



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0072173
(43) 공개일자 2024년05월23일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 63/91 (2006.01) C08G 59/20 (2006.01)
C08G 59/42 (2006.01) C09J 163/00 (2006.01)
C09J 167/02 (2006.01) C09J 7/35 (2018.01)
H05K 1/03 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C08G 63/916 (2013.01)
C08G 59/20 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2024-7011269
- (22) 출원일자(국제) 2022년10월13일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2024년04월03일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2022/038205
- (87) 국제공개번호 WO 2023/063386
국제공개일자 2023년04월20일
- (30) 우선권주장
JP-P-2021-168544 2021년10월14일 일본(JP)

- (71) 출원인
도요보 가부시카가이샤
일본 오사카후 오사카시 기타쿠 우메다 1초메 13
반 1코
- (72) 발명자
우치야마 쇼코
일본 520-0292 시가켄 오츠시 가타타 2-1-1 도요
보 가부시카가이샤 나이
다나카 히데키
일본 520-0292 시가켄 오츠시 가타타 2-1-1 도요
보 가부시카가이샤 나이
하야시 미키히로
일본 466-8555 아이치켄 나고야시 쇼와쿠 고키소
쇼 아자 기이치 29 고쿠리츠다이가쿠호오진 나고
야 고교다이가쿠 나이
- (74) 대리인
김진희, 김태홍

전체 청구항 수 : 총 11 항

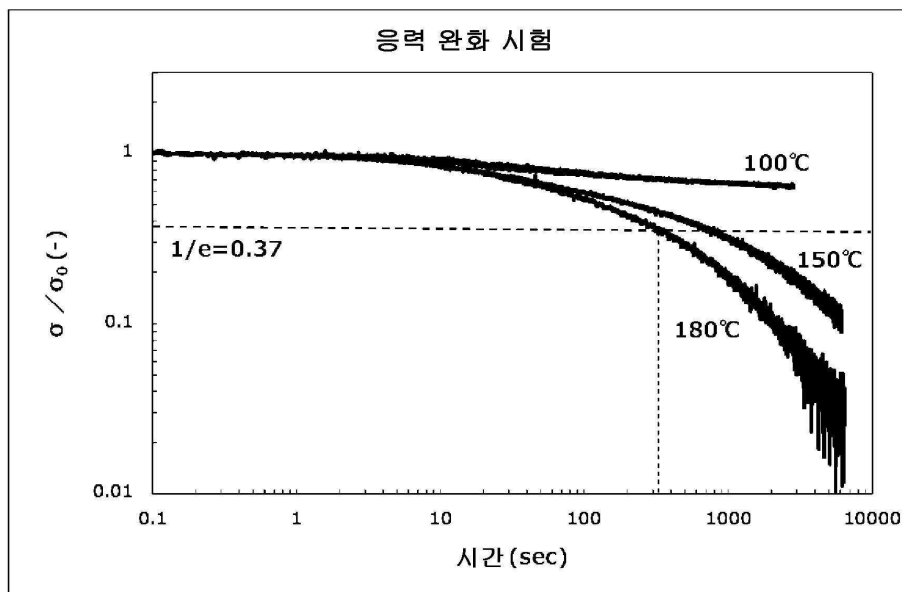
(54) 발명의 명칭 **가교 폴리에스테르 수지, 접착제 조성물 및 접착 시트**

(57) 요약

본 발명은 폴리아미드 필름 등의 수지 기재(基材)와 동박 등의 금속 기재의 높은 접착성, 고내열성 및 고강도를 가지면서, 절연 파괴 신뢰성 및 실온에서의 시트 라이프성이 우수한 접착 시트, 및 그것에 적합한 가교 폴리에스테르 수지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



이는 측쇄에 카르복시기를 갖는 폴리에스테르 수지(A)와 에폭시 화합물(B)이 반응한 구조를 갖고, 레오미터를 이용하여 수직 응력 0.1 N을 인가하고, 전단 변형을 10%로 하여, 180℃에서 측정된 경우의 완화 탄성률이 초기 완화 탄성률의 0.37배에 도달하는 시간이 1×10^1 초~ 1×10^4 초이고, 또한 하기 (1) 및 (2) 중 적어도 한쪽의 구성을 갖는 가교 폴리에스테르 수지(C)에 의해 달성된다:

(1) 에스테르 교환 측쇄(D)를 함유한다.

(2) 상기 에폭시 화합물(B)이, 제3급 아미노기를 갖는 에폭시아민 화합물(E)이다.

(52) CPC특허분류

C08G 59/4276 (2013.01)

C09J 163/00 (2013.01)

C09J 167/02 (2013.01)

C09J 7/35 (2018.01)

H05K 1/03 (2019.01)

명세서

청구범위

청구항 1

측쇄에 카르복시기를 갖는 폴리에스테르 수지(A)와 에폭시 화합물(B)이 반응한 구조를 갖고, 레오미터를 이용하여 수직 응력 0.1 N을 인가하고, 전단 변형을 10%로 하여, 180℃에서 측정된 경우의 완화 탄성률이 초기 완화 탄성률의 0.37배에 도달하는 시간이 1×10^1 초~ 1×10^4 초이며, 또한 하기 (1) 및 (2) 중 적어도 한쪽의 구성을 갖는 가교 폴리에스테르 수지(C):

- (1) 에스테르 교환 측쇄(D)를 함유한다.
- (2) 상기 에폭시 화합물(B)이, 제3급 아미노기를 갖는 에폭시아민 화합물(E)이다.

청구항 2

제1항에 있어서, 동적 점탄성 측정 장치를 이용하여, 주파수 1 Hz, 측정 온도 -100~250℃로 하여 측정된 응력 완화 개시 온도 이상에 있어서의 탄성률이 0.1 MPa 이상 1.2 MPa 이하인 가교 폴리에스테르 수지(C).

청구항 3

제1항에 있어서, 측쇄에 카르복시기를 갖는 폴리에스테르 수지(A)의 산가가 7~40 mg KOH/g인 가교 폴리에스테르 수지(C).

청구항 4

제1항에 있어서, 측쇄에 카르복시기를 갖는 폴리에스테르 수지(A)가, 구조 단위로서 수 평균 분자량 7,000 이상의 고분자 폴리올(a1), 수 평균 분자량 1,000 이상 7,000 미만의 고분자 폴리올(a2) 및 테트라카르복실산 이무 수물을 포함하는 것인 가교 폴리에스테르 수지(C).

청구항 5

- (i) 측쇄에 카르복시기를 갖는 폴리에스테르 수지(A), 에폭시 화합물(B) 및 에스테르 교환 측쇄(D)를 함유하는 혼합물을 가열하는 공정, 또는
- (ii) 측쇄에 카르복시기를 갖는 폴리에스테르 수지(A) 및 제3급 아미노기를 갖는 에폭시아민 화합물(E)을 함유하는 혼합물을 가열하는 공정을 갖는, 가교 폴리에스테르 수지(C)의 제조 방법.

청구항 6

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 기재된 가교 폴리에스테르 수지(C)를 함유하는 접착제 조성물.

청구항 7

제1항에 기재된 가교 폴리에스테르 수지(C)로 이루어진 접착제층을 갖는 접착 시트.

청구항 8

제7항에 있어서, 접착 시트를 이용하여 폴리이미드 필름과 동박을 접착했을 때의 90° 박리 강도가 0.5 N/mm 이상인 접착 시트.

