재하여 상기 절연 수지층에 적용된 금속층을 갖는 것이다.
- [0010] 본 발명의 금속 피복 적층판에 있어서의 상기 접착층은, 테트라카르복실산 잔기 및 디아민 잔기를 함유하는 폴리이미드를 갖고 있다.
- [0011] 그리고, 상기 폴리이미드는, 상기 디아민 잔기의 100몰부에 대하여,
- [0012] 다이머산의 2개 이상의 말단 카르복실산기가 1급의 아미노메틸기 또는 아미노기로 치환되어 이루어지는 다이머산형 디아민으로부터 유도되는 디아민 잔기를 50몰부 이상 함유하는 것을 특징으로 한다.
- [0013] 본 발명의 금속 피복 적층판에 있어서, 상기 폴리이미드는, 상기 테트라카르복실산 잔기의 100몰부에 대하여, 하기의 일반식 (1) 및/또는 (2)로 표시되는 테트라카르복실산 무수물로부터 유도되는 테트라카르복실산 잔기를 합계로 90몰부 이상 함유하고 있어도 된다.



- [0014]
- [0015] 일반식 (1) 중, X는 단결합, 또는 하기 식으로부터 선택되는 2개의 기를 나타내고, 일반식 (2) 중, Y로 표시되는 환상 부분은 4원환, 5원환, 6원환, 7원환 또는 8원환으로부터 선택되는 환상 포화 탄화수소기를 형성하고 있는 것을 나타낸다.



[0016]

[0017]

상기 식에 있어서, Z는 $-\text{C}_6\text{H}_4-$, $-(\text{CH}_2)_n-$ 또는 $-\text{CH}_2-\text{CH}(-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$ 를 나타내지만, n은 1 내지 20의 정수를 나타낸다.

[0018]

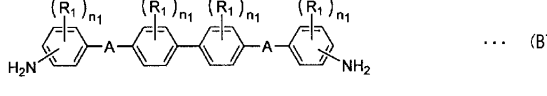
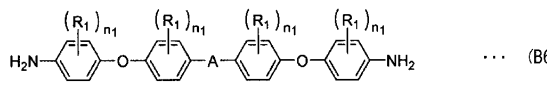
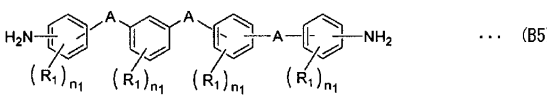
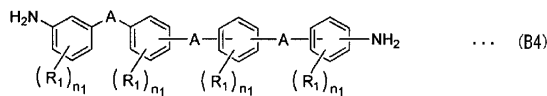
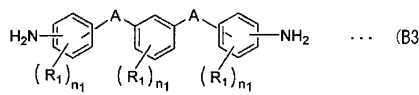
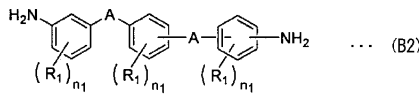
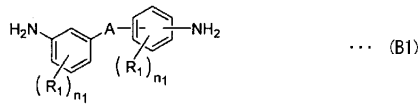
본 발명의 금속 피복 적층판에 있어서, 상기 폴리이미드는, 상기 디아민 잔기의 100몰부에 대하여,

[0019]

상기 다이머산형 디아민으로부터 유도되는 디아민 잔기를 50몰부 이상 99몰부 이하의 범위 내에서 함유하고 있어도 되고,

[0020]

하기의 일반식 (B1) 내지 (B7)로 표시되는 디아민 화합물로부터 선택되는 적어도 1종의 디아민 화합물로부터 유도되는 디아민 잔기를 1몰부 이상 50몰부 이하의 범위 내에서 함유하고 있어도 된다.



[0021]

[0022]

식 (B1) 내지 (B7)에 있어서, R₁은 독립적으로 탄소수 1 내지 6의 1가의 탄화수소기 또는 알콕시기를 나타내고, 연결기 A는 독립적으로 $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{CO}-$, $-\text{SO}-$, $-\text{SO}_2-$, $-\text{COO}-$, $-\text{CH}_2-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, $-\text{NH}-$ 또는 $-\text{CONH}-$ 로부터 선택되는 2가의 기를 나타내고, n₁은 독립적으로 0 내지 4의 정수를 나타낸다. 단, 식 (B3) 중에서 식 (B2)와 중복하는 것은 제외하고, 식 (B5) 중에서 식 (B4)와 중복하는 것은 제외하는 것으로 한다.

[0023]

본 발명의 금속 피복 적층판은, 상기 금속층이 구리박을 포함하고, 해당 구리박에 있어서의 상기 접착층과 접하는 면이 방청 처리되어 있어도 된다.

[0024]

본 발명의 회로 기판은, 상기 어느 것의 금속 피복 적층판의 상기 금속층을 배선으로 가공하여 이루어지는 것이다.

[0025]

본 발명의 접착 시트는, 절연 수지층과, 상기 절연 수지층의 적어도 편측의 면에 적층된 접착층과, 상기 접착층을 개재하여 상기 절연 수지층에 적층된 금속층을 갖는 금속 피복 적층판에 있어서 상기 접착층을 형성하기 위한 접착 시트이다.

- [0026] 본 발명의 접착 시트는, 테트라카르복실산 잔기 및 디아민 잔기를 함유하는 폴리이미드를 갖고 있다.
- [0027] 그리고, 상기 폴리이미드는, 상기 디아민 잔기의 100몰부에 대하여,
- [0028] 다이머산의 2개 이상의 말단 카르복실산기가 1급의 아미노메틸기 또는 아미노기로 치환되어 이루어지는 다이머산형 디아민으로부터 유도되는 디아민 잔기를 50몰부 이상 함유하는 것을 특징으로 한다.
- [0029] 본 발명의 접착 시트에 있어서, 상기 폴리이미드는, 상기 테트라카르복실산 잔기의 100몰부에 대하여, 상기의 일반식 (1) 및/또는 (2)로 표시되는 테트라카르복실산 무수물로부터 유도되는 테트라카르복실산 잔기를 합계로 90몰부 이상 함유하고 있어도 된다.
- [0030] 본 발명의 접착 시트에 있어서, 상기 폴리이미드는, 상기 디아민 잔기의 100몰부에 대하여,
- [0031] 상기 다이머산형 디아민으로부터 유도되는 디아민 잔기를 50몰부 이상 99몰부 이하의 범위 내에서 함유하고 있어도 되고,
- [0032] 상기의 일반식 (B1) 내지 (B7)로 표시되는 디아민 화합물로부터 선택되는 적어도 1종의 디아민 화합물로부터 유도되는 디아민 잔기를 1몰부 이상 50몰부 이하의 범위 내에서 함유하고 있어도 된다.
- [0033] 본 발명의 접착성 폴리이미드 수지 조성물은, 절연 수지층과, 상기 절연 수지층의 적어도 편측의 면에 적층된 접착층과, 상기 접착층을 개재하여 상기 절연 수지층에 적층된 금속층을 갖는 금속 피복 적층판에 있어서 상기 접착층을 형성하기 위한 조성물이다.
- [0034] 본 발명의 접착성 폴리이미드 수지 조성물은, 테트라카르복실산 잔기 및 디아민 잔기를 함유하는 폴리이미드를 포함하는 것이다.
- [0035] 그리고, 상기 폴리이미드는, 상기 디아민 잔기의 100몰부에 대하여,
- [0036] 다이머산의 2개의 말단 카르복실산기가 1급의 아미노메틸기 또는 아미노기로 치환되어 이루어지는 다이머산형 디아민으로부터 유도되는 디아민 잔기를 50몰부 이상 함유하는 것을 특징으로 한다.
- [0037] 본 발명의 접착성 폴리이미드 수지 조성물에 있어서, 상기 폴리이미드는, 상기 테트라카르복실산 잔기의 100몰부에 대하여, 상기의 일반식 (1) 및/또는 (2)로 표시되는 테트라카르복실산 무수물로부터 유도되는 테트라카르복실산 잔기를 합계로 90몰부 이상 함유하고 있어도 된다.
- [0038] 본 발명의 접착성 폴리이미드 수지 조성물에 있어서, 상기 폴리이미드는, 상기 디아민 잔기의 100몰부에 대하여,
- [0039] 상기 다이머산형 디아민으로부터 유도되는 디아민 잔기를 50몰부 이상 99몰부 이하의 범위 내에서 함유하고 있어도 되고,
- [0040] 상기의 일반식 (B1) 내지 (B7)로 표시되는 디아민 화합물로부터 선택되는 적어도 1종의 디아민 화합물로부터 유도되는 디아민 잔기를 1몰부 이상 50몰부 이하의 범위 내에서 함유하고 있어도 된다.

발명의 효과

- [0041] 본 발명의 금속 피복 적층판은, 특정한 테트라카르복실산 잔기 및 디아민 잔기를 도입한 폴리이미드에 의해 접착층을 형성함으로써, 접착성의 확보와 저유전율화 및 저유전 정접화를 가능하게 하였다. 본 발명의 금속 피복 적층판을 이용함으로써, 예를 들어 10GHz 이상이라고 하는 고주파 신호를 전송하는 회로 기관 등으로의 적용도 가능하게 된다. 따라서, 회로 기관에 있어서 신뢰성과 수율의 향상을 도모할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0042] 본 발명의 실시 형태에 대하여 상세하게 설명한다.
- [0043] [금속 피복 적층판]
- [0044] 본 실시 형태의 금속 피복 적층판은, 절연 수지층과, 절연 수지층의 적어도 편측의 면에 적층된 접착층과, 접착층을 개재하여 상기 절연 수지층에 적층된 금속층을 구비하고 있고, 소위 3층 금속 피복 적층판이다. 3층 금속 피복 적층판은, 접착층이 절연 수지층의 편면 또는 양면에 설치되어 있으면 되고, 금속층은, 접착층을 개재하여 절연 수지층의 편면 또는 양면에 설치되어 있으면 된다. 즉, 본 실시 형태의 금속 피복 적층판은, 편면 금

속 피복 적층판이어도 되고, 양면 금속 피복 적층판이어도 된다. 본 실시 형태의 금속 피복 적층판의 금속층을 에칭하거나 하여 배선 회로 가공함으로써, 편면 FPC 또는 양면 FPC를 제조할 수 있다.

[0045] <절연 수지층>

[0046] 절연 수지층으로서, 전기적 절연성을 갖는 수지에 의해 구성되는 것이라면 특별히 한정은 없고, 예를 들어 폴리이미드, 에폭시 수지, 페놀 수지, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리테트라플루오로에틸렌, 실리콘, ETFE 등을 들 수 있지만, 폴리이미드에 의해 구성되는 것이 바람직하다. 절연 수지층을 구성하는 폴리이미드층은, 단층이어도 복수층이어도 되지만, 비열가소성 폴리이미드층을 포함하는 것이 바람직하다. 여기서, 「비열가소성 폴리이미드」란, 일반적으로 가열해도 연화, 접착성을 나타내지 않는 폴리이미드인데, 본 발명에서는, 동적 점탄성 측정 장치(DMA)를 사용하여 측정한, 30℃에서의 저장 탄성률이 1.0×10^9 Pa 이상이고, 300℃에서의 저장 탄성률이 3.0×10^8 Pa 이상인 폴리이미드를 말한다.

[0047] 폴리이미드는, 특정한 산 무수물과 디아민 화합물을 반응시켜서 얻어지는 전구체의 폴리아미드산을 이미드화하여 제조되므로, 산 무수물과 디아민 화합물을 설명함으로써, 비열가소성 폴리이미드의 구체예가 이해된다(후술하는 접착층을 형성하는 열가소성 폴리이미드에 대해서도 동일함). 또한, 본 발명에 있어서의 폴리이미드로서는, 소위 폴리이미드 외에, 폴리아미드이미드, 폴리벤즈이미다졸, 폴리이미드에스테르, 폴리에테르이미드, 폴리실록산이미드 등의 구조 중에 이미드기를 갖는 것이 포함된다.

