



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년04월09일

(11) 등록번호 10-1382769

(24) 등록일자 2014년04월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08G 73/10 (2006.01) C08L 79/08 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01) B32B 27/28 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-0126237

(22) 출원일자 2010년12월10일

심사청구일자 2011년09월08일

(65) 공개번호 10-2012-0089818

(43) 공개일자 2012년08월14일

(56) 선행기술조사문헌

US06288209 B1*

JP2000219741 A*

JP2009286868 A*

KR1020080002827 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

에스케이씨코오롱피아이 주식회사

충청북도 진천군 이월면 고등1길 27

(72) 발명자

명병영

경기 수원시 영통구 영통로 111, 309동 702호 (망포동, LG수원자이아파트)

김성원

경기도 수원시 장안구 경수대로976번길 22, 한일타운 104동 203호 (조원동)

(74) 대리인

박우근, 경진영

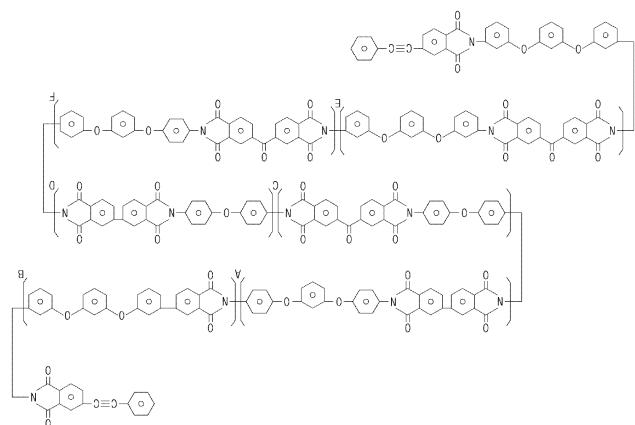
전체 청구항 수 : 총 3 항

심사관 : 정태광

(54) 발명의 명칭 열가소성 폴리이미드 및 이의 제조방법

(57) 요 약

본 발명은 가요성 동적층판(flexible copper clad laminate, FCCL) 제조시 열융착 접착제로서 유용한 열가소성 폴리이미드 및 그 제조방법에 관한 것으로, 열가소성 폴리이미드 제조시 가교제로서 4-페닐에틸프탈릭 무수물을 사용하여, 열융착시 열에 의해 열가소성 폴리이미드가 용융되면서 가교구조를 형성하고 고화됨으로써, 열가소성 폴리이미드의 과도한 용융흐름(melt flow)를 방지하게 되어, 우수한 내열성과 접착특성을 나타내는 열가소성 폴리이미드 및 그 제조방법에 관한 것이다.

대 표 도

특허청구의 범위

청구항 1

산 이무수물; 디아민; 및 가교제로 제조된 폴리아미드산으로부터 유도된 열가소성 폴리이미드로서, 산 이무수물은 3,3',4,4'-바이페닐테트라카복실산 무수물 (3,3',4,4'- biphenyltetracarboxylic acid anhydride; BPDA); 벤조페논-3,3',4,4'-테트라카르복실산 이무수물(benzophenone-3,3',4,4'- tetracarboxylic dianhydride; BTDA); 및 BPDA와 BTDA의 혼합물 중 선택되고, 디아민은 1,3-비스(4-아미노페녹시)벤젠 (1,3-bis(4-aminophenoxy)benzene; TPE-R)와 디아미노디페닐에테르 (diamino diphenylether; ODA)의 혼합물; TPE-R와 1,3-비스(3-아미노페녹시)벤젠 (1,3-bis(3-aminophenoxy)benzene; APB-N)의 혼합물; 및 TPE-R, ODA와 APB-N의 혼합물 중 선택되며, 가교제는 4-페닐에틸프탈릭 무수물 (4-Phenylethylphthalic anhydride; PEPA)인 것을 특징으로 하는 열가소성 폴리이미드로서, 상기 폴리아미드산은 수평균 분자량(Mn)이 10,000 내지 1,000,000이고, 점도가 1,000 내지 500,000 cP이며, PEPA 말단을 가지고, 상기 PEPA는 그 함량이 전체 열가소성 폴리이미드에 대하여 0.1 ~ 0.5 mol%이며, 상기 산 이무수물이 BPDA와 BTDA의 혼합물일 경우 전체 산 이무수물 성분에 대하여 BPDA의 함량은 50 내지 99mol%, BTDA의 함량은 1 내지 50mol%이고, 상기 디아민이 TPE-R와 ODA의 혼합물일 경우 전체 디아민 성분에 대하여 TPE-R의 함량은 50 내지 99mol%, ODA의 함량은 1 내지 50mol%이며; TPE-R와 APB-N의 혼합물일 경우 전체 디아민 성분에 대하여 TPE-R의 함량은 50 내지 99mol%, APB-N의 함량은 1 내지 50mol%이고; TPE-R, ODA와 APB-N의 혼합물인 경우 전체 디아민 성분에 대하여 TPE-R의 함량은 1 내지 98mol%, ODA의 함량은 1 내지 50mol%, APB-N의 함량은 1 내지 50mol%이며, 구리호일에 대하여 1.0 내지 1.5 kgf/cm의 계면접착력을 갖는 것을 특징으로 하는 열가소성 폴리이미드.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

제1항의 열가소성 폴리이미드를 포함하는 것을 특징으로 하는 열가소성 폴리이미드 필름.