청구항 9

제7항 또는 제8항에 기재된 접착 시트를 구성 요소로서 포함하는 프린트 배선판.

청구항 10

제7항 또는 제8항에 기재된 접착 시트를 구성 요소로서 포함하는 커버레이 필름.

청구항 11

가교 폴리에스테르 수지(C)의 응력 완화 개시 온도 이상으로 가열하면서 접합시키는 공정을 갖는, 제9항에 기재된 프린트 배선판의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 가교 폴리에스테르 수지에 관한 것이다. 또한, 그것을 포함하는 접착제 조성물, 접착 시트, 및 이것을 구성 요소로서 포함하는 프린트 배선판, 커버레이 필름에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 종래, 전자 회로 기판이나 플렉시블 프린트 배선판(이하, FPC라고 약기하는 경우가 있음) 등의 접착에 이용되는 접착제로서, 에폭시계 접착제가 검토되고 있다. 이러한 용도로 이용되는 접착제에는, 기판 재료에 대한 양호한 접착성이 요구되는 것 외에, 부품 실장 시의 땀납 리플로우의 조건인 200℃ 이상의 고온에 견딜 수 있는 고내열성을 갖는 것이 요구된다.

[0003] 또한, 최근에는 접착제를 시트형으로 한 접착 시트가 상기 용도로 이용되도록 되어 오고 있으나, 상기 용도로 이용되는 접착 시트에는, 열팽창 계수가 상이한 각종 재료를 이용하고 있기 때문에 발생하는 열응력에 기인하는 접속 신뢰성의 저하의 억제나, 배선 기판의 요철에 대한 매립성 향상이 요구되도록 되고 있다. 이것을 해결하는 수단으로서, 아크릴 고무에 지방족 또는 지환족의 에폭시 수지를 배합한 접착 시트가 제안되어 있다(특허문헌 1).

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 일본 특허 공개 제2011-159693호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 그러나, 특허문헌 1의 접착 시트는 경화제를 포함하고 있고, 접착 시트를 이른바 B 스테이지(반경화의 상태)로 형성시켜 놓은 것으로부터, 보관 중에 경화 반응이 진행되어 가기 때문에, 접착 시트의 가사 시간(可使時間)(시트 라이프성)의 문제가 있었다. 또한, 경화제인 것으로부터 경화 수축에 의한 절연 파괴 신뢰성에도 과제가 있었다.

[0006] 본 발명은, 폴리이미드 필름 등의 수지 기재(基材)와 동박 등의 금속 기재의 높은 접착성, 고내열성 및 고강도를 가지면서, 절연 파괴 신뢰성 및 실온에서의 시트 라이프성이 우수한 접착 시트, 및 그것에 적합한 가교 폴리에스테르 수지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명자들은, 상기 과제를 해결하기 위해서 예의 검토한 결과, 이하에 나타내는 가교 폴리에스테르 수지가 상기 목적을 달성할 수 있다는 것을 발견하고, 본 발명을 완성하기에 이르렀다. 즉, 본 발명의 실시형태는, 예컨대 이하의 [1]~[11] 중 어느 하나와 같다.

[0008] [1] 측쇄에 카르복시기를 갖는 폴리에스테르 수지(A)와 에폭시 화합물(B)이 반응한 구조를 갖고, 레오미터를 이용하여 수직 응력 0.1 N을 인가하고, 전단 변형을 10%로 하여, 180℃에서 측정된 경우의 완화 탄성률이 초기 완화 탄성률의 0.37배에 도달하는 시간이 1×10^1 초~ 1×10^4 초이고, 또한 하기 (1) 및 (2) 중 적어도 한쪽의 구성을

갖는, 가교 폴리에스테르 수지(C).

- [0009] (1) 에스테르 교환 촉매(D)를 함유한다.
- [0010] (2) 상기 에폭시 화합물(B)이, 제3급 아미노기를 갖는 에폭시아민 화합물(E)이다.
- [0011] [2] 동적 점탄성 측정 장치를 이용하여, 주파수 1 Hz, 측정 온도 -100~250℃로 하여 측정한 응력 완화 개시 온도 이상에 있어서의 탄성률이 0.1 MPa 이상 1.2 MPa 이하인, 상기 [1]에 기재된 가교 폴리에스테르 수지(C).
- [0012] [3] 측쇄에 카르복시기를 갖는 폴리에스테르 수지(A)의 산가가 7~40 mg KOH/g인, 상기 [1] 또는 [2]에 기재된 가교 폴리에스테르 수지(C).
- [0013] [4] 측쇄에 카르복시기를 갖는 폴리에스테르 수지(A)가, 구조 단위로서 수 평균 분자량 7,000 이상의 고분자 폴리올(a1), 수 평균 분자량 1,000 이상 7,000 미만의 고분자 폴리올(a2) 및 테트라카르복실산 이무수물을 포함하는, 상기 [1]~[3] 중 어느 하나에 기재된 가교 폴리에스테르 수지(C).
- [0014] [5] (i) 측쇄에 카르복시기를 갖는 폴리에스테르 수지(A), 에폭시 화합물(B) 및 에스테르 교환 촉매(D)를 함유하는 혼합물을 가열하는 공정, 또는
- [0015] (ii) 측쇄에 카르복시기를 갖는 폴리에스테르 수지(A) 및 제3급 아미노기를 갖는 에폭시아민 화합물(E)을 함유하는 혼합물을 가열하는 공정
- [0016] 을 갖는, 가교 폴리에스테르 수지(C)의 제조 방법.
- [0017] [6] 상기 [1]~[4] 중 어느 하나에 기재된 가교 폴리에스테르 수지(C)를 함유하는 접착제 조성물.
- [0018] [7] 상기 [1]~[4] 중 어느 하나에 기재된 가교 폴리에스테르 수지(C)로 이루어진 접착제층을 갖는 접착 시트.
- [0019] [8] 접착 시트를 이용하여 폴리이미드 필름과 동박을 접착했을 때의 90° 박리 강도가 0.5 N/mm 이상인, 상기 [7]에 기재된 접착 시트.
- [0020] [9] 상기 [7] 또는 [8]에 기재된 접착 시트를 구성 요소로서 포함하는 프린트 배선판.
- [0021] [10] 상기 [7] 또는 [8]에 기재된 접착 시트를 구성 요소로서 포함하는 커버레이 필름.
- [0022] [11] 가교 폴리에스테르 수지(C)의 응력 완화 개시 온도 이상으로 가열하면서 접합시키는 공정을 갖는, 상기 [9]에 기재된 프린트 배선판의 제조 방법.

발명의 효과

- [0023] 본 발명의 가교 폴리에스테르 수지는, 실온에서는 가교 구조를 형성하고 있기 때문에 고강도이며 또한 우수한 접착성을 갖고, 또한 보존 안정성을 갖는다. 또한 고온 시에는 연화 거동을 나타내기 때문에 기재에의 추종성을 갖고, 또한 기재 사이의 열팽창차에 의한 크랙 등의 문제를 발생시키지 않고 접착하는 것을 가능하게 한다. 그 때문에 프린트 배선판용의 접착제로서 적합하게 사용할 수 있고, 특히 시트 라이프성이나 절연 파괴 신뢰성이 우수한 접착 시트로서 매우 유용하다.