[0048] (산 무수물)

[0049] 비열가소성 폴리이미드층을 구성하는 비열가소성 폴리이미드에 사용되는 산 무수물로서는, 예를 들어 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산 이무수물, 피로멜리트산 이무수물, 1,4-페닐렌비스(트리멜리트산모노에스테르) 이무수물, 3,3',4,4'-디페닐술포테트라카르복실산 이무수물, 4,4'-옥시디프탈산 무수물, 2,3',3,4'-비페닐테트라카르복실산 이무수물, 2,2',3,3'-, 2,3,3',4'- 또는 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복실산 이무수물, 2,3',3,4'-디페닐에테르테트라카르복실산 이무수물, 비스(2,3-디카르복시페닐)에테르 이무수물, 3,3",4,4"-, 2,3,3",4"- 또는 2,2",3,3"-p-테르페닐테트라카르복실산 이무수물, 2,2-비스(2,3- 또는 3,4-디카르복시페닐)-프로판 이무수물, 비스(2,3- 또는 3,4-디카르복시페닐)메탄 이무수물, 비스(2,3- 또는 3,4-디카르복시페닐)술포 이무수물, 1,1-비스(2,3- 또는 3,4-디카르복시페닐)에탄 이무수물, 1,2,7,8-, 1,2,6,7- 또는 1,2,9,10-페난트렌-테트라카르복실산 이무수물, 2,3,6,7-안트라센테트라카르복실산 이무수물, 2,2-비스(3,4-디카르복시페닐)테트라플루오로프로판 이무수물, 2,3,5,6-시클로헥산 이무수물, 1,2,5,6-나프탈렌테트라카르복실산 이무수물, 1,4,5,8-나프탈렌테트라카르복실산 이무수물, 2,3,6,7-나프탈렌테트라카르복실산 이무수물, 4,8-디메틸-1,2,3,5,6,7-헥사히드로나프탈렌-1,2,5,6-테트라카르복실산 이무수물, 2,6- 또는 2,7-디클로로나프탈렌-1,4,5,8-테트라카르복실산 이무수물, 2,3,6,7-(또는 1,4,5,8-)테트라클로로나프탈렌-1,4,5,8-(또는 2,3,6,7-)테트라카르복실산 이무수물, 2,3,8,9-, 3,4,9,10-, 4,5,10,11- 또는 5,6,11,12-페틸렌-테트라카르복실산 이무수물, 시클로헥탄-1,2,3,4-테트라카르복실산 이무수물, 피라진-2,3,5,6-테트라카르복실산 이무수물, 피롤리딘-2,3,4,5-테트라카르복실산 이무수물, 티오펜-2,3,4,5-테트라카르복실산 이무수물, 4,4'-비스(2,3-디카르복시페녹시)디페닐메탄 이무수물, 2,2-비스[4-(3,4-디카르복시페녹시)페닐]프로판 이무수물, 4,4'-(헥사플루오로이소프로필렌)디프탈산 무수물, p-페닐렌비스(트리멜리트산모노에스테르산 무수물), 에틸렌글리콜 비스안히드로트리멜리테이트 등의 산 이무수물을 들 수 있다.

[0050] (디아민 화합물)

[0051] 비열가소성 폴리이미드층을 구성하는 비열가소성 폴리이미드에 사용되는 디아민 화합물로서는, 방향족 디아민 화합물 또는 지방족 디아민 화합물을 들 수 있다. 그것들의 구체예로서는, 1,4-디아미노벤젠(p-PDA; 파라페닐렌디아민), 2,2'-디메틸-4,4'-디아미노비페닐(m-TB), 2,2'-n-프로필-4,4'-디아미노비페닐(m-NPB), 4-아미노페닐-4'-아미노벤조에이트(APAB), 2,2-비스-[4-(3-아미노페녹시)페닐]프로판, 비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]술포, 비스[4-(3-아미노페녹시)비페닐], 비스[1-(3-아미노페녹시)]비페닐, 비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]메탄, 비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]에테르, 비스[4-(3-아미노페녹시)]벤조페논, 9,9-비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]플루오렌, 2,2-비스-[4-(4-아미노페녹시)페닐]헥사플루오로프로판, 2,2-비스-[4-(3-아미노페녹시)페닐]헥사플루오로프로판, 3,3'-디메틸-4,4'-디아미노비페닐, 4,4'-메틸렌디-o-톨루이딘, 4,4'-메틸렌디-2,6-크실리딘, 4,4'-메틸렌-2,6-디에틸아닐린, 3,3'-디아미노디페닐에탄, 3,3'-디아미노비페닐, 3,3'-디메톡시벤지딘, 3,3'-디아미노-p-테르페닐, 4,4'-[1,4-페닐렌비스(1-메틸에틸리텐)]비스아닐린, 4,4'-[1,3-페닐렌비스(1-메틸에틸리텐)]비스아닐린, 비스(p-아미노시클로헥실)메탄, 비스(p-β-아미노-t-부틸페

닐)에테르, 비스(p-β-메틸-δ-아미노펜틸)벤젠, p-비스(2-메틸-4-아미노펜틸)벤젠, p-비스(1,1-디메틸-5-아미노펜틸)벤젠, 1,5-디아미노나프탈렌, 2,6-디아미노나프탈렌, 2,4-비스(β-아미노-t-부틸)톨루엔, 2,4-디아미노톨루엔, m-크실렌-2,5-디아민, p-크실렌-2,5-디아민, m-크실릴렌디아민, p-크실릴렌디아민, 2,6-디아미노 피리딘, 2,5-디아미노 피리딘, 2,5-디아미노-1,3,4-옥사디아졸, 피페라진, 2'-메톡시-4,4'-디아미노벤즈아닐리드, 4,4'-디아미노벤즈아닐리드, 1,3-비스[2-(4-아미노페닐)-2-프로필]벤젠, 6-아미노-2-(4-아미노페녹시)벤조옥사졸, 1,3-비스(3-아미노페녹시)벤젠, 다이머산의 2개의 말단 카르복실산기가 1급의 아미노메틸기 또는 아미노기로 치환되어 이루어지는 다이머산형 디아민 등의 디아민 화합물을 들 수 있다.

[0052] 비열가소성 폴리이미드에 있어서, 상기 산 무수물, 디아민 화합물의 종류나, 2종 이상의 산 무수물, 디아민 화합물을 적용하는 경우의 각각의 몰비를 선정함으로써, 열팽창 계수, 저장 탄성률, 인장 탄성률 등을 제어할 수 있다. 또한, 비열가소성 폴리이미드에 있어서, 폴리이미드의 구조 단위를 복수 갖는 경우에는, 블록으로서 존재해도, 랜덤으로 존재하고 있어도 되지만, 면 내 변동을 억제하는 관점에서, 랜덤으로 존재하는 것이 바람직하다.

[0053] 절연 수지층의 두께는, 예를 들어 1 내지 125 μ m의 범위 내에 있는 것이 바람직하고, 5 내지 50 μ m의 범위 내가 보다 바람직하다. 절연 수지층의 두께가 상기 하한값에 만족하지 않으면, 충분한 전기 절연성을 담보할 수 없는 등의 문제가 발생하는 경우가 있다. 한편, 절연 수지층의 두께가 상기 상한값을 초과하면, 금속 피복 적층판의 휨이 발생하기 쉬워지는 등의 문제가 발생한다. 또한, 절연 수지층의 두께와 접착층의 두께의 비(절연 수지층의 두께/접착층의 두께)는 0.5 내지 2.0의 범위 내가 바람직하다. 이러한 비율로 함으로써, 금속 피복 적층판의 휨을 억제할 수 있다.

[0054] 절연 수지층을 구성하는 비열가소성 폴리이미드층은 저열 팽창성이고, 열팽창 계수(CTE)가 바람직하게는 10ppm/K 이상 30ppm/K 이하의 범위 내, 보다 바람직하게는 10ppm/K 이상 25ppm/K 이하의 범위 내이다. CTE가 10ppm/K 미만이거나, 또는 30ppm/K를 초과하면, 휨이 발생하거나, 치수 안정성이 저하되거나 한다. 사용하는 원료의 조합, 두께, 건조·경화 조건을 적절히 변경함으로써 원하는 CTE를 갖는 폴리이미드층으로 할 수 있다.

[0055] 절연 수지층은, 예를 들어 회로 기판에 적용하는 경우에 있어서, 유전 손실의 악화를 억제하기 위해서, 10GHz에 있어서의 유전 정접(Tan δ)은 0.02 이하, 보다 바람직하게는 0.0005 이상 0.01 이하의 범위 내, 더욱 바람직하게는 0.001 이상 0.008 이하의 범위 내가 좋다. 절연 수지층의 10GHz에 있어서의 유전 정접이 0.02를 초과하면, FPC 등의 회로 기판에 사용했을 때에, 고주파 신호의 전송 경로 상에서 전기 신호의 손실 등의 문제가 발생하기 쉬워진다. 한편, 절연 수지층의 10GHz에 있어서의 유전 정접의 하한값은 특별히 제한되지 않지만, 회로 기판의 절연 수지층으로서의 물성 제어를 고려하고 있다.

[0056] 절연 수지층은, 예를 들어 회로 기판의 절연층으로서 적용하는 경우에 있어서, 임피던스 정합성을 확보하기 위해서, 절연층 전체로서, 10GHz에 있어서의 유전율이 4.0 이하인 것이 바람직하다. 절연 수지층에 10GHz에 있어서의 유전율이 4.0을 초과하면, FPC 등의 회로 기판에 사용했을 때에, 절연 수지층의 유전 손실 악화에 연결되고, 고주파 신호의 전송 경로 상에서 전기 신호의 손실 등의 문제가 발생하기 쉬워진다.

[0057] 절연 수지층은, 필요에 따라, 필러를 함유해도 된다. 필러로서는, 예를 들어 이산화규소, 산화알루미늄, 산화마그네슘, 산화베릴륨, 질화붕소, 질화알루미늄, 질화규소, 불화알루미늄, 불화칼슘, 유기 포스핀산의 금속염 등을 들 수 있다. 이것들은 1종 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

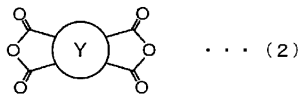
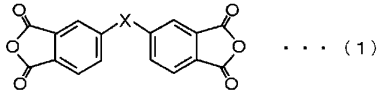
[0058] <접착층>

[0059] 접착층은, 테트라카르복실산 무수물로부터 유도되는 테트라카르복실산 잔기 및 디아민 화합물로부터 유도되는 디아민 잔기를 함유하는 폴리이미드를 포함하는 것이고, 열가소성 폴리이미드를 포함하는 것이 바람직하다. 여기서, 「열가소성 폴리이미드」란, 일반적으로 유리 전이 온도(Tg)를 명확하게 확인할 수 있는 폴리이미드인데, 본 발명에서는, DMA를 사용하여 측정된, 30 $^{\circ}$ C에서의 저장 탄성률이 1.0×10^8 Pa 이상이고, 300 $^{\circ}$ C에서의 저장 탄성률이 3.0×10^7 Pa 미만인 폴리이미드를 말한다. 또한, 본 발명에 있어서, 테트라카르복실산 잔기란, 테트라카르복실산 이무수물로부터 유도된 4개의 기를 의미하고, 디아민 잔기란, 디아민 화합물로부터 유도된 2개의 기를 의미한다.

[0060] (테트라카르복실산 잔기)

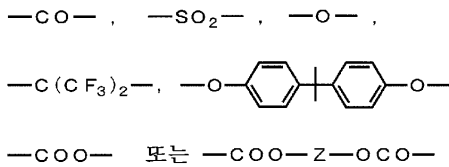
[0061] 접착층을 형성하는 열가소성 폴리이미드는, 테트라카르복실산 잔기의 100몰부에 대하여, 하기의 일반식 (1) 및/또는 (2)로 표시되는 테트라카르복실산 무수물로부터 유도되는 테트라카르복실산 잔기(이하, 「테트라카르복실

산 잔기 (1), 「테트라카르복실산 잔기 (2)」라고 기재하는 경우가 있음)를, 합계로 90몰부 이상 함유하는 것이 바람직하다. 본 발명에서는, 테트라카르복실산 잔기 (1) 및/또는 (2)를 테트라카르복실산 잔기의 100몰부에 대하여 합계로 90몰부 이상 함유시킴으로써, 접착층을 형성하는 열가소성 폴리이미드에 용제 가용성을 부여함과 함께, 열가소성 폴리이미드의 유연성과 내열성의 양립이 도모하기 쉬워 바람직하다. 테트라카르복실산 잔기 (1) 및/또는 (2)의 합계가 90몰부 미만에서는, 열가소성 폴리이미드의 용제 용해성이 저하되는 경향이 된다.



[0062]

[0063] 일반식 (1) 중, X는 단결합, 또는 하기 식으로부터 선택되는 2개의 기를 나타내고, 일반식 (2) 중, Y로 표시되는 환상 부분은 4원환, 5원환, 6원환, 7원환 또는 8원환으로부터 선택되는 환상 포화 탄화수소기를 형성하고 있는 것을 나타낸다.