청구항 9

제1항의 열가소성 폴리이미드를 포함하는 것을 특징으로 하는 적층체.

청구항 10

삭제

명세서**기술 분야**

[0001] 본 발명은 가요성 동적층판(flexible copper clad laminate, FCCL) 제조시 열융착 접착제로서 유용한 열가소성 폴리이미드 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 본 발명은 우수한 내열성 및 구리와의 높은 용융접착 특성을 가지는 가교구조를 가지는 열가소성 폴리이미드 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

[0003] 최근 전자 기기의 고기능화 및 소형화에 따라 이들에 사용되는 전자부품에 대해서도 소형화, 경량화 및 고밀도화가 요구되고 있으며, 이와 같은 기술적 요구에 따라 가요성 배선판(flexible print circuit; 이하 FPC) 재료에 대한 연구가 점점 확대되고 있다.

[0004] 특히, 폴리이미드는 가요성 동적층판(flexible copper clad laminate; 이하 FCCL)용 베이스 필름이나 커버레이이 필름으로 사용되고 있으며, 주로 2 내지 4 성분의 단량체가 공중합된 불용, 불용의 필름 형태로 사용되고 있다. 대표적인 2 성분계 폴리이미드로는 산 성분으로서 피로멜리트산 이무수물 및 디아민 성분으로서 4,4'-디아미노디페닐에테르를 중합한 듀퐁(Dupont)사의 Kapton® HN(미국특허 제 3,179,614 호 및 제 3,179,634 호)가 있고, 3 성분 공중합 폴리이미드로는 산 성분으로서 피로멜리트산 이무수물, 및 디아민 성분으로서 파라페닐렌디아민 및 4,4'-디아미노디페닐에테르를 중합한 카네카(Kaneka)사의 Apical® NPI(일본특허공개 제 1980-187464 호)를 들 수 있으며, 4 성분 공중합 폴리이미드로는 산 성분으로서 피로멜리트산 이무수물 및 3,3'-4,4'-벤조페논테트라카복실산 이무수물, 및 디아민 성분으로서 파라페닐렌디아민 및 4,4'-디아미노디페닐에테르를 중합한 듀퐁(Dupont)사의 Kapton® EN (미국특허 제 5,166,308 호 및 일본특허공개 제 1993-078503 호)이 있다.

[0005] 이러한 폴리이미드 필름은 모두 내열성 및 치수안정성이 우수하나, 불용, 불용의 특징을 가져 자가 접착이 불가하기 때문에 이종 접착제와 함께 FCCL이나 커버레이이의 베이스 기재로 사용하고 있다. 통상적으로 이종 접착제로는 아크릴계, 에폭시계의 접착제를 사용하고 있으나, 이러한 접착제로는 높은 내열특성과 치수 안정성을 요구하는 최근의 FPC에 부합하기에는 열 안정성이 떨어지고, 흡습 치수 변형률이 높아 커버레이이 필름이나 베이스 폴리이미드 필름의 특성을 떨어뜨리는 문제점을 가지고 있었다.

[0006] 또한, 최근 FPC의 다층화가 진행됨에 따른 양면 FCCL의 수요 증가로 양면 FCCL 제작을 위한 폴리이미드 적층판의 수요가 증가되고 있으나, 이 또한 이종 접착제를 사용함에 따라 FPC의 신뢰성을 떨어뜨리는 문제점이 지적되고 있어, FCCL 제조시 높은 내열성을 가지고 고온 가압로에 의해 용융접착이 가능한 열가소성 폴리이미드가 층간 접착제로서 주목을 받고 있다.

[0007] 열가소성 폴리이미드를 사용한 양면 FCCL 제조는 한쌍의 고온 가압로에 의한 연속공정으로 이루어 지며 이때 제조된 FCCL의 품질은 가열로의 온도, 압력, 속도에 따라 크게 좌우된다. 적정범위를 벗어나는 과도한 가압 열융착 (롤 라미네이션) 하에서는 열가소성 폴리이미드의 과도한 Melt Flow로 인하여 롤 라미네이터 회전 방향으로 용융 밀림 잔사를 남기게 되고 지나치게 낮은 가압 온도하에서는 열가소성 폴리이미드의 불량한 용융성으로 높은 접착력을 확보하기 어려웠다.

발명의 내용

[0008] 본 발명은 우수한 내열성 및 접착 특성을 갖는 가교구조를 가지는 열가소성 폴리이미드 및 이의 제조방법을 제

공하고자 한다.