도면의 간단한 설명

- [0024] 도 1은 실시예 1에서 얻어진 가교 폴리에스테르 수지의 응력 완화 측정의 결과를 도시한 그래프이다.
 도 2는 실시예 5 및 7의 절연 파괴 신뢰성의 측정 결과를 도시한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0025] 본 발명의 실시형태에 따른 가교 폴리에스테르 수지는, 측쇄에 카르복시기를 갖는 폴리에스테르 수지(A)와, 에폭시 화합물(B)의 반응물인 가교 폴리에스테르 수지(C)이다.
- [0026] <측쇄에 카르복시기를 갖는 폴리에스테르 수지(A)>
- [0027] 측쇄에 카르복시기를 갖는 폴리에스테르 수지(A)는, 폴리에스테르 수지의 측쇄에 카르복시기를 갖는 수지이다. 여기서 측쇄란, 폴리에스테르 수지의 주쇄로부터 분기된 치환기(예컨대, 지방족 탄화수소기, 방향족 탄화수소기, 지환족 탄화수소기 등)에 카르복시기를 갖고 있는 구조여도 좋고, 폴리에스테르 수지에 직접 카르복시기를 갖고 있는 구조여도 좋다. 바람직하게는 폴리에스테르 수지에 직접 카르복시기를 갖고 있는 구조이다.

측쇄에 카르복시기를 갖는 폴리에스테르 수지(A)의 산가는 7 mg KOH/g 이상인 것이 바람직하다. 에폭시 화합물(B)과 충분히 가교가 진행되어, 내열성이 향상된다는 점에서, 보다 바람직하게는 10 mg KOH/g 이상이다. 또한, 산가가 40 mg KOH/g 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 30 mg KOH/g 이하이다. 또한, 측쇄에 갖는 카르복시에서 유래하는 산가가 5 mg KOH/g 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 10 mg KOH/g 이상이다. 산가가 상기 하한값 이상이면, 에폭시 화합물(B)과의 가교에 의해 내열성이 양호해지고, 산가가 상기 상한값 이하이면, 적절한 가교 밀도에 의해 분자 자체의 움직임이 억제되지 않고 에스테르 결합 교환이 일어나기 쉬워, 응력 완화나 연화가 충분해져 접착성이 양호해진다. 측쇄에 카르복시기를 갖는 폴리에스테르 수지(A)는, 분자 내에 에스테르 결합과 카르복시기를 다점에서 포함하는 것이 바람직하다.

[0028] 측쇄에 카르복시기를 갖는 폴리에스테르 수지(A)의 수 평균 분자량은 5000 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 10000 이상이며, 더욱 바람직하게는 12000 이상이다. 또한, 50000 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 25000 이하이며, 더욱 바람직하게는 20000 이하이다. 상기 범위 내로 함으로써, 측쇄에 카르복시기를 갖는 폴리에스테르 수지(A)의 산가를 제어하기 쉬워진다.

[0029] 측쇄에 카르복시기를 갖는 폴리에스테르 수지(A)의 유리 전이 온도는 0℃ 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 5℃ 이상이며, 더욱 바람직하게는 10℃ 이상이다. 한편, 상기 유리 전이 온도는 110℃ 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 85℃ 이하이며, 더욱 바람직하게는 65℃ 이하이다.

[0030] 측쇄에 카르복시기를 갖는 폴리에스테르 수지(A)는 분자 내에 측쇄(이하, 분기 구조라고도 함)를 갖고 있을 필요가 있다. 측쇄에 카르복시기를 갖는 폴리에스테르 수지(A)가 분기 구조를 갖기 위해서는, 그 원료가 되는 공중합 성분이 분기 구조를 갖고 있는 것이 바람직하다. 측쇄에 카르복시기를 갖는 폴리에스테르 수지(A)는, 고분자 폴리올(a)을 3가 이상의 폴리카르복실산 성분으로 반응(공중합)시켜 카르복시기를 부여한 것이 바람직하지만, 폴리카르복실산 성분과 폴리알코올 성분의 반응에 의해 얻어진, 반응 부위를 갖는 폴리에스테르에 카르복시기를 갖는 모노머를 추가하여 얻어진 것이어도 상관없다.

[0031] <고분자 폴리올(a)>

[0032] 측쇄에 카르복시기를 갖는 폴리에스테르 수지(A)에 이용되는 고분자 폴리올(a)의 산가는 0.1 mg KOH/g 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.2 mg KOH/g 이상이며, 더욱 바람직하게는 0.3 mg KOH/g 이상이다. 또한, 20 mg KOH/g 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 15 mg KOH/g 이하이며, 더욱 바람직하게는 10 mg KOH/g 이하이다.

[0033] 고분자 폴리올(a)의 유리 전이 온도는 -10℃ 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0℃ 이상이며, 더욱 바람직하게는 5℃ 이상이다. 또한, 100℃ 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 80℃ 이하이며, 더욱 바람직하게는 60℃ 이하이다.

[0034] 고분자 폴리올(a)의 수 평균 분자량은 1000 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 2000 이상이며, 더욱 바람직하게는 3000 이상이다. 또한, 30000 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 25000 이하이며, 더욱 바람직하게는 20000 이하이다.

[0035] 고분자 폴리올(a)은, 폴리카르복실산 성분과 폴리올 성분의 공중합물(고분자 폴리에스테르 폴리올)인 것이 바람직하다. 고분자 폴리에스테르 폴리올에 이용되는 폴리카르복실산 성분으로서는, 수지의 응집력을 올려, 강도를 향상시키는 관점에서, 방향족 디카르복실산 성분인 것이 바람직하다. 방향족 디카르복실산 성분으로서는, 특별히 한정되지 않고, 테레프탈산, 이소프탈산, 오르토프탈산, 나프탈렌디카르복실산, 비페닐디카르복실산, 디펜산을 들 수 있다. 또한, 술포테레프탈산, 5-술포이소프탈산, 4-술포프탈산, 4-술포나프탈렌-2,7-디카르복실산, 5-(4-술포페녹시)이소프탈산 등의 술포산기를 갖는 방향족 디카르복실산, 및 이들의 금속염, 암모늄염 등의 술포산 염기를 갖는 방향족 디카르복실산을 들 수 있다. 이들을 단독으로, 또는 2종 이상을 병용할 수 있다. 그중에서도 테레프탈산, 이소프탈산, 및 그 혼합물이 특히 바람직하다.

[0036] 그 외의 폴리카르복실산 성분으로서는, 1,4-시클로헥산디카르복실산, 1,3-시클로헥산디카르복실산, 1,2-시클로헥산디카르복실산 및 그 산 무수물 등의 지환족 디카르복실산, 숙신산, 아디프산, 아젤라산, 세바스산, 도데칸이산, 다이머산 등의 지방족 디카르복실산, 푸마르산, 말레산 및 그 산 무수물 등의 불포화 결합 함유 디카르복실산을 들 수 있다. 또한, 분자 구조 중에 티올기를 갖는 티오말산, 바이오매스 유래의 2,5-푸란디카르복실산(FDCA)도 사용할 수 있다.

[0037] 고분자 폴리에스테르 폴리올에 이용되는 폴리알코올 성분으로서는, 글리콜 성분인 것이 바람직하다. 글리콜 성분으로서는, 지방족 글리콜, 지환족 글리콜, 방향족 함유 글리콜, 또는 에테르 결합 함유 글리콜이 바람직하다.