[0064]

[0065] 상기 식에 있어서, Z는 —C₆H₄—, —(CH₂)_n— 또는 —CH₂—CH(O—C(=O)—CH₃)—CH₂—를 나타내지만, n은 1 내지 20의 정수를 나타낸다.

[0066]

테트라카르복실산 잔기 (1)을 유도하기 위한 테트라카르복실산 이무수물로서는, 예를 들어 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산 이무수물(BPDA), 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복실산 이무수물(BTDA), 3,3',4,4'-디페닐술폰테트라카르복실산 이무수물, 4,4'-옥시디프탈산 무수물(OPDA), 4,4'-(헥사플루오로이소프로필리덴)디프탈산 무수물(6FDA), 2,2-비스[4-(3,4-디카르복시페녹시)페닐]프로판 이무수물(BPADA), p-페닐렌비스(트리멜리트산모노에스테르산 무수물) 등을 들 수 있다.

[0067]

또한, 테트라카르복실산 잔기 (2)를 유도하기 위한 테트라카르복실산 이무수물로서는, 예를 들어 1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산 이무수물, 1,2,3,4-시클로펜탄테트라카르복실산 이무수물, 1,2,4,5-시클로헥산테트라카르복실산 이무수물, 1,2,4,5-시클로헵탄테트라카르복실산 이무수물, 1,2,5,6-시클로옥탄테트라카르복실산 이무수물 등을 들 수 있다.

[0068]

접착층을 형성하는 열가소성 폴리이미드는, 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서, 상기 일반식 (1) 또는 (2)로 표시되는 테트라카르복실산 무수물 이외의 산 무수물로부터 유도되는 테트라카르복실산 잔기를 함유할 수 있다. 테트라카르복실산 잔기 (1) 또는 (2) 이외의 산 무수물 잔기로서는, 전술한 절연 수지층에 있어서의 비열가소성 폴리이미드층을 구성하는 비열가소성 폴리이미드에 사용되는 산 무수물로서 예시한 것의 잔기를 들 수 있다.

[0069]

(디아민 잔기)

[0070]

접착층을 형성하는 열가소성 폴리이미드는, 디아민 잔기의 100몰부에 대하여, 다이머산형 디아민으로부터 유도되는 다이머산형 디아민 잔기를 50몰부 이상, 바람직하게는 50몰부 이상 함유한다. 다이머산형 디아민 잔기를 상기의 양으로 함유함으로써, 접착층의 유전 특성을 개선시킴과 함께, 접착층에 필요한 유연성을 확보할 수 있다. 디아민 잔기의 100몰부에 대하여, 다이머산형 디아민 잔기가 50몰부 미만이면, 절연 수지층과 금속층 사이에 개재하는 접착층으로서 충분한 접착성이 얻어지지 않는 경우가 있고, 또한 금속 피복 적층판의 힘이 발생하는 경우가 있다.

[0071]

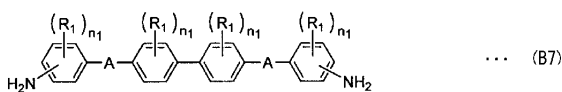
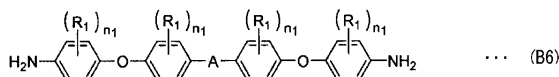
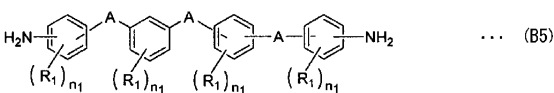
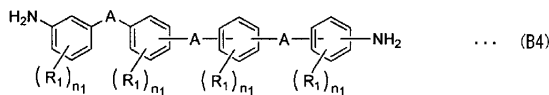
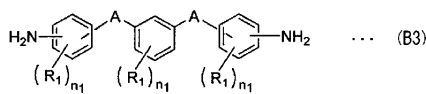
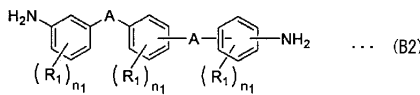
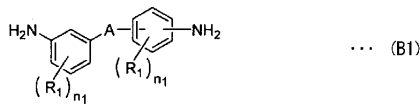
여기서, 다이머산형 디아민이란, 다이머산의 2개의 말단 카르복실산기(—COOH)가 1급의 아미노메틸기(—CH₂—NH₂) 또는 아미노기(—NH₂)로 치환되어 이루어지는 디아민을 의미한다. 다이머산은, 불포화 지방산의 분자 간 중합 반

응에 의해 얻어지는 기지의 이염기산이며, 그 공업적 제조 프로세스는 업계에서 거의 표준화되고 있고, 탄소수가 11 내지 22의 불포화 지방산을 점토 촉매 등으로 이량화하여 얻어진다. 공업적으로 얻어지는 다이머산은, 올레산이나 리놀레산 등의 탄소수 18의 불포화 지방산을 이량화함으로써 얻어지는 탄소수 36의 이염기산이 주성분인데, 정제의 정도에 따라, 임의량의 모노머산(탄소수 18), 삼량체 산(탄소수 54), 탄소수 20 내지 54의 다른 중합 지방산을 함유한다. 본 발명에서는, 다이머산은 분자 종류에 의해 다이머산 함유량을 90중량% 이상으로 까지 높인 것을 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 이량체화 반응 후에는 이중 결합이 잔존하는데, 본 발명에서는, 추가로 수소 첨가 반응하여 불포화도를 저하시킨 것도 다이머산에 포함하는 것으로 한다.

[0072] 다이머산형 디아민의 특징으로서, 다이머산의 골격에서 유래되는 특성을 폴리이미드에 부여할 수 있다. 즉, 다이머산형 디아민은, 분자량 약 560 내지 620의 거대 분자의 지방족이므로, 분자의 몰 부피를 크게 하고, 폴리이미드의 극성기를 상대적으로 저감시킬 수 있다. 이러한 다이머산형 디아민의 특징은, 폴리이미드의 내열성 저하를 억제하면서, 유전율과 유전 정점을 작게 하여 유전 특성을 향상시키는 것에 기여한다고 생각된다. 또한, 2개의 자유롭게 움직이는 탄소수 7 내지 9의 소수쇄와, 탄소수 18에 가까운 길이를 갖는 2개의 쇄상의 지방족 아미노기를 가지므로, 폴리이미드에 유연성을 부여할 뿐만 아니라, 폴리이미드를 비대상적인 화학 구조나 비평면적인 화학 구조로 할 수 있으므로, 폴리이미드의 저유전율화 및 저유전 정점화를 도모할 수 있다고 생각된다.

[0073] 다이머산형 디아민은, 시판품이 입수 가능하고, 예를 들어 크로다 재팬사제의 PRIAMINE1073(상품명), 동 PRIAMINE1074(상품명), 동 PRIAMINE1075(상품명), 코그니스 재팬사제의 바사민 551(상품명), 동 바사민 552(상품명) 등을 들 수 있다.

[0074] 또한, 접착층을 형성하는 열가소성 폴리이미드는, 하기의 일반식 (B1) 내지 (B7)로 표시되는 디아민 화합물로부터 선택되는 적어도 1종의 디아민 화합물로부터 유도되는 디아민 잔기를, 전체 디아민 성분 100몰부에 대하여, 합계로 1몰부 이상 50몰부 이하의 범위 내에서 함유하는 것이 바람직하고, 1몰부 이상 20몰부 이하의 범위 내에서 함유하는 것이 보다 바람직하다. 일반식 (B1) 내지 (B7)로 표시되는 디아민 화합물은, 굴곡성을 갖는 분자 구조를 갖기 때문에, 이것들로부터 선택되는 적어도 1종의 디아민 화합물을 상기 범위 내의 양으로 사용함으로써, 폴리이미드 분자쇄의 유연성을 향상시켜, 열가소성을 부여할 수 있다. 디아민 (B1) 내지 디아민 (B7)의 합계량이 전체 디아민 성분의 100몰부에 대하여 50몰부를 초과하면, 폴리이미드의 용제 용해성이 낮아지는 경우가 있고, 1몰부 미만이면 폴리이미드의 유연성이 부족하고, 고온에서의 가공성이 저하되는 경우가 있다.



[0075]

[0076] 식 (B1) 내지 (B7)에 있어서, R₁은 독립적으로 탄소수 1 내지 6의 1가의 탄화수소기 또는 알콕시기를 나타내고,

연결기 A는 독립적으로 -O-, -S-, -CO-, -SO-, -SO₂-, -COO-, -CH₂-, -C(CH₃)₂-, -NH- 또는 -CONH-로부터 선택되는 2개의 기를 나타내고, n₁은 독립적으로 0 내지 4의 정수를 나타낸다. 단, 식 (B3) 중에서 식 (B2)와 중복하는 것은 제외하고, 식 (B5) 중에서 식 (B4)와 중복하는 것은 제외하는 것으로 한다.

- [0077] 또한, 식 (B1) 내지 (B7)에 있어서, 말단의 2개의 아미노기에 있어서의 수소 원자는 치환되어 있어도 되고, 예를 들어 -NR₂R₃(여기서, R₂, R₃은, 독립하여 알킬기 등의 임의의 치환기를 의미함)이어도 된다.
- [0078] 식 (B1)로 표시되는 디아민(이하, 「디아민 (B1)」이라고 기재하는 경우가 있음)은, 2개의 벤젠환을 갖는 방향족 디아민이다. 이 디아민 (B1)은 적어도 하나의 벤젠환에 직결한 아미노기와 2개의 연결기 A가 메타 위치에 있음으로써, 폴리이미드 분자쇄가 갖는 자유도가 증가하여 높은 굴곡성을 갖고 있고, 폴리이미드 분자쇄의 유연성의 향상에 기여한다고 생각된다. 따라서, 디아민 (B1)을 사용함으로써 폴리이미드의 열가소성이 높아진다. 여기서, 연결기 A로서는 -O-, -CH₂-, -C(CH₃)₂-, -CO-, -SO₂-, -S-, -COO-가 바람직하다.
- [0079] 디아민 (B1)로서는, 예를 들어 3,3'-디아미노디페닐메탄, 3,3'-디아미노디페닐프로판, 3,3'-디아미노디페닐술폴드, 3,3'-디아미노디페닐술폰, 3,3'-디아미노디페닐에테르, 3,4'-디아미노디페닐에테르, 3,4'-디아미노디페닐메탄, 3,4'-디아미노디페닐프로판, 3,4'-디아미노디페닐술폴드, 3,3'-디아미노벤조페논, (3,3'-비스아미노)디페닐아민 등을 들 수 있다.
- [0080] 식 (B2)로 표시되는 디아민(이하, 「디아민 (B2)」라고 기재하는 경우가 있음)은, 3개의 벤젠환을 갖는 방향족 디아민이다. 이 디아민 (B2)는, 적어도 하나의 벤젠환에 직결한 아미노기와 2개의 연결기 A가 메타 위치에 있음으로써, 폴리이미드 분자쇄가 갖는 자유도가 증가하여 높은 굴곡성을 갖고 있고, 폴리이미드 분자쇄의 유연성의 향상에 기여한다고 생각된다. 따라서, 디아민 (B2)를 사용함으로써 폴리이미드의 열가소성이 높아진다. 여기서, 연결기 A로서는, -O-가 바람직하다.
- [0081] 디아민 (B2)로서는, 예를 들어 1,4-비스(3-아미노페녹시)벤젠, 3-[4-(4-아미노페녹시)페녹시]벤젠아민, 3-[3-(4-아미노페녹시)페녹시]벤젠아민 등을 들 수 있다.
- [0082] 식 (B3)으로 표시되는 디아민(이하, 「디아민 (B3)」이라고 기재하는 경우가 있음)은, 3개의 벤젠환을 갖는 방향족 디아민이다. 이 디아민 (B3)은, 1개의 벤젠환에 직결한, 2개의 2개의 연결기 A가 서로 메타 위치에 있음으로써, 폴리이미드 분자쇄가 갖는 자유도가 증가하여 높은 굴곡성을 갖고 있고, 폴리이미드 분자쇄의 유연성의 향상에 기여한다고 생각된다. 따라서, 디아민 (B3)을 사용함으로써, 폴리이미드의 열가소성이 높아진다. 여기서, 연결기 A로서는, -O-가 바람직하다.
- [0083] 디아민 (B3)으로서는, 예를 들어 1,3-비스(4-아미노페녹시)벤젠(TPE-R), 1,3-비스(3-아미노페녹시)벤젠(APB), 4,4'-[2-메틸-(1,3-페닐렌)비스옥시]비스아닐린, 4,4'-[4-메틸-(1,3-페닐렌)비스옥시]비스아닐린, 4,4'-[5-메틸-(1,3-페닐렌)비스옥시]비스아닐린 등을 들 수 있다.
- [0084] 식 (B4)로 표시되는 디아민(이하, 「디아민 (B4)」라고 기재하는 경우가 있음)은, 4개의 벤젠환을 갖는 방향족 디아민이다. 이 디아민 (B4)는, 적어도 하나의 벤젠환에 직결한 아미노기와 2개의 연결기 A가 메타 위치에 있음으로써 높은 굴곡성을 갖고 있고, 폴리이미드 분자쇄의 유연성의 향상에 기여한다고 생각된다. 따라서, 디아민 (B4)를 사용함으로써, 폴리이미드의 열가소성이 높아진다. 여기서, 연결기 A로서는 -O-, -CH₂-, -C(CH₃)₂-, -SO₂-, -CO-, -CONH-가 바람직하다.
- [0085] 디아민 (B4)로서는, 비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]메탄, 비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]프로판, 비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]에테르, 비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]술폰, 비스[4-(3-아미노페녹시)]벤조페논, 비스[4,4'-(3-아미노페녹시)]벤즈아닐리드 등을 들 수 있다.
- [0086] 식 (B5)로 표시되는 디아민(이하, 「디아민 (B5)」라고 기재하는 경우가 있음)은, 4개의 벤젠환을 갖는 방향족 디아민이다. 이 디아민 (B5)는, 적어도 하나의 벤젠환에 직결한, 2개의 2개의 연결기 A가 서로 메타 위치에 있음으로써, 폴리이미드 분자쇄가 갖는 자유도가 증가하여 높은 굴곡성을 갖고 있고, 폴리이미드 분자쇄의 유연성의 향상에 기여한다고 생각된다. 따라서, 디아민 (B5)를 사용함으로써, 폴리이미드의 열가소성이 높아진다. 여기서, 연결기 A로서는 -O-가 바람직하다.
- [0087] 디아민 (B5)로서는, 4-[3-[4-(4-아미노페녹시)페녹시]페녹시]아닐린, 4,4'-[옥시비스(3,1-페닐렌 옥시)]비스아닐린 등을 들 수 있다.