[0009] 이에 본 발명은 산 이무수물; 디아민; 및 가교제로 제조된 폴리아미드산으로부터 유도된 열가소성 폴리아미드로서, 산 이무수물은 BPDA; BTDA; 및 BPDA와 BTDA의 혼합물 중 선택되고, 디아민은 TPE-R; TPE-R와 ODA의 혼합물; TPE-R와 APB-N의 혼합물; 및 TPE-R, ODA와 APB-N의 혼합물 중 선택되며, 가교제는 PEPA인 것을 특징으로 하는 열가소성 폴리아미드를 제공한다.

[0010] 상기 구현예에서, 상기 산 이무수물이 BPDA와 BTDA의 혼합물일 경우 전체 산 이무수물 성분에 대하여 BPDA의 함량은 100 mol% 미만, BTDA의 함량은 50mol% 이하인 것일 수 있다.

[0011] 상기 구현예에서, 상기 디아민이 TPE-R와 ODA의 혼합물일 경우 전체 디아민 성분에 대하여 TPE-R의 함량은 100mol% 미만, ODA의 함량은 50mol% 이하이고; TPE-R와 APB-N의 혼합물일 경우 전체 디아민 성분에 대하여 TPE-R의 함량은 100 mol% 미만, APB-N의 함량은 50mol% 이하이고; TPE-R, ODA와 APB-N의 혼합물인 경우 전체 디아민 성분에 대하여 TPE-R의 함량은 100mol% 미만, ODA의 함량은 50mol% 이하, APB-N의 함량은 50 mol% 이하인 것일 수 있다.

[0012] 상기 구현예에 의한 폴리아미드산은 PEPA 말단을 갖는 것일 수 있다.

[0013] 상기 구현예에 의한 PEPA는 그 함량이 전체 열가소성 폴리아미드에 대하여 0.1 ~ 0.5 mol%인 것일 수 있다.

[0014] 상기 구현예에 의한 열가소성 폴리아미드는 구리호일에 대하여 1.0 내지 1.5 kgf/cm의 계면접착력을 갖는 것일 수 있다.

[0015] 상기 구현예에 의한 폴리아미드산은 수평균 분자량(Mn)이 10,000 내지 1,000,000이고, 점도가 1,000 내지 500,000 cP인 것일 수 있다.

[0016] 본 발명은 또한 바람직한 제2 구현예로서, 상기 열가소성 폴리아미드를 포함하는 것을 특징으로 하는 적층체를 제공한다.

[0017] 본 발명은 또한 바람직한 제3 구현예로서, 상기 열가소성 폴리아미드를 포함하는 것을 특징으로 하는 필름을 제공한다.

[0018] 본 발명은 또한 바람직한 제4 구현예로서, 산 이무수물과 디아민을 극성유기용매 중에서 공중합하여 양 말단에 아미노기를 갖는 프리폴리머를 형성하는 단계로서, 상기 산 이무수물은 BPDA; BTDA; 및 BPDA와 BTDA의 혼합물 중 선택되고, 상기 디아민은 TPE-R; TPE-R와 ODA의 혼합물; TPE-R와 APB-N의 혼합물; 및 TPE-R, ODA와 APB-N의 혼합물 중 선택되는 것을 특징으로 하는, 양 말단에 아미노기를 갖는 프리폴리머를 형성하는 단계; 가교제로서 PEPA를 첨가하여 PEPA 말단을 갖는 폴리아미드산을 형성하는 단계; 및 상기 폴리아미드산을 경화시키는 단계를 포함하는 열가소성 폴리아미드의 제조방법을 제공한다.

도면의 간단한 설명

[0019] 도 1은 본 발명에 따른 열가소성 폴리아미드의 구조를 나타낸 화학식으로서, A, B, C, D, E 및 F는 각각 0 내지 500의 정수이다.

도 2는 본 발명 실시예의 가압률 용융 잔사 측정 모식도를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

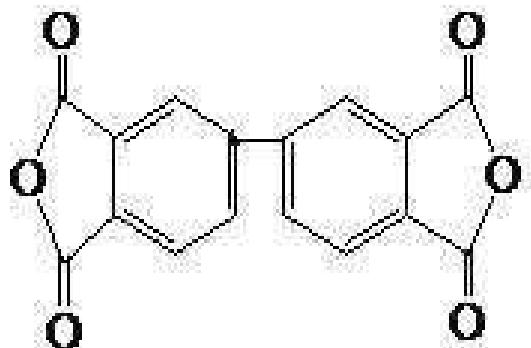
[0020] 이하 본 발명을 보다 상세히 설명한다.

[0021] 본 발명은 산 이무수물; 디아민; 및 가교제로 제조된 폴리아미드산으로부터 유도된 열가소성 폴리아미드로서, 산 이무수물은 BPDA; BTDA; 및 BPDA와 BTDA의 혼합물 중 선택되고, 디아민은 TPE-R; TPE-R와 ODA의 혼합물; TPE-R와 APB-N의 혼합물; 및 TPE-R, ODA와 APB-N의 혼합물 중 선택되며, 가교제는 PEPA인 것을 특징으로 하는

열가소성 폴리이미드에 관한 것이다.