지방족 글리콜의 예로서는, 에틸렌 글리콜, 1,2-프로필렌 글리콜, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 2-메틸-1,3-프로판디올, 2-메틸-1,3-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 2,2-디메틸-1,3-프로판디올, 1,6-헥산디올, 3-메틸-1,5-펜탄디올, 1,9-노난디올, 2-에틸-2-부틸프로판디올(DMH), 히드록시피발산네오펜틸글리콜에스테르, 디메틸올헵탄, 2,2,4-트리메틸-1,3-펜탄디올 등을 들 수 있다. 지환족 글리콜의 예로서는, 1,4-시클로헥산디올, 1,4-시클로헥산디메탄올, 트리시클로데칸디올, 트리시클로데칸디메틸올, 스피로글리콜, 수소화 비스페놀 A, 수소화 비스페놀 A의 에틸렌옥사이드 부가물 및 프로필렌옥사이드 부가물, 다이머디올 등을 들 수 있다. 에테르 결합 함유 글리콜의 예로서는, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 폴리테트라메틸렌 글리콜, 네오펜틸글리콜에틸렌옥사이드 부가물, 네오펜틸글리콜프로필렌옥사이드 부가물을 들 수 있다. 방향족 함유 글리콜의 예로서는 파라크실렌글리콜, 메타크실렌글리콜, 오르토크실렌글리콜, p-히드록시페네틸알코올, 1,4-페닐렌글리콜, 1,4-페닐렌글리콜의 에틸렌옥사이드 부가물, 비스페놀 A, 비스페놀 A의 에틸렌옥사이드 부가물 및 프로필렌옥사이드 부가물 등의 비스페놀류의 2개의 페놀성 수산기에 에틸렌옥사이드 또는 프로필렌옥사이드를 각각 1~수 몰 부가하여 얻어지는 글리콜류를 들 수 있다. 또한, 방향족 디카르복실산의 글리콜 변성물도 사용할 수 있고, 구체예로서는 테레프탈산의 에틸렌글리콜 변성물인 비스-2-히드록시에틸테레프탈레이트(BHET), 테레프탈산의 프로필렌글리콜 변성물, 이소프탈산의 에틸렌글리콜 변성물, 이소프탈산의 프로필렌글리콜 변성물, 오르토프탈산의 에틸렌글리콜 변성물, 오르토프탈산의 프로필렌글리콜 변성물 등을 들 수 있다. 또한, 방향족 디카르복실산의 글리콜 변성물의 다른 예로서는, 나프탈렌디카르복실산, 비페닐디카르복실산, 디펜산, 5-히드록시이소프탈산, 술포테레프탈산, 5-술포이소프탈산, 4-술포프탈산, 4-술포나프탈렌-2,7-디카르복실산, 5-(4-술포페녹시)이소프탈산, 술포테레프탈산 및/또는 이들의 금속염, 암모늄염 등의 술포산기 또는 술포산 염기를 갖는 방향족 디카르복실산 등의 글리콜 변성물 등을 예시할 수 있다. 이들을 단독으로, 또는 2종 이상을 병용할 수 있다.

[0038] 고분자 폴리에스테르 폴리올은, 3작용성 이상의 폴리카르복실산 성분 또는 3작용성 이상의 폴리올 성분을 포함해도 좋다. 고분자 폴리에스테르 폴리올에 이용되는 3작용성 이상의 폴리카르복실산 성분의 예로서는, 트리멜리트산, 트리메산, 에틸렌글리콜 비스(안히드로트리멜리테이트), 글리세롤 트리스(안히드로트리멜리테이트), 무수 트리멜리트산, 무수 피로멜리트산(PMDA), 옥시디프탈산 이무수물(OPDA), 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복실산 이무수물(BTDA), 3,3',4,4'-디페닐테트라카르복실산 이무수물(BPDA), 3,3',4,4'-디페닐술포테트라카르복실산 이무수물(DSDA), 4,4'-(헥사플루오로이소프로필리렌)디프탈산 이무수물(6FDA), 2,2'-비스[(디카르복시페녹시)페닐]프로판 이무수물(BSAA) 등의 화합물 등을 들 수 있다. 한편, 3작용성 이상의 폴리올의 예로서는, 글리세린, 트리메틸올에탄, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨 등을 들 수 있다.

[0039] 고분자 폴리에스테르 폴리올에 이용되는 그 외의 성분으로서, 5-히드록시이소프탈산, p-히드록시벤조산, p-히드록시페닐프로피온산, p-히드록시페닐아세트산, 6-히드록시-2-나프토산, 4,4-비스(p-히드록시페닐)발레릭산 등의 분자 구조 중에 수산기와 카르복시기를 갖는 옥시카르복실산 화합물을 사용할 수도 있다.

[0040] 고분자 폴리올(a)은, 수 평균 분자량 7,000 이상의 고분자 폴리올(a1)과 수 평균 분자량 1,000 이상 7,000 미만의 고분자 폴리올(a2)을 포함하는 2성분 이상의 고분자 폴리올을 포함하는 구성으로 해도 좋다. 상기한 구성으로 함으로써, 내열성을 보다 향상시키는 것이 가능하다. 즉, 장쇄의 고분자 폴리올(a1) 블록의 장쇄 분자가 내열성에 기여하는 한편, 단쇄의 고분자 폴리올(a2) 블록을 도입함으로써 내열성의 부여에 충분한 양의 카르복실산을 도입할 수 있다.

[0041] 측쇄에 카르복시기를 갖는 폴리에스테르 수지(A)에 있어서의, 고분자 폴리올(a1)과 고분자 폴리올(a2)의 공중합 비율은, 고분자 폴리올(a1)과 고분자 폴리올(a2)의 합계 100 질량부에 대해, 고분자 폴리올(a2)은 5 질량부 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 10 질량부 이상이며, 더욱 바람직하게는 20 질량부 이상이다. 또한, 50 질량부 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 40 질량부 이하이며, 더욱 바람직하게는 30 질량부 이하이다. 고분자 폴리올(a1)과 고분자 폴리올(a2)의 공중합 비율을 상기한 범위 내로 함으로써, 내열성을 보다 양호하게 할 수 있다.

[0042] 측쇄에 카르복시기를 갖는 폴리에스테르 수지(A)에 있어서의, 고분자 폴리올(a1)의 공중합량은 50 질량% 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 60 질량% 이상이며, 더욱 바람직하게는 70 질량% 이상이다. 또한, 90 질량% 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 85 질량% 이하이며, 더욱 바람직하게는 80 질량% 이하이다. 상기한 범위 내로 함으로써, 고분자 폴리올(a2)이나 3가 이상의 폴리카르복실산 성분의 공중합량과의 밸런스에 의해, 내열성이나 밀착성이 양호해진다.