- [0088] 식 (B6)으로 표시되는 디아민(이하, 「디아민 (B6)」이라고 기재하는 경우가 있음)은, 4개의 벤젠환을 갖는 방향족 디아민이다. 이 디아민 (B6)은, 적어도 2개의 에테르 결합을 가짐으로써 높은 굴곡성을 갖고 있고, 폴리이미드 분자쇄의 유연성의 향상에 기여한다고 생각된다. 따라서, 디아민 (B6)을 사용함으로써, 폴리이미드의 열가소성이 높아진다. 여기서, 연결기 A로서는 $-(\text{CH}_3)_2-$, $-O-$, $-\text{SO}_2-$, $-\text{CO}-$ 가 바람직하다.
- [0089] 디아민 (B6)으로서는, 예를 들어 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판(BAPP), 비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]에테르(BAPE), 비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]술폰(BAPS), 비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]케톤(BAPK) 등을 들 수 있다.
- [0090] 식 (B7)로 표시되는 디아민(이하, 「디아민 (B7)」이라고 기재하는 경우가 있음)은, 4개의 벤젠환을 갖는 방향족 디아민이다. 이 디아민 (B7)은, 디페닐 골격의 양측에, 각각 굴곡성이 높은 2개의 연결기 A를 갖기 때문에, 폴리이미드 분자쇄의 유연성의 향상에 기여한다고 생각된다. 따라서, 디아민 (B7)을 사용함으로써, 폴리이미드의 열가소성이 높아진다. 여기서, 연결기 A로서는, $-O-$ 가 바람직하다.
- [0091] 디아민 (B7)로서는, 예를 들어 비스[4-(3-아미노페녹시)]비페닐, 비스[4-(4-아미노페녹시)]비페닐 등을 들 수 있다.
- [0092] 접착층을 형성하는 열가소성 폴리이미드는, 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서, 상기 다이머산형 디아민 및 디아민 (B1) 내지 (B7) 이외의 디아민 화합물로부터 유도되는 디아민 잔기를 포함할 수 있다. 상기 다이머산형 디아민 및 디아민 (B1) 내지 (B7) 이외의 디아민 화합물로부터 유도되는 디아민 잔기로서는, 전술한 절연 수지층에 있어서의 비열가소성 폴리이미드층을 구성하는 비열가소성 폴리이미드에 사용되는 디아민 화합물로서 예시한 것의 잔기를 들 수 있다.
- [0093] 접착층을 형성하는 열가소성 폴리이미드에 있어서, 상기 테트라카르복실산 잔기 및 디아민 잔기의 종류나, 2종 이상의 테트라카르복실산 잔기 또는 디아민 잔기를 적용하는 경우의 각각의 물비를 선정함으로써, 열팽창 계수, 인장 탄성률, 유리 전이 온도 등을 제어할 수 있다. 또한, 열가소성 폴리이미드에 있어서, 폴리이미드의 구조 단위를 복수 갖는 경우에는, 블록으로서 존재해도, 랜덤으로 존재하고 있어도 되지만, 랜덤으로 존재하는 것이 바람직하다.
- [0094] 열가소성 폴리이미드의 이미드기 농도는, 33중량% 이하인 것이 바람직하다. 여기서, 「이미드기 농도」는, 폴리이미드 중의 이미드기부($-(\text{CO})_2-\text{N}-$)의 분자량을, 폴리이미드의 구조 전체의 분자량으로 나눈 값을 의미한다. 이미드기 농도가 33중량%를 초과하면, 수지 자체의 분자량이 작아짐과 함께, 극성기의 증가에 의해 저흡습성도 악화된다. 본 실시 형태에서는, 상기 디아민 화합물의 조합을 선택함으로써, 열가소성 폴리이미드 중의 분자의 배향성을 제어함으로써, 이미드기 농도 저하에 수반하는 CTE의 증가를 억제하고, 저흡습성을 담보하고 있다. 또한, 폴리이미드의 흡습성이 높아지면, 폴리이미드 필름의 유전 특성의 악화 요인이 되므로, 저흡습성의 담보는 유전을 및 유전 정점의 증대를 방지할 수 있기 때문에 바람직하다.
- [0095] 열가소성 폴리이미드의 중량 평균 분자량은, 예를 들어 10,000 내지 400,000의 범위 내가 바람직하고, 20,000 내지 350,000의 범위 내가 보다 바람직하다. 중량 평균 분자량이 10,000 미만이면, 접착층의 강도가 저하되어서 취화되기 쉬운 경향이 된다. 한편, 중량 평균 분자량이 400,000을 초과하면, 과도하게 점도가 증가하여 도공 작업 시에 접착층의 두께 불균일, 줄무늬 등의 불량 발생하기 쉬운 경향이 된다.
- [0096] 접착층을 형성하는 열가소성 폴리이미드는, 예를 들어 회로 기판의 절연 수지층과 배선층 사이에 개재하는 것으로부터, 구리의 확산을 억제하기 위하여 완전히 이미드화된 구조가 가장 바람직하다. 단, 폴리이미드의 일부가 아미드산이 되고 있어도 된다. 그 이미드화율은, 푸리에 변환 적외 분광 광도계(시판품: 니혼 분쿄제 FT/IR620)를 사용하여, 1회 반사 ATR법으로 폴리이미드 박막의 적외선 흡수 스펙트럼을 측정함으로써, 1015cm^{-1} 부근의 벤젠환 흡수체를 기준으로 하여, 1780cm^{-1} 의 이미드기에서 유래되는 $\text{C}=\text{O}$ 신축의 흡광도로부터 산출할 수 있다.
- [0097] (가교 형성)
- [0098] 접착층을 형성하는 열가소성 폴리이미드가 케톤기를 갖는 경우에, 해당 케톤 기와, 적어도 2개의 제1급의 아미노기를 관능기로서 갖는 아미노 화합물의 아미노기를 반응시켜서 $\text{C}=\text{N}$ 결합을 형성시킴으로써 가교 구조를 형성할 수 있다. 가교 구조의 형성에 의해, 접착층을 형성하는 열가소성 폴리이미드의 내열성을 향상시킬 수 있다. 케톤기를 갖는 열가소성 폴리이미드를 형성하기 위하여 바람직한 테트라카르복실산 무수물로서는, 예를 들어

3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복실산 이무수물(BTDA)을, 디아민 화합물로서는, 예를 들어 4,4'-비스(3-아미노페녹시)벤조페논(BABP), 1,3-비스[4-(3-아미노페녹시)벤조일]벤젠(BABB) 등의 방향족 디아민을 들 수 있다.

[0099] 접착층을 형성하는 열가소성 폴리이미드의 가교 형성에 사용 가능한 상기 아미노 화합물로서는, 디히드라지드 화합물, 방향족 디아민, 지방족 아민 등을 예시할 수 있다. 이들 중에서도, 디히드라지드 화합물이 바람직하다. 디히드라지드 화합물을 사용한 경우에는, 다른 아미노 화합물을 사용한 경우에 비하여 가교 후의 경화 시간을 단축시킬 수 있다. 디히드라지드 화합물로서는, 예를 들어 옥살산디히드라지드, 말론산디히드라지드, 숙신산디히드라지드, 글루타르산디히드라지드, 아디프산디히드라지드, 피멜산디히드라지드, 수베르산디히드라지드, 아젤라산디히드라지드, 세바스산디히드라지드, 도테칸이산디히드라지드, 말레산디히드라지드, 푸마르산디히드라지드, 디글리콜산디히드라지드, 타르타르산디히드라지드, 말산디히드라지드, 프탈산디히드라지드, 이소프탈산디히드라지드, 테레프탈산디히드라지드, 2,6-나프토에이산디히드라지드, 4,4-비스벤젠디히드라지드, 1,4-나프토산디히드라지드, 2,6-피리딘이산디히드라지드, 이타콘산디히드라지드 등의 디히드라지드 화합물이 바람직하다. 이상의 디히드라지드 화합물은, 단독이어도 되고, 2종류 이상 혼합하여 사용할 수도 있다.

[0100] <접착층의 제조>

[0101] 접착층을 형성하는 열가소성 폴리이미드는, 상기의 테트라카르복실산 이무수물과 디아민 화합물을 용매 중에서 반응시켜, 폴리이미드산을 생성한 뒤 가열 폐환시킴으로써 제조할 수 있다. 예를 들어, 테트라카르복실산 이무수물과 디아민 화합물을 거의 등몰로 유기 용매 중에 용해시켜서, 0 내지 100℃의 범위 내의 온도에서 30분 내지 24시간 교반하고 중합 반응시킴으로써 폴리이미드의 전구체인 폴리이미드산이 얻어진다. 반응에 있어서는, 생성되는 전구체가 유기 용매 중에 5 내지 50중량%의 범위 내, 바람직하게는 10 내지 40중량%의 범위 내가 되도록 반응 성분을 용해한다. 중합 반응에 사용하는 유기 용매로서는, 예를 들어 N,N-디메틸포름아미드(DMF), N,N-디메틸아세트아미드(DMAc), N,N-디에틸아세트아미드, N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 2-부타논, 디메틸술폰(DMSO), 헥사메틸포스포아미드, N-메틸카프로락탐, 황산디메틸, 시클로헥사논, 디옥산, 테트라히드로푸란, 디글라임, 트리글라임, 크레졸 등을 들 수 있다. 이들 용매를 2종 이상 병용하여 사용할 수도 있고, 또한 크실렌, 톨루엔과 같은 방향족 탄화수소의 병용도 가능하다. 또한, 이러한 유기 용매의 사용량으로서는 특별히 제한되는 것은 아니지만, 중합 반응에 의해 얻어지는 폴리이미드산 용액의 농도가 5 내지 50중량% 정도가 되는 것과 같은 사용량으로 조정하여 사용하는 것이 바람직하다.

[0102] 합성된 폴리이미드산은 통상, 반응 용매 용액으로서 사용하는 것이 유리하지만, 필요에 따라 농축, 희석 또는 다른 유기 용매로 치환할 수 있다. 또한, 폴리이미드산은 일반적으로 용매 가용성이 우수하므로, 유리하게 사용된다. 폴리이미드산의 용액 점도는, 500cps 내지 100,000cps의 범위 내인 것이 바람직하다. 이 범위를 벗어나면, 코터 등에 의한 도공 작업 시에 필름에 두께 불균일, 줄무늬 등의 불량 발생하기 쉬워진다.