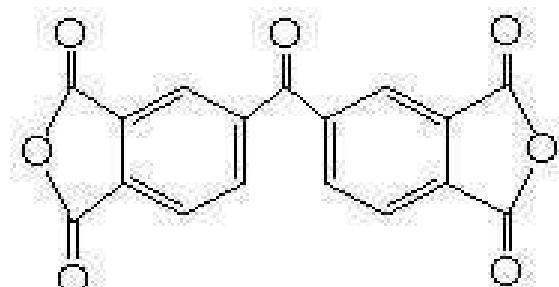
[0022] 여기서, 산 이수물로서 포함된 3,3',4,4' -바이페닐테트라카복실산 무수물 (3,3',4,4' - biphenyltetracarboxylic acid anhydride; BPDA) 및 벤조페논-3,3',4,4' -테트라카르복실산 이무수물 (benzophenone-3,3',4,4' - tetracarboxylic dianhydride; BTDA)는 각각 화학식 1 및 화학식 2로 표시되고, 디아민으로 사용되는 디아미노디페닐에테르(diamino diphenylether; ODA), 1,3-비스(4-아미노페녹시)벤젠 (1,3-bis(4-aminophenoxy)benzene; TPE-R) 및 1,3-비스(3-아미노페녹시)벤젠 (1,3-bis(3-aminophenoxy)benzene; APB-N)는 각각 하기 화학식 3, 화학식 4 및 화학식 5로 표시되며, 가교제로서 포함된 4-페닐에틸프탈릭 무수물 (4-Phenylethylphthalic anhydride; PEPA)은 화학식 6으로 표시된다.

화학식 1



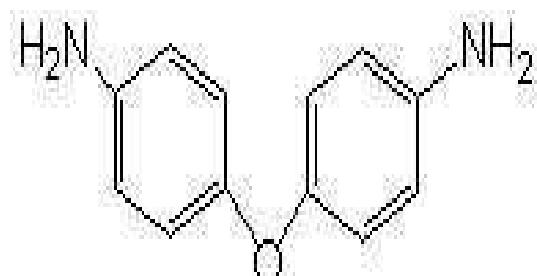
[0023]

화학식 2



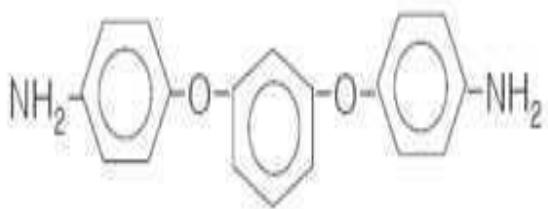
[0024]

화학식 3



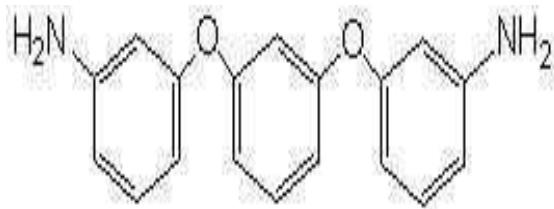
[0025]

화학식 4



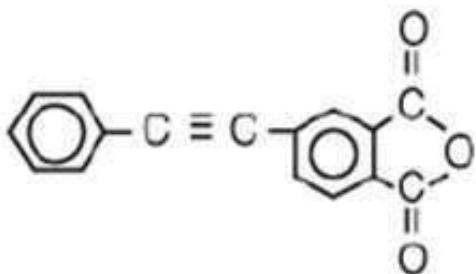
[0026]

화학식 5



[0027]

화학식 6



[0028]

[0029]

본 발명에 따른 열가소성 폴리이미드는 FCCL 제조시 열용착 접착제(hot melt adhesive)로서 유용하게 사용될 수 있다. 구체적으로는, 룰 라미네이션법에 의한 FCCL 제조시, 가압 열용착과 동시에 에틸프탈릭 그룹(ethyl phthalic)에 의해 가교구조를 형성함으로써, 가압 열용착시 열가소성 폴리이미드의 과도한 용융흐름(melt flow)을 방지하고, 가교구조에 의한 동박(Cu foil)간의 고정점(anchor) 강도증가로 인하여 높은 접착 강도를 가지게 되어, FCCL 제조를 위한 열용착 접착제로서 유용하게 사용될 수 있다.

[0030]

이때, 가압 열용착시 에틸프탈릭 그룹에 의한 가교구조를 위하여, 상기 열가소성 폴리이미드 제조시 가교제로서 4-페닐에틸프탈릭 무수물 (4-Phenylethylphthalic anhydride; PEPA)를 사용하는 것을 특징으로 한다.