[0043] <3가 이상의 폴리카르복실산 성분>

- [0044] 고분자 폴리올(a)과 반응(공중합)시키는 3가 이상의 폴리카르복실산 성분은, 분자 내에 카르복시기를 3개 이상 갖는 화합물이면 특별히 한정되지 않는다. 카르복시기는 분자 내에서 산 무수물 기를 형성하고 있어도 좋고, 그 경우에는 산 무수물 기 하나를 카르복시기 2개로 서센다. 3가 이상의 폴리카르복실산 성분의 예로서는, 트리멜리트산, 트리메스산, 에틸렌글리콜 비스(안히드로트리멜리테이트), 글리세롤 트리스(안히드로트리멜리테이트), 무수 트리멜리트산, 무수 피로멜리트산(PMDA), 옥시디프탈산 이무수물(ODPA), 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복실산 이무수물(BTDA), 3,3',4,4'-디페닐테트라카르복실산 이무수물(BPDA), 3,3',4,4'-디페닐술폰테트라카르복실산 이무수물(DSDA), 4,4'-(헥사플루오로이소프로필리텐)디프탈산 이무수물(6FDA), 2,2'-비스[(디카르복시페녹시)페닐]프로판 이무수물(BSAA) 등의 화합물을 들 수 있다.
- [0045] 측쇄에 카르복시기를 갖는 폴리에스테르 수지(A)에 있어서의, 고분자 폴리올(a)과 3가 이상의 폴리카르복실산 성분의 공중합 비율은, 고분자 폴리올(a) 100 질량부에 대해, 3가 이상의 폴리카르복실산 성분이 0.5 질량부 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1 질량부 이상이며, 더욱 바람직하게는 2 질량부 이상이다. 또한, 10 질량부 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 8 질량부 이하이며, 더욱 바람직하게는 5 질량부 이하이다. 3가 이상의 폴리카르복실산 성분의 공중합 비율이 상기 하한값 이상임으로써 가교량이 충분해지고, 내열성이 향상된다. 또한 상기 상한값 이하이면, 가교 밀도가 지나치게 높아지지 않고, 에스테르 결합 교환이 일어나기 쉬우며, 연화가 충분해져 밀착성이 향상된다.
- [0046] <쇄연장제>
- [0047] 측쇄에 카르복시기를 함유하는 폴리에스테르 수지(A)는, 전술한 효과를 손상시키지 않는 범위에서, 공중합 성분으로서, 고분자 폴리올(a1), 고분자 폴리올(a2), 및 3가 이상의 폴리카르복실산 성분 외에, 쇄연장제를 임의로 사용할 수 있다. 쇄연장제를 이용함으로써 효율적으로 산가를 부여할 수 있다. 쇄연장제를 이용하는 경우의 공중합량은, 고분자 폴리올(a) 100 질량부에 대해, 0.1 질량부 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.5 질량부 이상이며, 더욱 바람직하게는 1 질량부 이상이다. 또한, 5 질량부 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 4 질량부 이하이며, 더욱 바람직하게는 3 질량부 이하이다. 공중합량이 지나치게 많으면, 분자량이 오르기 어려워지거나, 쇄연장제끼리의 반응이 진행되어 바니시가 백탁하는 등의 현상이 발생하는 경우가 있다.
- [0048] 쇄연장제로서는, 분자량 1000 이하의 저분자 디올인 것이 바람직하고, 예컨대 2,2-디메틸-1,3-프로판디올이나 디메틸올부탄산 등을 들 수 있다. 이들을 단독으로, 또는 2종 이상을 병용할 수 있다. 그중에서도 용해성이나 상용성의 관점에서 2,2-디메틸-1,3-프로판디올이 바람직하다.
- [0049] 측쇄에 카르복시기를 갖는 폴리에스테르 수지(A)는, 전술한 효과를 손상시키지 않는 범위에서, 반응 촉매로서, 4급 암모늄염이나 3급 아민을 사용해도 좋다. 예컨대, 2-메틸이미다졸, 1,2-디메틸이미다졸, 2-에틸-4-메틸이미다졸, 2-페닐-4-메틸이미다졸, 또는 1-시아노에틸-2-에틸-4-메틸이미다졸 등의 이미다졸계 화합물; 트리에틸아민, 트리에틸렌디아민, N'-메틸-N-(2-디메틸아미노에틸)피페라진, N,N-디이소프로필에틸아민, N,N-디메틸아미노피리딘, 1,8-디아자비시클로(5,4,0)-운데센-7, 1,5-디아자비시클로(4,3,0)-노넨-5, 또는 6-디부틸아미노-1,8-디아자비시클로(5,4,0)-운데센-7 등의 3급 아민류 및 이들의 3급 아민류를 페놀, 옥틸산, 또는 4급화 테트라페닐보레이트염 등으로 아민염으로 한 화합물; 브롬화테트라메틸암모늄, 브롬화테트라에틸암모늄, 브롬화테트라-n-부틸암모늄, 염화테트라메틸암모늄, 염화트리메틸벤질암모늄, 염화트리에틸벤질암모늄, 수산화테트라메틸암모늄, 수산화트리메틸벤질암모늄, 수산화테트라-n-부틸암모늄 등의 4급 암모늄염을 들 수 있다.
- [0050] <에폭시 화합물(B)>
- [0051] 에폭시 화합물(B)로서는, 특별히 한정되지 않으나, 분자 내에 2개 이상의 에폭시기를 갖는 화합물인 것이 바람직하다. 분자 내에 2개 이상의 에폭시기를 갖는 화합물(에폭시 가교제)로서는, 측쇄에 카르복시기를 갖는 폴리에스테르 수지(A)의 카르복시기와 경화 반응하여, 가교하는 것이면 특별히 한정되지 않는다. 에폭시 화합물(B)을 이용함으로써 가교 폴리에스테르 수지(C)로부터 얻어지는 경화 도막은 3차원 가교를 형성하기 쉬워 내열성을 향상시키는 것이 가능해진다.
- [0052] 에폭시 화합물(B)로서, 그 외의 에폭시 화합물도 병용할 수 있다. 예컨대, 비스페놀 A 디글리시딜에테르, 비스페놀 S 디글리시딜에테르, 브롬화 비스페놀 A 디글리시딜에테르 등의 글리시딜에테르 타입, 헥사히드로프탈산 글리시딜에스테르, 다이머산글리시딜에스테르 등의 글리시딜에스테르 타입, 트리글리시딜 이소시아누레이트, 3,4-에폭시시클로헥실메틸카르복실레이트, 에폭시화 폴리부타디엔, 에폭시화 대두유 등의 지환족 또는 지방족 에폭사이드 등을 들 수 있고, 1종 단독으로 이용해도 2종 이상을 병용해도 상관없다.
- [0053] 에폭시 화합물(B)의 수 평균 분자량은, 가교 밀도의 관점에서, 100 이상 500 이하가 바람직하고, 200 이상 400

이하가 보다 바람직하다.