[0103] 폴리이미드산을 이미드화시켜서 열가소성 폴리이미드를 형성시키는 방법은, 특별히 제한되지 않고, 예를 들어 상기 용매 중에서, 80 내지 400℃의 범위 내의 온도 조건에서 1 내지 24시간 걸쳐서 가열한다고 하는 열처리가 적합하게 채용된다.

[0104] 이상과 같이 하여 얻어진 열가소성 폴리이미드를 가교 형성시키는 경우에는, 케톤기를 갖는 열가소성 폴리이미드를 포함하는 수지 용액에, 상기 아미노 화합물을 첨가하고, 열가소성 폴리이미드 중의 케톤기와 아미노 화합물의 제1급 아미노기를 축합 반응시킨다. 이 축합 반응에 의해, 수지 용액은 경화하여 경화물이 된다. 이 경우, 아미노 화합물의 첨가량은, 케톤기 1몰에 대하여, 제1급 아미노기가 합계로 0.004몰 내지 1.5몰, 바람직하게는 0.005몰 내지 1.2몰, 보다 바람직하게는 0.03몰 내지 0.9몰, 가장 바람직하게는 0.04몰 내지 0.5몰이 되도록 아미노 화합물을 첨가할 수 있다. 케톤기 1몰에 대하여 제1급 아미노기가 합계로 0.004몰 미만인 것은, 같은 아미노 화합물의 첨가량에서는, 아미노 화합물에 의한 열가소성 폴리이미드의 가교가 충분하지 않기 때문에, 경화시킨 후의 접착층에 있어서 내열성이 발현하기 어려운 경향이 되고, 아미노 화합물의 첨가량이 1.5몰을 초과하면 미반응된 아미노 화합물이 열 가소제로서 작용하여, 접착층의 내열성을 저하시키는 경향이 있다.

[0105] 가교 형성을 위한 축합 반응의 조건은, 열가소성 폴리이미드에 있어서의 케톤기와 아미노 화합물의 제1급 아미노기가 반응하여 이민 결합(C=N 결합)을 형성하는 조건이라면, 특별히 제한되지 않는다. 가열 축합의 온도는, 축합에 의해 생성되는 물을 제외로 방출시키기 위해서, 또는 열가소성 폴리이미드의 합성 후에 계속해서 가열 축합 반응을 행하는 경우에 당해 축합 공정을 간략화하기 위함 등의 이유로, 예를 들어 120 내지 220℃의 범위 내가 바람직하고, 140 내지 200℃의 범위 내가 보다 바람직하다. 반응 시간은, 30분 내지 24시간 정도가 바람직하고, 반응의 종점은, 예를 들어 푸리에 변환 적외 분광 광도계(시판품: 니혼 분코계 FT/IR620)를 사용하여, 적외선 흡수 스펙트럼을 측정함으로써, 1670cm⁻¹ 부근의 폴리이미드 수지에 있어서의 케톤기에서 유래하는 흡수

피크의 감소 또는 소실 및 1635cm^{-1} 부근의 이민기에서 유래되는 흡수 피크의 출현에 의해 확인할 수 있다.

- [0106] 열가소성 폴리이미드의 케톤기와 아미노 화합물의 제1급의 아미노기의 가열 축합은, 예를 들어 (a) 열가소성 폴리이미드의 합성(이미드화)에 계속해서, 아미노 화합물을 첨가하여 가열하는 방법, (b) 디아민 성분으로서 미리 과잉량의 아미노 화합물을 투입해 두고, 열가소성 폴리이미드의 합성(이미드화)에 계속해서, 이미드화 또는 아미드화에 관여하지 않는 나머지의 아미노 화합물과 함께 열가소성 폴리이미드를 가열하는 방법, 또는, (c) 아미노 화합물을 첨가한 열가소성 폴리이미드의 조성물(후술하는 접착성 폴리이미드 수지 조성물)을 소정의 형상으로 가공한 후(예를 들어 임의의 기재에 도포한 후나 필름 형상으로 형성한 후)에 가열하는 방법 등에 의해 행할 수 있다.
- [0107] (접착층의 두께)
- [0108] 접착층의 두께는, 예를 들어 0.1 내지 $100\mu\text{m}$ 의 범위 내에 있는 것이 바람직하고, 0.3 내지 $50\mu\text{m}$ 의 범위 내가 보다 바람직하다. 본 실시 형태의 3층 금속 피복 적층판에 있어서, 접착층의 두께가 상기 하한값에 만족하지 않으면, 충분한 접착성을 담보할 수 없거나 하는 등의 문제가 발생하는 경우가 있다. 한편, 접착층의 두께가 상기 상한값을 초과하면, 치수 안정성이 저하되는 등의 문제가 발생한다. 또한, 절연 수지층과 접착층의 적층체인 절연층 전체의 저유전율화 및 저유전 정접화의 관점에서, 접착층의 두께는, $3\mu\text{m}$ 이상으로 하는 것이 바람직하다.
- [0109] (접착층의 CTE)
- [0110] 접착층을 형성하는 열가소성 폴리이미드는, 고열팽창성이고, CTE가 바람직하게는 35ppm/K 이상, 보다 바람직하게는 35ppm/K 이상 80ppm/K 이하의 범위 내, 더욱 바람직하게는 35ppm/K 이상 70ppm/K 이하의 범위 내이다. 사용하는 원료의 조합, 두께, 건조·경화 조건을 적절히 변경함으로써 원하는 CTE를 갖는 폴리이미드층으로 할 수 있다.
- [0111] (접착층의 유전 정접)
- [0112] 접착층은, 예를 들어 회로 기판에 적용하는 경우에 있어서, 유전 손실의 악화를 억제하기 위해서, 10GHz에 있어서의 유전 정접(Tan δ)은 0.004 이하, 보다 바람직하게는 0.001 이상 0.004 이하의 범위 내, 더욱 바람직하게는 0.002 이상 0.003 이하의 범위 내가 좋다. 접착층의 10GHz에 있어서의 유전 정접이 0.004를 초과하면, FPC 등의 회로 기판에 사용했을 때에, 고주파 신호의 전송 경로 상에서 전기 신호의 손실 등의 문제가 발생하기 쉬워진다. 한편, 접착층의 10GHz에 있어서의 유전 정접의 하한값은 특별히 제한되지 않는다.
- [0113] (접착층의 유전율)
- [0114] 접착층은, 예를 들어 회로 기판의 절연층으로서 적용하는 경우에 있어서, 임피던스 정합성을 확보하기 위해서, 10GHz에 있어서의 유전율이 4.0 이하인 것이 바람직하다. 접착층에 10GHz에 있어서의 유전율이 4.0을 초과하면, FPC 등의 회로 기판에 사용했을 때에, 접착층의 유전 손실 악화에 연결되고, 고주파 신호의 전송 경로 상에서 전기 신호의 손실 등의 문제가 발생하기 쉬워진다.
- [0115] (필러)
- [0116] 접착층은 필요에 따라, 필러를 함유해도 된다. 필러로서는, 예를 들어 이산화규소, 산화알루미늄, 산화마그네슘, 산화베릴륨, 질화붕소, 질화알루미늄, 질화규소, 불화알루미늄, 불화칼슘, 유기 포스핀산의 금속염 등을 들 수 있다. 이것들은 1종 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0117] <금속층>
- [0118] 본 실시 형태의 금속 피복 적층판에 있어서의 금속층의 재질로서는, 특별히 제한은 없지만, 예를 들어 구리, 스테인리스, 철, 니켈, 베릴륨, 알루미늄, 아연, 인듐, 은, 금, 주석, 지르코늄, 탄탈륨, 티타늄, 납, 마그네슘, 망간 및 이들의 합금 등을 들 수 있다. 이 중에서도, 특히 구리 또는 구리 합금이 바람직하다. 또한, 후술하는 본 실시 형태의 회로 기판에 있어서의 배선층의 재질도 금속층과 동일하다.
- [0119] 금속층의 두께는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 금속층으로서 구리박을 사용하는 경우, 바람직하게는 $35\mu\text{m}$ 이하이고, 보다 바람직하게는 5 내지 $25\mu\text{m}$ 의 범위 내가 좋다. 생산 안정성 및 핸들링성의 관점에서, 구리박의 두께 하한값은 $5\mu\text{m}$ 로 하는 것이 바람직하다. 또한, 구리박을 사용하는 경우에는, 압연 구리박이어도 전해 구리박이어도 된다. 또한, 구리박으로서, 시판되고 있는 구리박을 사용할 수 있다.

- [0120] (방청 처리)
- [0121] 본 실시 형태에 있어서의 금속층으로서, 구리박을 사용하는 경우, 해당 구리박은 모재 구리박과, 상기 모재 구리박에 있어서의 접착층(또는 절연 수지층) 형성면층의 표면 상에 형성된 방청 처리층을 구비하고 있는 것이 바람직하다. 방청 처리에 의해, 금속 피복 적층판의 배선 가공 시에 있어서의 구리박과 접착층의 접착 강도의 저하 억제, 에칭에 의한 약액에 대한 내성 저하의 억제를 도모할 수 있다. 모재 구리박은, 전해 구리박 및 압연 구리박 중 어느 것이어도 된다. 이러한 모재 구리박의 두께는, 일반적인 동장 적층판에 사용되는 구리박의 두께 범위라면 특별히 제한은 없지만, 동장 적층판의 가요성 관점에서, 70 μ m 이하인 것이 바람직하다. 두께가 70 μ m를 초과하면 얻어지는 동장 적층판의 용도가 한정되기 때문에 바람직하지 않다. 또한, 동장 적층판을 플렉시블 동장 적층판으로서 사용하는 경우에 있어서는, 상기 모재 구리박의 두께가 5 내지 35 μ m의 범위인 것이 바람직하다. 상기 모재 구리박의 두께가 5 μ m 미만에서는, 제조 시에 있어서 주름 등이 들어가기 쉽고, 얇은 구리박의 제조에 비용이 드는 경향이 있고, 한편, 두께가 35 μ m를 초과하면, 얻어지는 동장 적층판을 사용한 경우에 있어서, 퍼스널 컴퓨터, 휴대 전화나 휴대 정보 단말기(PDA)의 표시부인 액정 디스플레이를 구동하는 IC 실장 기판 등의 박형화나 소형화가 불충분해지는 경향이 있다.
- [0122] 상기 모재 구리박, 구리박과 접착층 사이의 접착 강도(필 강도)나 내약품성을 향상시킨다는 관점으로부터, 표면에 조화(粗化) 처리를 실시한 것을 사용하는 것이 바람직하다. 그리고, 상기 모재 구리박의 10점 평균 조도(Rz)는, 상기 관점 및 얻어지는 동장 적층판의 굴곡성 및 도체 손실 저감의 관점에서, 예를 들어 1.5 μ m 이하인 것이 바람직하고, 0.1 내지 1.0 μ m의 범위인 것이 보다 바람직하다.
- [0123] 본 발명에 따른 방청 처리층은, 상기 모재 구리박에 있어서의 상기 접착층의 형성면층의 표면 상에 형성되는 방청성을 갖는 층이다. 본 발명에 있어서는, 이러한 방청 처리층을 상기 모재 구리박에 형성시킴으로써 상기 모재 구리박에 충분한 방청성을 부여함과 함께, 접착층과 구리박 사이의 접착 강도를 향상시키는 것이 가능하게 된다. 이러한 방청 처리층의 두께는, 예를 들어 10 내지 50nm의 범위인 것이 바람직하다. 두께가 상기 하한 미만에서는, 모재 구리박 표면이 균일하게 덮이지 않고 충분한 방청 효과가 얻어지기 어려워지는 경향이 있고, 한편, 상기 상한을 초과하면, 방청 처리층의 구리 에칭액에 대한 용해성(에칭성)이 불충분해지는 경향이 있다.
- [0124] 상기 방청 처리층은, 아연을 함유하는 도금 처리층과 크로메이트 처리층을 구비하는 것이 바람직하다. 이러한 처리층은, 아연 화합물을 함유하는 도금액을 사용하여, 상기 모재 구리박의 표면에 도금 처리를 실시함으로써 아연 도금 처리층을 형성하고, 또한 크로메이트 처리층을 구비함으로써, 방청 효과 및 접착층과의 접착성을 더욱 향상시킬 수 있다. 상기 크로메이트 처리층은, 상기 방청 처리층의 표면 상에 크롬산화물 등을 함유하는 크로메이트 처리제를 사용하여, 침지 또는 전해 크로메이트 처리를 실시함으로써 형성할 수 있다.
- [0125] 또한, 상기 방청 처리층 중에 있어서의 아연 함유량이 0.01mg/dm² 이상인 것이 바람직하다. 아연 함유량이 상기 하한 미만에서는, 방청 처리층의 구리 에칭액에 대한 용해성(에칭성)이 불충분해지는 동시에, 방청 처리층의 동장 적층판의 제조 시에 있어서의 열 열화에 의해 접착층과 구리박 사이의 접착 강도가 불충분해지는 경향이 있다. 또한, 방청 처리층의 에칭성, 및 접착층과 구리박 사이의 접착 강도를 더욱 향상시킨다는 관점으로부터, 아연 함유량은 0.01 내지 1.5mg/dm²의 범위인 것이 보다 바람직하다.
- [0126] 또한, 상기 방청 처리층 중에 아연 이외의 금속을 함유해도 된다. 아연 이외의 금속으로서, 예를 들어 니켈, 코발트, 몰리브덴 등을 들 수 있다. 예를 들어 상기 방청 처리층 중에 있어서의 니켈 함유량이 0.1mg/dm² 이상인 것이 바람직하다. 니켈 함유량이 상기 하한 미만에서는, 구리박 표면의 방청 효과가 충분하지 않고, 가열 후나 고온이나 고습도의 환경 하에서 구리박 표면의 변색이 일어나기 쉬워지는 경향이 있다. 또한, 방청 처리층이나 접착층에 모재 구리박으로부터의 구리가 확산하는 것을 충분히 방지한다는 관점에서, 니켈 함유량은 0.1 내지 3mg/dm²의 범위인 것이 보다 바람직하다.
- [0127] 니켈은, 구리에 대하여 전체를 고용체이고, 합금 상태를 만들어 낼 수 있고, 또는 니켈은, 구리에 대하여 확산하기 쉽고, 합금 상태를 만들기 쉽다. 이러한 상태는, 구리 단체와 비교하여 전기 저항이 크고, 바꾸어 말하면 도전율이 작아진다. 이러한 점에서, 상기 방청 처리층중에 니켈이 많이 포함되면, 니켈과 합금화한 구리의 저항 증대가 발생한다. 그 결과, 표피 효과에 의한 신호 배선의 저항 증대에 의한 신호 전송 시의 손실이 커진다. 이러한 관점에서, 본 실시 형태의 동장 적층판에 있어서, 예를 들어 10GHz라고 하는 고주파 전송을 행하는 회로 기판 등에 공정에 사용하는 경우, 니켈량을 0.01mg/dm² 이하로 억제하는 것이 바람직하다.