[0031]

가교제로 사용된 4-페닐에틸프탈릭 무수물에 의해 상기 폴리아미드산은 PEPA 말단을 가지게 되며, 이로 인하여, 열가소성 폴리이미드가 FCCL 제조에 적용될 때 가압 열용착시 에틸프탈릭 그룹에 의한 가교구조를 형성하게 된다. 바람직하게는 상기 PEPA의 함량은 최적의 접착력 구현을 위하여 전체 열가소성 폴리이미드에 대하여 0.1 ~ 5mol%일 수 있다.

[0032]

상기 폴리아미드산은 열가소성 폴리이미드로의 이미드화를 고려하여, 수평균 분자량(Mn)이 10,000 내지 1,000,000이고, 접도가 1,000 내지 500,000 cP(회전형 접도계, 25°C)일 수 있다. 수평균 분자량이 10,000 미만 또는 접도가 1000cp 미만이면 고분자 형성이 불가하여 내열성, 접착력을 얻을 수 없으며 수평균 분자량이 1,000,000 이상 또는 접도가 500,000cp 이상이면 과도한 고분자체 형성으로 인해 불용성 젤체가 형성되거나 코팅

시 과도한 희석용제가 필요하게 되어 공정성이 나빠지며 라미네이션시 과도한 온도와 압력이 필요하게 된다.

[0033] 또한, 상기 열가소성 폴리이미드는 FCCL 제작에 사용할 경우를 고려하여, 구리호일에 대하여 1.0 내지 1.5 kgf/cm의 계면접착력을 갖는 것일 수 있다.

[0034] 산 이무수물에 있어서, 산 이무수물이 BPDA와 BTDA의 혼합물일 경우, BPDA의 함량은 전체 산 이무수물 성분에 대하여 100mol%미만, BTDA의 함량은 전체 산 이무수물 성분에 대하여 50mol%이하인 것일 수 있다. 바람직하게는, BPDA 50 내지 99 mol%, BTDA는 1 내지 50mol%일 수 있다.

[0035] 디아민에 있어서, 디아민이 TPE-R과 ODA의 혼합물일 경우, TPE-R의 함량은 전체 디아민 성분에 대하여 100mol% 미만, ODA의 함량은 전체 디아민 성분에 대하여 50mol%이하인 것일 수 있다. 바람직하게는, TPE-R 50 내지 99 mol%, ODA는 1 내지 50mol%일 수 있다.

[0036] 또한, 디아민에 있어서, 디아민이 TPE-R과 APB-N의 혼합물일 경우, TPE-R의 함량은 전체 디아민 성분에 대하여 100mol%미만, APB-N의 함량은 전체 디아민 성분에 대하여 50mol%이하인 것일 수 있다. 바람직하게는, TPE-R 50 내지 99 mol%, APB-N는 1 내지 50mol%일 수 있다.

[0037] 또한, 디아민에 있어서, 디아민이 TPE-R, ODA 및 APB-N의 혼합물일 경우, TPE-R의 함량은 전체 디아민 성분에 대하여 100mol%미만, ODA의 함량은 전체 디아민 성분에 대하여 50mol%이하, APB-N의 함량은 전체 디아민 성분에 대하여 50mol%이하인 것일 수 있다. 바람직하게는, TPE-R는 1 내지 98 mol%, ODA는 1 내지 50mol%, APB-N는 1 내지 50mol%일 수 있다.

[0038] 본 발명은 또한 산 이무수물과 디아민을 극성유기용매 중에서 공중합하여 양 말단에 아미노기를 갖는 프리폴리머를 형성하는 단계; 가교제를 첨가하여 PEPA 말단을 갖는 폴리아미드산을 형성하는 단계; 및 상기 폴리아미드산을 경화시키는 단계를 포함하는 열가소성 폴리이미드의 제조방법에 관한 것이다.

[0039] 여기서, 폴리이미드의 전구물질인 폴리아미드산은 PEPA 말단을 가지는데, 산 이무수물에 비해 과잉 몰량의 디아민을 극성유기용매 중에서 공중합시켜 양 말단에 아미노기를 갖는 프리폴리머를 얻고, 여기에 가교제로서 PEPA를 첨가한 뒤, 말단반응을 유도함으로써, 적당한 점도와 물성을 갖는 PEPA를 갖는 폴리아미드산을 제조할 수 있다.

[0040] 극성유기용매는 N, N-디메틸포름아미드, N-메틸-2-피롤리돈, N,N-디메틸아세트아미드 및 이들의 혼합물 중 선택되는 아미드계 용매를 사용할 수 있다.

[0041] 또한, 상기 공중합은 0 내지 60°C, 바람직하게는 5 내지 50°C에서 수행되는 것일 수 있으며, 아민 말단을 가지는 폴리아미드산의 제조시에는 상온에서 반응을 수행하는 것이 바람직하고 반응시간은 10시간 이내, 바람직하게는 5시간 이내, 더욱 바람직하게는 3시간 이내일 수 있다.