- [0054] <가교 폴리에스테르 수지(C)>
- [0055] 가교 폴리에스테르 수지(C)는, 상기 측쇄에 카르복시기를 갖는 폴리에스테르 수지(A)와 상기 에폭시 화합물(B)의 반응물이다. 또한, 가교 폴리에스테르 수지(C)는, (1) 에스테르 교환 측쇄(D)를 함유하거나, (2) 상기 에폭시 화합물(B)이, 제3급 아미노기를 갖는 에폭시아민 화합물(E)이거나의 적어도 한쪽의 구성을 갖는다. 즉, 가교 폴리에스테르 수지(C)는, (1) 및/또는 (2)의 구성을 갖는다. 측쇄에 카르복시기를 갖는 폴리에스테르 수지(A)와 에폭시 화합물(B)의 반응은 무용매하에서 행해도 좋고, 유기 용매 존재 중에서 행해도 좋다. 유기 용매는 측쇄에 카르복시기를 갖는 폴리에스테르 수지(A), 에폭시 화합물(B) 및 가교 폴리에스테르 수지(C)와 반응하지 않는 것이면 특별히 한정되지 않고, 예컨대 톨루엔, 크실렌 등의 방향족 유기 용매, 헵탄, 옥탄 등의 지방족 유기 용매, 메틸에틸케톤 등의 케톤계 용매, 테트라히드로푸란, 디에틸에테르 등의 에테르계 용매, 디메틸포름아미드, N-메틸피롤리돈 등의 아미드계 용매를 들 수 있다. 이들을 단독으로 사용할 수도 있고, 2종 이상을 병용할 수도 있다.
- [0056] 상기 반응의 반응 온도는, 80℃ 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 100℃ 이상이며, 더욱 바람직하게는 120℃ 이상이다. 또한, 200℃ 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 180℃ 이하이며, 더욱 바람직하게는 160℃ 이하이다.
- [0057] 상기 반응의 반응 시간은, 반응 온도에 따라서도 달라지지만, 30분 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1시간 이상이며, 더욱 바람직하게는 2시간 이상이다. 또한 10시간 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 8시간 이하이며, 더욱 바람직하게는 5시간 이하이다.
- [0058] 가교 폴리에스테르 수지(C)에 있어서의 측쇄에 카르복시기를 갖는 폴리에스테르 수지(A)와 에폭시 화합물(B)의 양비는, 측쇄에 카르복시기를 갖는 폴리에스테르 수지(A)의 측쇄의 카르복시기와, 에폭시 화합물(B)의 에폭시기 사이의 작용기 몰비를 기초로 결정 가능하다. 가교 반응 효율이나, 가교 후의 가교 폴리에스테르(C)에 있어서의 응력 완화의 관점에서, 상기 측쇄에 카르복시기를 갖는 폴리에스테르 수지(A)가 갖는 카르복시기에 대한 에폭시 화합물(B)이 갖는 에폭시기의 비율(카르복시기:에폭시기)은 100:50~100:150(몰부)이 바람직하고, 100:80~100:120(몰부)이 보다 바람직하다.
- [0059] 가교 폴리에스테르 수지(C)의 제조 방법의 일례로서는, 측쇄에 카르복시기를 갖는 폴리에스테르 수지(A), 에폭시 화합물(B) 및 에스테르 교환 측쇄(D)의 혼합물을 가열하여, 에폭시 개환 반응을 통해 가교 반응을 행함으로써 얻을 수 있다. 또는, 측쇄에 카르복시기를 갖는 폴리에스테르 수지(A)와 제3급 아미노기를 갖는 에폭시아민 화합물(E)의 혼합물을 가열하여, 에폭시 개환 반응을 통해 가교 반응을 행함으로써 얻을 수도 있다.
- [0060] 가교 폴리에스테르 수지(C)의 응력 완화 개시 온도는 100℃ 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 110℃ 이상이며, 더욱 바람직하게는 120℃ 이상이다. 상한은 특별히 한정되지 않으나, 공업적으로는 300℃ 이하이면 되고, 250℃ 이하여도 상관없다.
- [0061] 가교 폴리에스테르 수지(C)는, 레오미터를 이용하여 수직 응력 0.1 N을 인가하고, 전단 변형을 10%로 하여, 180℃에서 측정된 경우의 완화 탄성률이 초기 완화 탄성률의 0.37배에 도달하는 시간이 1×10^1 초~ 1×10^4 초인 것이 필요하다. 180℃에서 측정된 경우의 완화 탄성률이 초기 완화 탄성률의 0.37배에 도달하는 시간이 1×10^4 초 이하이면, 가교 폴리에스테르 수지가 적절한 응력 완화를 발현하여, 경화 수축에 의한 휘어짐의 문제나, 접착제를 통해 금속 기판에 절연 필름을 라미네이트, 혹은 반도체 탑재용 기판에 반도체 소자를 실장하는 경우에, 상이한 층의 열팽창의 차에 의한 크랙의 발생이나 회로 변형의 문제를 억제할 수 있다. 또한, 1×10^1 초 이상임으로써, 접착제로서 사용했을 때의 유출을 억제할 수 있다. 완화 탄성률이 초기 완화 탄성률의 0.37배에 도달하는 시간은, 바람직하게는 2×10^3 초 이하, 보다 바람직하게는 1×10^3 초 이하, 더욱 바람직하게는 5×10^2 초 이하이다. 또한, 5×10^1 초 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1×10^2 초 이상이다. 이 범위 내로 조정하기 위한 방법로서는, 예컨대 가교 폴리에스테르 수지(C)의 가교 밀도나 에스테르 교환 반응 속도에 의해 조정할 수 있고, 구체적으로는, 측쇄에 카르복시기를 갖는 폴리에스테르 수지(A)의 산가나, 에폭시 화합물(B)이나 제3급 아미노기를 갖는 에폭시아민 화합물(E)의 종류나 반응 비율, 에스테르 교환 측쇄(D)의 함유량 등에 의해 조정하는 방법을 예시할 수 있다.
- [0062] 가교 폴리에스테르 수지(C)는, 응력 완화 개시 온도 이상에 있어서의 탄성률이 0.1 MPa 이상 1.2 MPa 이하인 것이

바람직하다. 보다 바람직하게는 0.15 MPa 이상, 더욱 바람직하게는 0.2 MPa 이상이다. 또한 1.0 MPa 이하가 보다 바람직하고, 0.8 MPa 이하가 더욱 바람직하다. 응력 완화 개시 온도 이상에 있어서의 탄성률이 상기 범위 내에 있음으로써, 접촉 시트로서 이용한 경우에, 기재와 밀착하여, 기재 표면의 요철에 들어감으로써 접촉 강도를 향상시키고, 또한 우수한 절연 파괴 신뢰성을 발휘할 수 있다. 탄성률을 상기 범위 내로 조정하는 방법으로서, 예컨대 가교 폴리에스테르 수지(C)의 가교 밀도나 에스테르 교환 반응 속도에 의해 조절할 수 있고, 구체적으로는, 측쇄에 카르복시기를 갖는 폴리에스테르 수지(A)의 산가나, 에폭시 화합물(B)이나 제3급 아미노기를 갖는 에폭시아민 화합물(E)의 종류나 반응 비율, 에스테르 교환 촉매(D)의 함유량 등에 의해 조정하는 방법을 예시할 수 있다.

[0063] 또한 여기서 탄성률이란, 동적 점탄성 측정 장치를 이용하여, 주파수 1 Hz, 측정 온도 -100~250℃로 하여 측정하여, 응력 완화가 발생하기 시작한 온도에서의 저장 탄성률(E')의 값을 가리킨다.

[0064] <에스테르 교환 촉매(D)>

[0065] 에스테르 교환 촉매(D)는, 측쇄에 카르복시기를 갖는 폴리에스테르 수지(A)에 있어서의 에스테르기의 에스테르 교환 촉매이다. 에스테르 교환 촉매(D)에 의해, 가교 폴리에스테르 수지는, 고온에서 결합 교환이 가능한 「동적」 공유 결합 가교가 이루어지고, 이에 의해 실온에서는 고강도이며, 에스테르 결합 교환 활성화 온도 이상에서는, 기재나 필름에의 접착이 가능해지는 것 외에, 응력 완화가 발현되어, 절연층과 도체층의 열팽창의 차에 의한 크랙이나 회로 변형의 문제를 억제할 수 있다.