- [0128] 상기 방청 처리층 중의 니켈량을 $0.01\text{mg}/\text{dm}^2$ 이하로 억제하는 경우, 상기 방청 처리층 중에 적어도 코발트 및 몰리브덴을 함유하는 것이 바람직하다. 이러한 방청 처리층은, 니켈이 $0.01\text{mg}/\text{dm}^2$ 이하이고, 코발트가 0.01 내지 $0.5\text{mg}/\text{dm}^2$ 의 범위 내, 몰리브덴이 0.01 내지 $0.5\text{mg}/\text{dm}^2$ 의 범위 내이고, 또한 코발트 원소 및 몰리브덴 원소의 총량(Co+Mo)이 0.1 내지 $0.7\text{mg}/\text{dm}^2$ 의 범위 내가 되도록 제어되어 있는 것이 바람직하다. 이러한 범위 내로 함으로써, 동장 적층판의 배선 가공 시에 있어서의 배선 간의 수지 부분의 예칭 잔사를 억제하고, 예칭에 의한 약액에 대한 내성 저하의 억제 및 구리박과 수지 간의 접착 강도 및 그 장기 신뢰성의 저하를 억제할 수 있다.
- [0129] 또한, 본 실시 형태의 동장 적층판에 사용하는 구리박은, 상기 방청 처리 외에, 접착력의 향상을 목적으로서, 구리박의 표면에, 예를 들어 사이딩, 알루미늄 알코올레이트, 알루미늄 킬레이트, 실란 커플링제 등에 의한 표면 처리를 실시해도 된다.
- [0130] <금속 피복 적층판의 제조 방법>
- [0131] 금속 피복 적층판은, 예를 들어 접착층과 절연 수지층이 적층된 수지 필름을 준비하고, 그 접착층측에, 금속을 스퍼터링하여 시드층을 형성한 후, 예를 들어 도금에 의해 금속층을 형성함으로써 제조해도 된다.
- [0132] 또한, 금속 피복 적층판은, 접착층과 절연 수지층이 적층된 수지 필름을 준비하고, 그 접착층측에, 구리박 등의 금속박을 열 압착 등의 방법으로 라미네이트함으로써 제조해도 된다.
- [0133] 또한, 금속 피복 적층판은, 구리박 등의 금속박 상에, 접착층을 형성하기 위한 도포액을 캐스트하고, 건조하여 도포막으로 하고, 해당 도포막 상에, 절연 수지층을 형성하기 위한 도포액을 캐스트하고, 건조하여 도포막으로 한 후, 일괄하여 열처리함으로써 제조해도 된다. 이 경우, 접착층을 형성하기 위한 도포액으로서, 접착성 폴리이미드 수지 조성물(후술)이나, 접착층을 형성하는 열가소성 폴리이미드의 전구체인 폴리이미드산 용액을 사용할 수 있다. 또한, 접착층을 형성하는 열가소성 폴리이미드에 대해서는, 상기 방법에서 가교 형성을 시켜도 된다.
- [0134] [회로 기판]
- [0135] 본 실시 형태의 금속 피복 적층판은, 주로 FPC, 리지드·플렉스 회로 기판 등의 회로 기판 재료로 하여 유용하다. 즉, 본 실시 형태의 금속 피복 적층판의 금속층을 통상의 방법에 의해 패턴 상에 가공하여 배선층을 형성함으로써, 본 발명의 일 실시 형태인 FPC를 제조할 수 있다.
- [0136] [접착 시트]
- [0137] 본 실시 형태의 접착 시트는, 절연 수지층과, 상기 절연 수지층의 적어도 편측의 면에 적층된 접착층과, 상기 접착층을 개재하여 상기 절연 수지층에 적층된 금속층을 갖는 금속 피복 적층판에 있어서 상기 접착층을 형성하기 위한 접착 시트이다. 이 접착 시트는, 상술한 접착층을 형성하는 열가소성 폴리이미드를 시트 형상으로 형성하여 이루어지는 것이다. 즉, 접착 시트를 형성하는 열가소성 폴리이미드는, 상기 접착층과 동일하게, 소정량의 테트라카르복실산 잔기 및 디아민 잔기를 포함하는 것이다.
- [0138] 접착 시트는 구리박, 유리판, 폴리이미드계 필름, 폴리이미드계 필름, 폴리에스테르계 필름 등의 임의의 기재에 적층된 상태여도 된다. 접착 시트의 두께, 열팽창 계수, 유전 정접, 유전율 등은, 상기 접착층에 준한다. 또한, 접착 시트는, 필러 등의 임의 성분을 함유할 수 있다.
- [0139] 본 실시 형태의 접착 시트의 제조 방법 형태로서, 예를 들어 [1] 지지 기재에, 폴리이미드산의 용액을 도포·건조하고, 열처리하여 이미드화한 후, 지지 기재로부터 박리하여 접착 시트를 제조하는 방법, [2] 지지 기재에, 폴리이미드산의 용액을 도포·건조한 후, 폴리이미드산의 겔 필름을 지지 기재로부터 박리하고, 열처리하여 이미드화하여 접착 시트를 제조하는 방법, [3] 지지 기재에, 접착성 폴리이미드 수지 조성물(후술)의 용액을 도포·건조한 후, 지지 기재로부터 박리하여 접착 시트를 제조하는 방법을 들 수 있다. 또한, 접착 시트를 구성하는 열가소성 폴리이미드에 대해서, 상기 방법으로 가교 형성을 시켜도 된다.
- [0140] 폴리이미드 용액(또는 폴리이미드산 용액)을 지지 기재 상에 도포하는 방법으로서 특별히 제한되지 않고, 예를 들어 콤팩트, 다이, 나이프, 립 등의 코터로 도포하는 것이 가능하다. 제조되는 접착 시트는, 폴리이미드산 용액 중에서 이미드화를 완결시킨 폴리이미드 용액을 지지 기재 상에 도포·건조시킴으로써 형성하는 것이 바람직하다. 본 실시 형태의 폴리이미드는 용제 가용성이므로, 폴리이미드산을 용액의 상태에서 이미드화하고, 폴리이미드의 도포액으로서 그대로 사용할 수 있으므로 유리하다.

- [0141] 이상과 같이 하여 얻어지는 접착 시트는, 이것을 사용하여 회로 기판의 접착층을 형성한 경우에, 우수한 유연성과 유전 특성(저유전율 및 저유전 정접)을 갖는 것이 되고, 예를 들어 FPC, 리지드·플렉스 회로 기판 등의 접착층으로서 바람직한 특성을 갖는 것이 된다.
- [0142] [접착성 폴리이미드 수지 조성물]
- [0143] 본 실시 형태의 접착성 폴리이미드 수지 조성물은, 절연 수지층과, 상기 절연 수지층의 적어도 편측의 면에 적층된 접착층과, 상기 접착층을 개재하여 상기 절연 수지층에 적층된 금속층을 갖는 금속 피복 적층판에 있어서 상기 접착층을 형성하기 위한 것이다. 접착성 폴리이미드 수지 조성물은, 테트라카르복실산 잔기 및 디아민 잔기를 함유하는 폴리이미드를 포함하는 것이고, 상기 디아민 잔기의 100몰부에 대하여, 다이머산의 2개의 말단 카르복실산기가 1급의 아미노메틸기 또는 아미노기로 치환되어 이루어지는 다이머산형 디아민으로부터 유도되는 디아민 잔기를 50몰부 이상, 바람직하게는 80몰부 이상 함유하고, 상기 테트라카르복실산 잔기의 100몰부에 대하여, 상기 일반식 (1) 및/또는 (2)로 표시되는 테트라카르복실산 무수물로부터 유도되는 테트라카르복실산 잔기를 90몰부 이상 함유한다.
- [0144] 또한, 접착성 폴리이미드 수지 조성물은, 상기 일반식 (B1) 내지 (B7)로 표시되는 디아민 화합물로부터 선택되는 적어도 1종의 디아민 화합물로부터 유도되는 디아민 잔기를 1몰부 이상 50몰부 이하의 범위 내에서 함유하는 것이 바람직하다.
- [0145] 본 실시 형태의 접착성 폴리이미드 수지 조성물은, 용제 가용성이고, 임의 성분으로서, 유기 용매를 함유할 수 있다. 바람직한 유기 용매로서는, 예를 들어 N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드(DMAC), N-메틸-2-피롤리돈, 2-부타논, 디메틸술폰, 황산디메틸, 시클로헥사논, 디옥산, 테트라히드로푸란, 디글라임, 트리글라임 등을 들 수 있다. 이들 용매는, 2종 이상 병용하여 사용할 수도 있고, 또한 크실렌, 톨루엔과 같은 방향족 탄화수소의 병용도 가능하다.
- [0146] 본 실시 형태의 접착성 폴리이미드 수지 조성물은, 또한 별도의 임의 성분으로서, 상술한 가교 형성에 사용하는 적어도 2개의 제1급의 아미노기를 관능기로서 갖는 아미노 화합물, 무기 필러, 가스제, 에폭시 수지 등의 다른 수지 성분, 경화촉진제, 커플링제, 충전제, 안료, 용제, 난연제 등을 적절히 배합할 수 있다.
- [0147] 이상과 같이 하여 얻어지는 접착성 폴리이미드 수지 조성물은, 이것을 사용하여 접착층 또는 접착 시트를 형성한 경우에, 우수한 유연성과 유전 특성(저유전율 및 저유전 정접)을 갖는 것이 되고, 예를 들어 FPC, 리지드·플렉스 회로 기판 등의 접착층 형성 재료로 하여 바람직하게 적용할 수 있다.
- [0148] [실시예]
- [0149] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 구체적으로 설명하는데, 본 발명은 이들의 실시예에 의해 전혀 한정되는 것은 아니다. 또한, 이하의 실시예에 있어서, 특별히 언급하지 않는 한 각종 측정, 평가는 하기에 의한 것이다.
- [0150] [열팽창 계수(CTE)의 측정]
- [0151] 3mm×20mm의 사이즈의 폴리이미드 필름을, 서모 메카니컬 애널라이저(Bruker사제, 상품명; 4000SA)를 사용하여, 5.0g의 하중을 가하면서 일정한 승온 속도로 30℃로부터 300℃까지 승온시키고, 추가로 그 온도에서 10분 유지한 후, 5℃/분의 속도로 냉각하여, 250℃에서 100℃까지의 평균 열팽창 계수(열팽창 계수)를 구하였다.
- [0152] [구리박의 표면 조도의 측정]
- [0153] 구리박의 표면 조도는, AFM(브루커·에이 엑스 에스사제, 상품명: Dimension Icon형 SPM), 프로브(브루커·에이 엑스 에스사제, 상품명: TESPA(NCHV), 선단 곡률 반경 10nm, 용수철 상수 42N/m)를 사용하여, 탭핑 모드에서, 구리박 표면의 80 μ m×80 μ m의 범위에 대하여 측정하고, 10점 평균 조도(Rzjis)를 구하였다.
- [0154] [금속 석출 처리한 구리박의 표면 금속 원소 측정]
- [0155] 구리박의 분석면 이면을 마스킹한 뒤에, 1N-질산으로 분석면을 용해하고, 100mL에 정용(定容)한 후에 퍼킨엘머 사제 유도 결합 플라즈마 발광 분광 분석 장치(ICP-AES) Opt ima4300을 사용하여 측정하였다.
- [0156] [휨의 평가 방법]
- [0157] 휨의 평가는, 이하가 방법으로 행하였다. 10cm×10cm의 필름을 두고, 필름의 4모서리의 휘어 올라가고 있는 높이의 평균을 측정하고, 10mm 이하를 「양호」, 10mm를 초과하는 경우를 「불가」로 하였다.