[0042] 상기 폴리아미드산은 극성유기용매 내에서 통상적으로 5 내지 25 중량%, 바람직하게는 10 내지 25 중량%, 더욱 바람직하게는 15 내지 25 중량%의 농도를 갖는 경우에 적당한 분자량과 용액점도를 나타낼 수 있다. 또한, 상기 폴리아미드산의 바람직한 수평균 분자량(Mn)은 10,000 내지 1,000,000이고, 바람직한 점도는 1,000 내지 500,000 cP(회전형 점도계, 25°C), 더욱 바람직하게는 5,000 내지 200,000 cP이다.

[0043] 상기 폴리아미드산을 통상적인 열 경화법 또는 화학적 경화법에 의해 이미드화하여 폴리이미드로 변환시킬 수 있다. 이때, 열 경화법은 탈수제나 이미드화 촉매 등을 사용하지 않고 가열만으로 이미드화 반응을 진행시키는 방법이고, 화학적 경화법은 폴리아미드산-유기용매 용액에, 무수초산 등의 산 무수물로 대표되는 탈수제, 및 3급 아민류로 대표되는 이미드화 촉매를 투입하여 이미드화 반응을 진행시키는 방법이다.

[0044] 예를 들어 본 발명에서는 열가소성 폴리아미드산 용액을 바(bar), 코마(comma), 립(rip) 및 다이(die)의 코터(coater)를 사용하여 폴리이미드 베이스 필름에 단면 또는 양면 코팅한 후, 약 150°C 이하의 온도에서 약 10 내지 60분간 건조한 다음, 보다 높은 온도로 승온시켜 열가소성 폴리이미드 적층 필름을 제조할 수 있다. 이때, 최종 가열온도는 150 내지 400°C 범위가 바람직하며, 350 내지 370°C가 더욱 바람직하다. 또한, 상기와 같이 제조된 적층필름에 있어서 열가소성 폴리이미드 코팅층의 평균 두께는 2내지 4 μm 범위인 것이 바람직하며 3내

지 $3.5 \mu\text{m}$ 범위인 것이 보다 바람직하다. 이 범위에 미치지 못하거나 넘을 경우 높은 접착력을 얻기 어려울 수 있거나 둘 라미네이션 중 과도한 용융흐름을 야기할 수 있다.

[0045] 이와 같이 제조된 열가소성 폴리아미드는, 열 응착시 열에 의해 열가소성 폴리아미드가 용융됨과 동시에 가교구조를 형성, 고화됨으로서 열가소성 폴리아미드의 과도한 용융흐름을 방지하고 우수한 내열성, 접착특성을 가짐으로 인하여, FCCL 접착필름의 접착제층, 커버레이용 접착제 또는 무접착제 커버레이 필름으로서 유용하게 사용할 수 있다.

[0046] 이하, 본 발명을 실시예를 통하여 보다 상세히 설명하나, 본 발명의 범위가 하기 실시예로 한정되는 것은 아니다.

[0047] 실시예 1: 폴리아미드산의 제조

[0048] 건조한 질소 대기 하에서 분리 가능한 플라스크에 디메틸아세트아미드(DMAc) 1kg을 도입하고, 여기에 1,3-비스(4-아미노페녹시)벤젠 (1,3-bis(4-aminophenoxy)benzene; TPE-R) 67.03g 과 1,3-비스(3-아미노 페녹시)벤젠 (ABP) 3.72 g을 첨가한 후 완전히 용해될 때까지 10°C에서 교반하였다. 수득된 용액에 3,3',4,4' -바이페닐테트라카복실산 무수물 (3,3',4,4' - biphenyltetracarboxylic acid anhydride; BPDA) 66.80 g 을 가한 다음, 균일하게 교반시켜 완전히 녹인 후 30 분간 더 반응시켰다.

[0049] 수득된 용액에 디아미노디페닐에테르(diamino diphenylether; ODA) 2.55 g (무수물/디아민 몰비=0.18)을 첨가한 다음 교반하여 완전히 녹인 후, 30 분간 반응을 지속하였다. 이어서 벤조페논-3,3',4,4' -테트라카르복실산 이무수물(benzophenone-3,3',4,4' - tetracarboxylic dianhydride; BTDA) 8.134g을 첨가하고 교반하여 완전히 녹인 후, 30 분간 반응을 지속한 후 4-페닐에틸프탈릭 무수물 (4-Phenylethylphthalic anhydride; PEPA) 0.05 g을 서서히 가한 다음 균일하게 교반하면서 PEPA 말단의 폴리아미드산을 제조하였다.

[0050] 제조된 폴리아미드산에 있어서 각 단량체의 몰분율(%)은 BPDA: BTDA:TPE-R: APB-N:ODA = 90:10:90:5:5 이며 이때 폴리아미드산의 점도는 10,000~20,000cP 이었다.