[0066] 에스테르 교환 촉매(D)로서는, 아세트산아연, 트리페닐포스핀, 1,5,7-트리아자비시클로[4.4.0]데카-5-엔, 1,8-디아자비시클로[5.4.0]운데센-7 등을 들 수 있고, 그중에서도 아세트산아연이 바람직하다.

[0067] 가교 폴리에스테르 수지(C)에 있어서의 에스테르 교환 촉매(D)의 함유량은, 측쇄에 카르복시기를 갖는 폴리에스테르 수지(A)의 역학 강도나 시료의 균일성의 관점이나, 가교 후의 가교 폴리에스테르(C)에 있어서의 응력 완화의 관점에서, 측쇄에 카르복시기를 갖는 폴리에스테르 수지(A)의 카르복시기 100 몰부에 대해, 10 몰부~40 몰부가 바람직하고, 10 몰부~30 몰부가 보다 바람직하다.

[0068] <제3급 아미노기를 갖는 에폭시아민 화합물(E)>

[0069] 가교 폴리에스테르 수지(C)에 있어서의 에폭시 화합물(B)은, 분자 내에 제3급 아미노기를 갖는 에폭시아민 화합물(E)이어도 좋다. 분자 내에 제3급 아미노기를 갖는 에폭시아민 화합물(E)의 제3급 아미노기는, 에스테르 교환 촉매(D)와 동일한 에스테르 교환 촉매 작용을 갖고 있고, 가교 폴리에스테르 수지(C)를 가열함으로써, 가교 폴리에스테르 수지(C)에 포함되는 수산기는, 에스테르 교환 촉매(D)를 배합하고 있지 않아도 제3급 아미노기의 작용에 의해 수산기 근방에 존재하는 에스테르기의 C-O 결합을 어택하여, 에스테르 교환 반응에 의한 결합 교환이 일어나, 응력 완화 거동을 발현할 수 있다.

[0070] 제3급 아미노기를 갖는 에폭시아민 화합물(E)로서는, 예컨대 N,N,N',N'-테트라글리시딜-m-크실릴렌디아민, 4,4'-메틸렌 비스(N,N-디글리시딜아닐린), 트리글리시딜파라아미노페놀 등을 들 수 있다. N,N,N',N'-테트라글리시딜-m-크실릴렌디아민은, 미쓰비시 가스 가가쿠 가부시카가이샤로부터 다작용성 에폭시 화합물 「TETRAD-X」로서 시판되고 있다. 트리글리시딜파라아미노페놀은, 미쓰비시 케미칼 가부시카가이샤로부터 「jER630」으로서 시판되고 있다. 4,4'-메틸렌비스(N,N-디글리시딜아닐린)은, 도쿄 가세이 고교 가부시카가이샤(TCI)로부터 입수할 수 있다. 제3급 아미노기를 갖는 에폭시아민 화합물(E)은 제3급 아미노기를 1분자 중에 복수 갖고 있는 것이 바람직하고, 구체적으로는, N,N,N',N'-테트라글리시딜-m-크실릴렌디아민, 4,4'-메틸렌 비스(N,N-디글리시딜아닐린)이 바람직하다. 제3급 아미노기를 1분자 중에 복수 갖고 있음으로써 에스테르 교환 촉매 작용을 보다 발휘하기 쉬워, 응력 완화 거동을 보다 발현하기 쉬워진다. 제3급 아미노기를 갖는 에폭시아민 화합물(E)은, 1종을 이용해도 좋고, 2종 이상을 이용해도 좋다. 또한, 제3급 아미노기를 갖는 에폭시아민 화합물(E)은, 제3급 아미노기를 갖지 않는 에폭시 화합물과 병용해도 좋다. 또한, 제3급 아미노기를 갖는 에폭시아민 화합물(E)과 에스테르 교환 촉매(D)를 병용하는 것도 바람직하다.

[0071] 제3급 아미노기를 갖는 에폭시아민 화합물(E)의 분자량은, 800 이하가 바람직하다. 분자량이 800 이하임으로써 에폭시아민 화합물이 폴리에스테르쇄 사이에 들어가, 3차원 가교를 형성하기 쉬워 내열성을 향상시킬 수 있다. 제3급 아미노기를 갖는 에폭시아민 화합물(E)의 분자량은, 보다 바람직하게는 700 이하, 더욱 바람직하게는 600 이하이다. 에폭시아민 화합물의 분자량의 하한은, 예컨대 250 이상이다.

[0072] 가교 폴리에스테르 수지(C)에 있어서의 제3급 아미노기를 갖는 에폭시아민 화합물(E)의 양비는, 측쇄에 카르복시기를 갖는 폴리에스테르 수지(A)의 카르복시기 100 몰부에 대해, 제3급 아미노기를 갖는 에폭시아민 화합물

(E)이 3~40 몰부인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 5 몰부 이상, 더욱 바람직하게는 10 몰부 이상이다. 또한, 35 몰부 이하가 보다 바람직하고, 더욱 바람직하게는 30 몰부 이하이다. 가교 폴리에스테르 수지(C)에 있어서의 제3급 아미노기를 갖는 에폭시아민 화합물(E)의 양비를 상기 범위 내로 함으로써, 가교 밀도가 적절해지고, 또한 가교 후의 가교 폴리에스테르(C)에 있어서의 응력 완화를 발휘할 수 있다.

[0073] <접착 시트>

[0074] 전술한 가교 폴리에스테르 수지(C)는, 접착 시트로서 적합하게 이용할 수 있다. 실시형태에 따른 접착 시트는, 가교 폴리에스테르 수지(C)로 이루어진 접착층을 갖고 있으면 되고, 기재층이나 이형층 등의 다른 층을 갖는 2층 이상의 접착 시트여도 좋으며, 가교 폴리에스테르 수지(C) 그 자체를 시트형으로 가공한 1층의 접착 시트로 해도 좋다. 실시형태에 따른 접착 시트는, 가교 폴리에스테르 수지(C)로 이루어진 접착층을 2층 이상 갖고 있어도 좋다.

[0075] 실시형태에 따른 접착 시트의 제작 방법에 대해서는, 가교 폴리에스테르 수지(C)를 가열 교반하여, 이형 처리 필름에 압출하는 핫멜트 코팅 방법, 용제에 가교 전의 폴리에스테르 수지 혼합물을 용해하여, 이형 처리 필름에 도포한 후, 용제를 건조 후 가교하는 방법, 또한 가교 전의 폴리에스테르 수지 혼합물을 수중 또는 용제 중에서 고속 교반하여, 수분산체로 한 것을 이형 처리 필름에 도포하여 수분을 건조 후 가교하는 방법 등을 들 수 있다. 또한, 이형 기재를 적층함으로써 기재의 보호층으로서 기능하고, 이형 기재를 사용함으로써, 접착 시트로부터 이형 기재를 이형하여, 또 다른 기재에 접착제층을 전사할 수 있다.

[0076] 가교 폴리에스테르 수지(C)를, 통상적인 방법에 따라, 각종 적층체에 도포, 건조시킴으로써, 접착 시트를 얻을 수 있다. 또한 건조 후, 접착제층에 이형 기재를 접착하면, 기재에의 뒷문음을 일으키지 않고 권취가 가능해져 조업성이 우수하고, 동시에 접착제층이 보호되기 때문에 보존성이 우수하며, 사용도 용이하다. 또한 이형 기재에 도포, 건조 후, 필요에 따라 다른 이형 기재를 접착하면, 접착제층 그 자체를 다른 기재에 전사하는 것도 가능해진다.