- [0158] [유전율(Dk) 및 유전 정접(Df)의 측정]
- [0159] 유전율 및 유전 정접은, 공동 공진기 섭동법 유전율 평가 장치(Agilent사제, 상품명; 벡터 네트워크 에널라이저 E8363C) 및 스플릿 포트 유전체 공진기(SPDR 공진기)를 사용하여, 주파수 10GHz에 있어서의 수지 시트(또는 절연 수지층에 수지 시트가 적층한 절연층)의 유전율 및 유전 정접을 측정하였다. 또한, 측정에 사용한 수지 시트(또는 절연 수지층에 수지 시트가 적층한 절연층)는, 온도; 24 내지 26℃, 습도; 45 내지 55%의 조건 하에서, 24시간 방치한 것이다.
- [0160] [레이저 가공성의 평가 방법]
- [0161] 레이저 가공성의 평가는, 이하의 방법으로 행하였다. UV-YAG, 제3 고조파 355nm의 레이저광을 주파수 60kHz, 1.0W의 강도로 조사하여 바닥이 있는 비아 가공하고, 접착제층에 리세스나 언더컷이 발생하지 않는 것을 「가능」, 접착제층에 리세스나 언더컷이 발생한 것을 「불가」라고 평가하였다.
- [0162] [필 강도의 측정]
- [0163] 필 강도는, 이하의 방법으로 행하였다. 인장 시험기(도요 세끼 세이사쿠쇼제, 스트로그래프 VE)를 사용하여, 시험편 폭 5mm의 절연 수지층을 접착제층의 90° 방향으로, 속도 50mm/min으로 인장했을 때의 박리 강도를 측정하였다. 또한, 필 강도가 0.9kN/m 이상을 「양호」, 필 강도가 0.4kN/m 이상 0.9kN/m 미만을 「가능」, 필 강도가 0.4kN/m 미만을 「불가」라고 평가하였다.
- [0164] 본 실시예에서 사용한 약호는 이하의 화합물을 나타낸다.
- [0165] BTDA: 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복실산 이무수물
- [0166] BPDA: 3,3',4,4'-디페닐테트라카르복실산 이무수물
- [0167] 6FDA: 4,4'-(hexafluoroisoprophyllene)디프탈산 무수물
- [0168] BPADA: 2,2-비스[4-(3,4-디카르복시페녹시)페닐] 프로판 이무수물
- [0169] PMDA: 피로멜리트산 이무수물
- [0170] APB: 1,3-비스(3-아미노페녹시)벤젠
- [0171] BAPP: 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판
- [0172] DDA: 탄소수 36의 지방족 디아민(크로다 재팬 가부시키가이샤제, 상품명; PRIAMINE1074, 아민가; 210mgKOH/g, 환상 구조 및 쇄상 구조의 이량체 디아민의 혼합물, 이량체 성분의 함유량; 95중량% 이상)
- [0173] m-TB: 2,2'-디메틸-4,4'-디아미노비페닐
- [0174] ODPa: 4,4'-옥시디프탈산 무수물(별명; 5,5'-옥시비스-1,3-이소벤조푸란디온)
- [0175] N-12: 도데칸이산디히드라지드
- [0176] NMP: N-메틸-2-피롤리돈
- [0177] DMAc: N,N-디메틸아세트아미드
- [0178] (합성예 1)
- [0179] <접착층용의 수지 용액의 제조>
- [0180] 1000ml의 세퍼러블 플라스크에, 56.18g의 BTDA(0.174몰), 93.82g의 DDA(0.176몰), 210g의 NMP 및 140g의 크실렌을 장입하고, 40℃에서 1시간 잘 혼합하여, 폴리아미드산 용액을 제조하였다. 이 폴리아미드산 용액을 190℃로 승온하고, 4시간 가열, 교반하여, 140g의 크실렌을 첨가하고 이미드화를 완결한 폴리이미드 용액 1(고형분; 30중량%, 점도; 5,100cps, 중량 평균 분자량; 66,100)을 제조하였다.
- [0181] (합성예 2 내지 10)
- [0182] <접착층용의 수지 용액의 제조>
- [0183] 표 1에 나타내는 원료 조성으로 한 것 외에는, 합성예 1과 동일하게 하여 폴리이미드 용액 2 내지 10을 제조하였다.

표 1

합성예	폴리이미드			디아민 성분	산 무수물 성분	용매
	용액	점도 [c p s]	중량 평균 분자량	디아민 (몰)	테트라카르복실산 (몰)	NMP/크실렌 [g] (고형분; 질량%)
1	1	5,100	66,100	DDA (0.176)	BTDA (0.174)	210/140 (30)
2	2	6,500	76,200	DDA (0.180)	BPDA (0.179)	210/140 (30)
3	3	4,800	59,600	DDA (0.153)	6FDA (0.152)	210/140 (30)
4	4	7,300	84,500	DDA (0.142)	BPADA (0.141)	210/140 (30)
5	5	6,100	63,900	DDA (0.163) APB (0.018)	BTDA (0.179)	210/140 (30)
6	6	7,200	79,000	DDA (0.149) APB (0.037)	BTDA (0.185)	210/140 (30)
7	7	8,000	82,200	DDA (0.134) APB (0.058)	BTDA (0.190)	210/140 (30)
8	8	8,600	85,400	DDA (0.119) APB (0.079)	BTDA (0.196)	210/140 (30)
9	9	8,300	59,600	DDA (0.160) BAPP (0.018)	BTDA (0.178)	210/140 (30)
10	10	12,400	63,500	DDA (0.120) BAPP (0.030)	BTDA (0.150)	225/150 (25)

[0184]

[0185] (합성예 11)

[0186] <접착층용의 수지 용액의 제조>

[0187] 합성예 1에서 제조한 폴리이미드 용액 1의 100g(고형분으로서 30g)에 1.1g의 N-12(0.004몰)을 배합하고, 0.1g의 NMP 및 10g의 크실렌을 첨가하여 희석하고, 추가로 1시간 교반함으로써 폴리이미드 용액 11을 제조하였다.

[0188] (합성예 12 내지 17)

[0189] <접착층용의 수지 용액의 제조>

[0190] 표 2에 나타내는 폴리이미드 용액 5 내지 10을 사용한 것 이외에는, 합성예 11과 동일하게 하여 폴리이미드 용액 12 내지 17을 제조하였다.

표 2

	합성예						
	11	12	13	14	15	16	17
사용한 폴리이미드 용액	1	5	6	7	8	9	10
N-12의 배합량 [몰]	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004

[0191]

[0192] (합성예 18)

[0193] <절연 수지층용의 폴리이미드 필름의 제조>

[0194] 질소 기류 하에서, 300ml의 세퍼러블 플라스크에, 2.196g의 DDA(0.0041몰), 16.367g의 m-TB(0.0771몰) 및 212.5g의 DMAc를 투입하고, 실온에서 교반하여 용해시켰다. 이어서, 4.776g의 BPDA(0.0162몰) 및 14.161g의 PMDA(0.0649몰)를 첨가한 후, 실온에서 3시간 교반을 계속하여 중합 반응을 행하고, 폴리이미드산 용액 P(점도: 26,000cps)를 제조하였다.

[0195] 구리박(표면 조도 Rz; 2.1 μ m)에 폴리이미드산 용액 P를 경화 후의 두께가 약 25 μ m가 되도록 균일하게 도포한 후, 120 $^{\circ}$ C에서 가열 건조하고 용매를 제거하였다. 또한, 120 $^{\circ}$ C에서 360 $^{\circ}$ C까지 단계적인 열처리를 행하고, 이미드화를 완결하여, 금속 피복 적층체 P를 제조하였다. 금속 피복 적층체 P에 대해서, 염화제2철 수용액을 사용하여 구리박을 에칭 제거하고, 폴리이미드 필름 P(CTE; 20ppm/K, Dk; 2.95, Df; 0.0041)를 제조하였다.

[0196] (제작예 1)

[0197] <접착층용의 수지 시트의 제조>

[0198] 폴리이미드 용액 1을 이형 처리된 PET 필름의 편면에 도포하고, 80 $^{\circ}$ C에서 15분간 건조를 행한 후, 박리함으로써, 수지 시트 1a(두께; 25 μ m)를 제조하였다. 수지 시트 1a의 유전율(Dk) 및 유전 정접(Df)을 표 3에 나타내었다.

[0199] (제작예 2 내지 7)

[0200] <접착층용의 수지 시트의 제조>

[0201] 폴리이미드 용액 1을 사용하고, 제작예 1과 동일하게 하여, 수지 시트의 두께를 변경한 수지 시트 1b 내지 1g를 제조하였다. 수지 시트 1b 내지 1g의 유전율(Dk) 및 유전 정접(Df)을 표 3에 나타내었다.

표 3

제작예	수지 시트			
	종류	두께 [μ m]	Dk	Df
1	1 a	25	2.4	0.0020
2	1 b	0.3	—	—
3	1 c	1	—	—
4	1 d	3	—	—
5	1 e	5	—	—
6	1 f	12.5	2.4	0.0020
7	1 g	50	2.4	0.0020

[0202]

[0203] (제작예 8 내지 16)

[0204] <접착층용의 수지 시트의 제조>

[0205] 표 4에 나타내는 폴리이미드 용액을 사용한 것 이외에는, 제작예 1과 동일하게 하여, 두께가 25 μ m의 수지 시트 2a 내지 10a를 제조하였다. 수지 시트 2a 내지 10a의 유전율(Dk) 및 유전 정접(Df)을 표 4에 나타내었다.

표 4

제작예	사용한 폴리이미드 용액	수지 시트		
		종류	Dk	Df
8	2	2 a	2.48	0.0021
9	3	3 a	2.39	0.0021
10	4	4 a	2.42	0.0023
11	5	5 a	2.69	0.0023
12	6	6 a	2.50	0.0022
13	7	7 a	2.63	0.0025
14	8	8 a	2.70	0.0028
15	9	9 a	2.61	0.0025
16	10	10 a	2.61	0.0023

[0206]

[0207] (제작예 17)

[0208] <방청 처리를 갖는 구리박의 제조>

[0209] 전해 구리박(두께; 12 μ m, 수지층측의 MD 방향(Machine Direction; 긴 구리박의 흐름 방향)의 표면 조도 Rz; 0.3 μ m)을 준비하였다. 이 구리박의 표면에 조화 처리를 행한 후, 코발트 및 몰리브덴의 소정량 포함된 도금 처리(금속 석출 처리)하고, 또한 아연 도금 및 크로메이트 처리를 순차 행하여, 구리박 1(Ni; 0.01mg/dm² 이하, Co; 0.23mg/dm², Mo; 0.36mg/dm², Zn; 0.11mg/dm², Cr; 0.14mg/dm²)을 제조하였다.