[0051] 실시예 2: 폴리아미드산의 제조

[0052] 각 단량체의 각 단량체의 몰분율(%)이 BPDA: BTDA:TPE-R: APB-N:ODA = 100:0:95:5:0인 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리아미드산을 제조하였다.

[0053] 실시예 3: 폴리아미드산의 제조

[0054] 각 단량체의 각 단량체의 몰분율(%)이 BPDA: BTDA:TPE-R: APB-N:ODA = 0:100:95:5:5인 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리아미드산을 제조하였다.

[0055] 실시예 4: 폴리아미드산의 제조

[0056] 각 단량체의 각 단량체의 몰분율(%)이 BPDA: BTDA:TPE-R:APB-N:ODA 95:5:90:5:5인 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리아미드산을 제조하였다.

[0057] 실시예 5: 폴리아미드산의 제조

[0058] 각 단량체의 각 단량체의 몰분율(%)이 BPDA: BTDA:TPE-R: APB-N:ODA 95:5:95:5:0인 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리아미드산을 제조하였다.

[0059] 실시예 6: 폴리아미드산의 제조

- [0060] 각 단량체의 각 단량체의 물분율(%)이 BPDA: BTDA:TPE-R: APB-N:ODA 50:50:95:5:0인 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리아미드산을 제조하였다.
- [0061] 비교예 1 ~ 6
- [0062] 4-페닐에틸프탈릭 무수물 (4-Phenylethylphthalic anhydride; PEPA)을 첨가하지 않은 것은 제외하고, 실시예 1~6과 동일한 방법으로 폴리아미드산을 제조하였다.
- [0063] 실시예 7 ~ 12: 폴리이미드 적층 필름의 제조
- [0064] 실시예 1 내지 6에서 얻어진 폴리아미드산의 용액을 바(bar) 코터를 사용하여 12.5 μm 폴리이미드 베이스 필름 (SKC KOLON PI IF®)에 30 μm 두께로 코팅한 후, 약 80°C에서 1분, 약 150°C에서 1분 건조한 다음 동일한 방법으로 배면을 코팅하고 약 80°C에서 1분, 약 150°C에서 1분, 200°C에서 1분 동안 건조한 다음, 최종적으로 300°C에서 1분 동안 건조하여 열가소성 폴리이미드가 양면 코팅된 폴리이미드 적층 필름을 제조하였다.
- [0065] 비교예 7 ~ 12
- [0066] 비교예 1 내지 6에서 얻어진 폴리아미드산의 용액을 이용하여, 실시예 7 내지 12와 동일한 방법으로, 폴리이미드 적층 필름을 제조하였다.
- [0067] 실시예 7 내지 12 및 비교예 7 내지 12에서 제조된 폴리이미드 적층 필름에 대하여, 하기와 같이 계면접착력, 가압률 용융잔사, 유리전이온도(T_g , °C) 및 열분해온도(T_d , °C)를 측정하고, 그 결과를 표 1에 나타내었다.
- [0068] (1) 계면접착력 평가
- [0069] 열가소성 폴리이미드 적층체 또는 필름 위, 아래에 각각 1/3 oz 구리 호일(IHT®, 일진사)을 배열한 후 Roll Laminator하에서 용융 접착시킨 후 IPC TM-650에 따라 180° 계면접착력(peel) 강도를 측정하였다.
- [0070] 장치: Roll Laminator
- [0071] 온도: 360 °C
- [0072] 압력: 70kgf/cm
- [0073] 속도: 2m/min
- [0074] (2) 외관 (가압률 용융 잔사)
- [0075] 상기 열가소성 폴리이미드가 코팅된 폴리이미드 적층 필름과 Cu Foil을 를 라미네이션 후 Cu Foil을 에칭하여 제거하고 단면 면적 (15 cm x 15cm) 폴리이미드 적층 필름표면에 나타나는 열가소성 폴리이미드 용융에 의한 가압 용융잔사 (Roll Trace)를 이하 3단계로 나누어 유의차를 검증하였다 (도 2).
- [0076] (3) 유리전이온도
- [0077] 2차 측정시(2nd run) 특성 피크 상에 존재하는 유리전이온도를 측정하였다.
- [0078] 장치: DSC-2940 (TA사)
- [0079] 온도: 20~400°C
- [0080] 가열 속도: 10°C/분

[0081] (4) 열분해온도

[0082] 공기 대기하 가열 소각시 95% 잔류물이 잔존하는 온도를 측정하였다.