[0210] [실시에 1]

[0211] 구리박 1(표면 조도 Rz; 0.3 μ m) 상에, 수지 시트 1a(두께; 25 μ m, Dk; 2.4, Df; 0.0020)를 두고, 또한 그 위에 폴리이미드 필름 1(도레 듀폰사제, 상품명; 캡톤 EN-S, 두께; 25 μ m, CTE; 16ppm/K, Dk; 3.79, Df; 0.0126)을 겹친 상태에서, 온도 170 $^{\circ}$ C, 압력 0.85MPa, 시간 1분의 조건에서 진공 라미네이트하고, 그 후 오븐에서 온도 160 $^{\circ}$ C, 시간 1시간의 조건에서 가열하여, 동장 적층판 1을 제조하였다. 동장 적층판 1의 평가 결과를 표 5에 나타내었다.

[0212] [실시에 2]

[0213] 수지 시트 1a 대신에 수지 시트 1g(두께; 50 μ m, Dk; 2.4, Df; 0.0020)를 사용한 것 이외에, 실시예 1과 동일하게 하여, 동장 적층판 2를 제조하였다. 동장 적층판 2의 평가 결과를 표 5에 나타내었다.

[0214] [실시에 3]

[0215] 수지 시트 1a 대신에 수지 시트 1g를 사용한 것, 및 폴리이미드 필름 1 대신에 액정 폴리머 필름 3(쿠라레사제, 상품명; CT-Z, 두께; 50 μ m, CTE; 18ppm/K, Dk; 3.40, Df; 0.0022)을 사용한 것 이외에, 실시예 1과 동일하게 하여, 동장 적층판 3을 제조하였다. 동장 적층판 3의 평가 결과를 표 5에 나타내었다.

[0216] 실시예 1 내지 3의 결과를 통합하여 표 5에 나타내었다.

표 5

실시예	사용한 수지 시트				동장 적층판					
	종류	두께 [μ m]	Dk	Df	종류	절연층		휨	필강도	레이저가공성
						Dk	Df			
1	1 a	25	2.4	0.0020	1	3.10	0.0073	양호	양호	가능
2	1 g	50	2.4	0.0020	2	2.86	0.0055	양호	양호	가능
3	1 g	50	2.4	0.0020	3	3.21	0.0022	양호	가능	가능

[0217]

[0218] [실시에 4]

[0219] 합성예 18에서 제조한 폴리이미드 필름 P의 편면에, 폴리이미드 용액 1을 도포하고, 80 $^{\circ}$ C에서 15분간 건조를 행

하여, 절연 필름 4(접착층의 두께; 3 μ m)를 제조하였다. 구리박 1의 방청 처리면측에 절연 필름 4의 접착층면을 겹친 상태에서, 온도 170 $^{\circ}$ C, 압력 0.85MPa, 시간 1분의 조건에서, 진공 라미네이트하고, 그 후 오븐에서 온도 160 $^{\circ}$ C, 시간 1시간의 조건에서 가열하여, 동장 적층판 4를 제조하였다. 동장 적층판 4의 평가 결과를 표 6에 나타내었다.

[0220] [실시예 5]

[0221] 접착층의 두께를 1 μ m로 한 것 이외에, 실시예 4와 동일하게 하여, 동장 적층판 5를 제조하였다. 동장 적층판 5의 평가 결과를 표 6에 나타내었다.

[0222] [실시예 6]

[0223] 접착층의 두께를 0.3 μ m로 한 것 이외에, 실시예 4와 동일하게 하여, 동장 적층판 6을 제조하였다. 동장 적층판 6의 평가 결과를 표 6에 나타내었다.

[0224] 실시예 4 내지 6의 결과를 통합하여 표 6에 나타내었다.

표 6

실시예	동장 적층판						
	종류	접착층의 두께 [μ m]	절연층		휨	필 강도	레이저 가공성
			D k	D f			
4	4	3	2.89	0.0039	양호	양호	가능
5	5	1	2.93	0.0040	양호	양호	가능
6	6	0.3	2.94	0.0041	양호	가능	가능

[0225]

[0226] [실시예 7]

[0227] 실시예 4에서 제조한 동장 적층판 4의 폴리이미드 필름면에, 폴리이미드 용액 1을 도포하고, 80 $^{\circ}$ C에서 15분간 건조를 행하여, 접착층의 두께를 3 μ m로 한 후, 구리박 1의 방청 처리면을 접착층면에 겹친 상태에서, 온도 170 $^{\circ}$ C, 압력 0.85MPa, 시간 1분의 조건에서, 진공 라미네이트하고, 그 후 오븐에서 온도 160 $^{\circ}$ C, 시간 1시간의 조건에서 가열하여, 동장 적층판 7을 제조하였다. 동장 적층판 7의 평가 결과를 표 7에 나타내었다.

[0228] [실시예 8]

[0229] 접착층의 두께를 1 μ m로 한 것 이외에, 실시예 7과 동일하게 하여, 동장 적층판 8을 제조하였다. 동장 적층판 8의 평가 결과를 표 7에 나타내었다.

[0230] [실시예 9]

[0231] 접착층의 두께를 0.3 μ m로 한 것 이외에, 실시예 7과 동일하게 하여, 동장 적층판 9를 제조하였다. 동장 적층판 9의 평가 결과를 표 7에 나타내었다.

[0232] 실시예 7 내지 9의 결과를 통합하여 표 7에 나타내었다.

표 7

실시예	동장 적층판						
	종류	접착층의 두께 [μ m]	절연층		휨	필 강도	레이저 가공성
			D k	D f			
7	7	3	2.89	0.0039	양호	양호	가능
8	8	1	2.93	0.0040	양호	양호	가능
9	9	0.3	2.94	0.0041	양호	가능	가능

[0233]

[0234] [실시예 10]

[0235] 폴리이미드 필름 1의 편면에, 폴리이미드 용액 1을 도포하고, 80 $^{\circ}$ C에서 15분간 건조를 행하여, 절연 필름 5(접착층의 두께; 12 μ m)를 제조하였다. 구리박 1의 방청 처리면측에 절연 필름 5의 접착층면을 겹친 상태에서, 온

도 170℃, 압력 0.85MPa, 시간 1분의 조건에서, 진공 라미네이트하고, 그 후 오븐에서 온도 160℃, 시간 1시간의 조건에서 가열하여, 동장 적층판 10을 제조하였다. 동장 적층판 10의 평가 결과를 표 8에 나타내었다.

[0236] [실시에 11]

[0237] 구리박 1의 방청 처리면측에, 폴리이미드 용액 1을 도포하고, 80℃에서 15분간 건조를 행하여, 구리박을 구비한 필름 6(접착층의 두께; 5μm)을 제조하였다. 구리박을 구비한 필름 6의 접착층면과 폴리이미드 필름 2(도레 듀 풍사제, 상품명; 캡톤 EN, 두께; 5μm, CTE; 16ppm/K, Dk; 3.70, Df; 0.0076)를 겹친 상태에서, 온도 170℃, 압력 0.85MPa, 시간 1분의 조건에서 진공 라미네이트하고, 그 후 오븐에서 온도 160℃, 시간 1시간의 조건에서 가열하여, 동장 적층판 11을 제조하였다. 동장 적층판 11의 평가 결과를 표 8에 나타내었다.

[0238] [실시에 12]

[0239] 실시예 4에서 제조한 동장 적층판 4의 폴리이미드 필름면에, 폴리이미드 용액 13을 도포하고, 80℃에서 15분간 건조를 행하여, 접착층의 두께를 25μm로 한 후, 구리박 1의 방청 처리면을 접착층면에 겹친 상태에서, 온도 170℃, 압력 0.85MPa, 시간 1분의 조건에서, 진공 라미네이트하고, 그 후 오븐에서 온도 160℃, 시간 1시간의 조건에서 가열하여, 동장 적층판 12를 제조하였다. 동장 적층판 12의 평가 결과를 표 8에 나타내었다.

[0240] [실시에 13]

[0241] 실시예 4에서 제조한 동장 적층판 4의 폴리이미드 필름면에, 폴리이미드 용액 16을 도포하고, 80℃에서 15분간 건조를 행하여, 접착층의 두께를 25μm로 한 후, 구리박 1의 방청 처리면을 접착층면에 겹친 상태에서, 온도 170℃, 압력 0.85MPa, 시간 1분의 조건에서, 진공 라미네이트하고, 그 후 오븐에서 온도 160℃, 시간 1시간의 조건에서 가열하여, 동장 적층판 13을 제조하였다. 동장 적층판 13의 평가 결과를 표 8에 나타내었다.

표 8

실시예	동장 적층판						
	종류	접착층의 두께[μm]	절연층		휨	필 강도	레이저 가공성
			Dk	Df			
10	10	12	3.10	0.0073	양호	양호	가능
11	11	5	3.05	0.0048	양호	양호	가능
12	12	25	2.73	0.0032	양호	가능	가능
13	13	25	2.95	0.0041	양호	가능	가능

[0242]

[0243] (합성예 19 내지 21)

[0244] <접착층용의 수지 용액의 제조>

[0245] 표 9에 나타내는 원료 조성으로 한 것 이외에는, 합성예 1과 동일하게 하여 폴리이미드 용액 19 내지 21을 제조하였다.

표 9

합성예	폴리이미드			디아민 성분 디아민 (몰)	산 무수물 성분 테트라카르복실산 (몰)	용매 NMP/크실렌 [g] (고형분; 질량%)
	용액	점도 [cps]	중량 평균 분자량			
19	19	7,200	50,200	BAPP (0.209)	ODPA (0.207)	210/140 (30)
20	20	5,600	71,800	DDA (0.060) BAPP (0.139)	ODPA (0.197)	210/140 (30)
21	21	8,400	83,200	DDA (0.061) BAPP (0.142)	ODPA (0.161) PMDA (0.040)	210/140 (30)

[0246]

[0247] (제작예 18 내지 20)

[0248] <접착층용의 수지 시트의 제조>

[0249] 표 10에 나타내는 폴리이미드 용액을 사용한 것 이외에는, 제작예 1과 동일하게 하여, 두께가 25 μ m의 수지 시트 18a 내지 20a를 제조하였다. 수지 시트 18a 내지 20a의 유전율(Dk) 및 유전 정접(Df)을 표 10에 나타내었다.

표 10

제작예	사용한 폴리이미드 용액	수지 시트		
		종류	D k	D f
18	19	18a	3.11	0.0050
19	20	19a	2.90	0.0039
20	21	20a	2.90	0.0041

[0250]

[0251] (비교예 1)

[0252] 폴리이미드 필름 1의 편면에, 폴리이미드 용액 19를 도포하고, 80 $^{\circ}$ C에서 15분간 건조를 행하여, 절연 필름 7(접착층의 두께; 12 μ m)을 제조하였다. 구리박 1의 방청 처리면측에 절연 필름 7의 접착층면을 접친 상태에서, 온도 170 $^{\circ}$ C, 압력 0.85MPa, 시간 1분의 조건에서, 진공 라미네이트하고, 그 후 오븐에서 온도 160 $^{\circ}$ C, 시간 1시간의 조건에서 가열하여, 동장 적층판 18을 제조하였다. 동장 적층판 18의 평가 결과를 표 11에 나타내었다.

[0253] (비교예 2)

[0254] 폴리이미드 용액 20을 사용한 것 이외에, 비교예 1과 동일하게 하여, 동장 적층판 19를 제조하였다. 동장 적층판 19의 평가 결과를 표 11에 나타내었다.

[0255] (비교예 3)

[0256] 폴리이미드 용액 21을 사용한 것 이외에, 비교예 1과 동일하게 하여, 동장 적층판 20을 제조하였다. 동장 적층판 20의 평가 결과를 표 11에 나타내었다.

표 11

비교예	동장 적층판							
	종류	폴리이미드 용액	접착층의 두께 [μ m]	절연층		휨	필 강도	레이저 가공성
				D k	D f			
1	18	19	25	3.31	0.0059	불가	가능	가능
2	19	20	25	3.17	0.0051	양호	양호	불가
3	20	21	25	3.17	0.0053	불가	불가	가능

[0257]

[0258] 이상, 본 발명의 실시 형태를 예시의 목적으로 상세하게 설명했지만, 본 발명은 상기 실시 형태에 제약되는 일은 없고, 다양한 변형이 가능하다.