[0083] 장치 : TGA-2940 (TA사)

[0084] 온도: 20~800°C

[0085] 가열 속도: 10°C/분

[0086] (5) 열팽창계수

[0087] 장치: TMA-2940 (TA사)

[0088] 온도: 20~400 °C

[0089] 가열 속도: 10 °C/분

[0090] 샘플크기: 5×20 mm

[0091] 하중: 3 g

표 1

	BPDA/BTDA/TPE-R/ APB-N/ODA 물분율(%)	계면접착력 (kgf/cm)	가압롤 용융잔사	Tg(°C)	Td(°C)
실시예 7	90:10:90:5:5	1.20	無	237	553
실시예 8	100:0:95:5:0	1.40	無	230	552
실시예 9	0:100:95:0:5	1.25	弱	237	553
실시예 10	95:5:90:5:5	1.42	弱	230	552
실시예 11	95:5:95:5:0	1.31	無	237	553
실시예 12	50:50:95:5:0	1.22	無	230	552
비교예 7	90:10:90:5:5	1.0	強	224	430
비교예 8	100:0:95:5:0	0.98	強	225	482
비교예 9	0:100:95:0:5	0.95	強	232	523
비교예 10	95:5:90:5:5	0.89	強	226	521
비교예 11	95:5:95:5:0	0.92	強	225	523
비교예 12	50:50:95:5:0	1.01	強	221	512

[0093] 실시예 및 비교예의 폴리이미드 적층 필름에 대한 물성 평가 결과, 표 1에 나타난 바와 같이, 실시예의 적층 필름이 비교예의 적층 필름에 비해 높은 계면 접착력, °C 유리전이온도 및 열분해 온도를 가지며, 가압롤에 의한 용융잔사가 적은 것을 확인하였다.

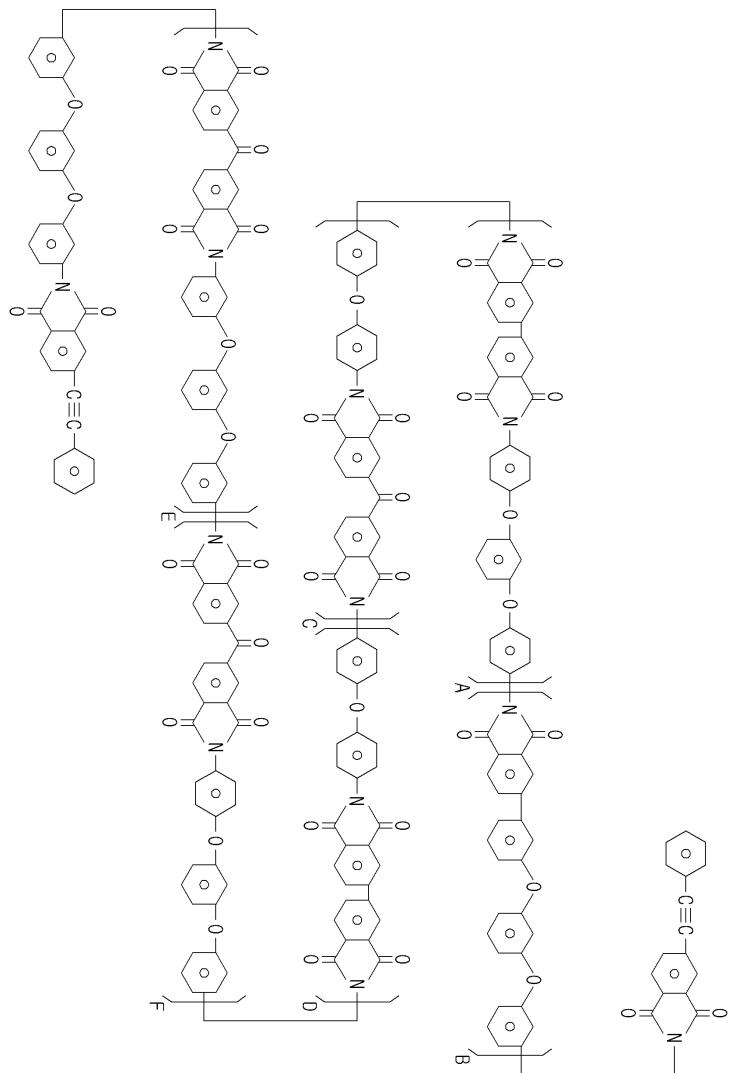
[0094] 실시예의 적층 필름은 1.0 kgf/cm 이상의 계면접착력을 나타내며, 열가소성 폴리이미드와 베이스 폴리이미드 필름 사이에서 계면 박리가 발생하여, 열가소성 폴리이미드에 의한 가교로 인하여, 폴리이미드와 구리 호일간의 고정점 강도가 증가하였으며, 접착 계면박리 역전현상이 발생함을 알 수 있었다. 또한, 열분해온도가 550°C 이상으로 내열성이 우수함을 알 수 있었다.

[0095] 비교예의 적층 필름에서는 접착테스트시에 열가소성 폴리이미드와 구리 호일 사이에서 박리되는 계면이 발생하여, 열가소성 폴리이미드와 구리호일간의 고정점 강도가 실시예의 적층 필름에 비해 낮은 것을 알 수 있었다.

[0096] 결국, 가교제로서 4-페닐에틸프탈릭 무수물을 사용함으로써, 폴리이미드 적층 필름의 접착력과 내열성이 향상되는 것을 확인하였다.

도면

도면1



도면2