[0077] 이형 기재로서는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예컨대 상질지, 크래프트지, 물지, 글라신지 등의 종이의 양면에, 클레이, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 필러의 도포층을 형성하고, 또한 그 각 도포층 위에 실리콘계, 불소계, 알키드계의 이형제가 도포된 것을 들 수 있다. 또한, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌- α -올레핀 공중합체, 프로필렌- α -올레핀 공중합체 등의 각종 올레핀 필름 단독, 및 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트 등의 필름 상에 상기 이형제를 도포한 것도 들 수 있다. 이형 기재와 접착제층의 이형력, 실리콘이 전기 특성에 악영향을 주는 등의 이유에서, 상질지의 양면에 폴리프로필렌 필링 처리하고 그 위에 알키드계 이형제를 이용한 것, 또는 폴리에틸렌테레프탈레이트 상에 알키드계 이형제를 이용한 것이 바람직하다.

[0078] 또한, 접착제 조성물을 기재 상에 코팅하는 방법으로서, 특별히 한정되지 않으나, 콤팩트 코터, 리버스 롤 코터 등을 들 수 있다. 혹은, 필요에 따라, 프린트 배선판 구성 재료인 압연 동박, 또는 폴리이미드 필름에 직접 혹은 전사법으로 접착제층을 형성할 수도 있다. 건조 후의 접착제층의 두께는, 필요에 따라, 적절히 변경되지만, 바람직하게는 5~200 μm 의 범위이다. 접착 필름 두께를 5 μm 이상으로 함으로써 충분한 접착 강도를 얻을 수 있다.

[0079] <프린트 배선판>

[0080] 실시형태에 따른 「프린트 배선판」은, 도체 회로를 형성하는 금속박과 수지 기재로 형성된 적층체를 구성 요소로서 포함하는 것이다. 프린트 배선판은, 예컨대 금속 피복 적층체를 이용하여 서브트랙티브법 등의 종래 공지된 방법에 의해 제조된다. 필요에 따라, 금속박에 의해 형성된 도체 회로를 부분적으로 혹은 전면적으로 커버 필름이나 스크린 인쇄 잉크 등을 이용하여 피복한, 이른바 플렉시블 회로판(FPC), 플랫 케이블, 테이프 오토메이티드 본딩(TAB)용의 회로판 등을 총칭하고 있다.

[0081] 프린트 배선판은, 프린트 배선판으로서 채용될 수 있는 임의의 적층 구성으로 할 수 있다. 예컨대, 기재 필름층, 금속박층, 접착제층, 및 커버 필름층의 4층으로 구성되는 프린트 배선판으로 할 수 있다. 또한 예컨대, 기재 필름층, 접착제층, 금속박층, 접착제층, 및 커버 필름층의 5층으로 구성되는 프린트 배선판으로 할 수 있다.

[0082] 또한, 필요에 따라, 상기한 프린트 배선판을 2개 혹은 3개 이상 적층한 구성으로 할 수도 있다.

[0083] 기재는, 가교 폴리에스테르 수지(C)를 도포, 건조시켜, 접착제층을 형성할 수 있거나, 혹은 가교 폴리에스테르 수지(C)로 제작한 접착 시트를 접합시켜 라미네이트할 수 있는 것이면 특별히 한정되는 것은 아니다. 기재로서,

필름형 수지 등의 수지 기재, 금속판이나 금속박 등의 금속 기재, 종이류 등을 들 수 있다.

- [0084] 수지 기재로서는, 폴리에스테르 수지, 폴리아미드 수지, 폴리이미드 수지, 폴리아미드이미드 수지, 액정 폴리머, 폴리페닐렌술퍼드, 신디오택틱 폴리스티렌, 폴리올레핀계 수지, 및 불소계 수지 등을 예시할 수 있다. 바람직하게는 필름형 수지(이하, 기재 필름층이라고도 함)이다.
- [0085] 금속 기재로서는, 회로 기판에 사용 가능한 임의의 종래 공지된 도전성 재료가 사용 가능하다. 소재로서는, SUS, 구리, 알루미늄, 철, 스틸, 아연, 니켈 등의 각종 금속, 및 각각의 합금, 도금품, 아연이나 크롬 화합물 등 다른 금속으로 처리한 금속 등을 예시할 수 있다. 바람직하게는 금속박이고, 보다 바람직하게는 동박이다. 동박으로서는, 압연법이나 전기 분해법에 의해 제조되는 어느 쪽의 것이어도 사용할 수 있다. 금속박에는, 가교 폴리에스테르 수지 조성물층과의 접착력을 확보하는 것 등을 목적으로 하여, 조화(粗化) 처리 등의 물리적 표면 처리 혹은 산 세정 등의 화학적 표면 처리를 실시하고 있어도 좋다. 금속박의 두께에 대해서는 특별히 한정은 없으나, 바람직하게는 1 μm 이상이고, 보다 바람직하게는 3 μm 이상이며, 더욱 바람직하게는 10 μm 이상이다. 또한, 바람직하게는 50 μm 이하이고, 보다 바람직하게는 30 μm 이하이며, 더욱 바람직하게는 20 μm 이하이다. 두께가 지나치게 얇은 경우에는, 회로의 충분한 전기적 성능이 얻어지기 어려운 경우가 있고, 한편, 두께가 지나치게 두꺼운 경우에는 회로 제작 시의 가공 능률 등이 저하되는 경우가 있다. 금속박은, 통상, 물형의 형태로 제공되고 있다. 프린트 배선판을 제조할 때에 사용되는 금속박의 형태는 특별히 한정되지 않는다. 리본형의 형태의 금속박을 이용하는 경우, 그 길이는 특별히 한정되지 않는다. 또한, 그 폭도 특별히 한정되지 않으나, 250 ~ 500 cm 정도인 것이 바람직하다. 기재의 표면 조도(粗度)는 특별히 한정은 없으나, 바람직하게는 3 μm 이하이고, 보다 바람직하게는 2 μm 이하이며, 더욱 바람직하게는 1.5 μm 이하이다. 또한 실용상 바람직하게는 0.3 μm 이상이고, 보다 바람직하게는 0.5 μm 이상이며, 더욱 바람직하게는 0.7 μm 이상이다. 또한, 바람직하게는 3 μm 이하이고, 보다 바람직하게는 2 μm 이하이며, 더욱 바람직하게는 1.5 μm 이하이다.
- [0086] 종이류로서 상질지, 크래프트지, 롤지, 글라신지 등을 예시할 수 있다. 또한 복합 소재로서, 유리 에폭시 등을 예시할 수 있다.
- [0087] 가교 폴리에스테르 수지(C)와의 접착력, 내구성에서, 기재로서는, 폴리에스테르 수지, 폴리아미드 수지, 폴리이미드 수지, 폴리아미드이미드 수지, 액정 폴리머, 폴리페닐렌술퍼드, 신디오택틱 폴리스티렌, 폴리올레핀계 수지, 불소계 수지, SUS 강판, 동박, 알루미늄박, 또는 유리 에폭시가 바람직하다.
- [0088] <커버레이 필름>
- [0089] 실시형태에 따른 커버레이 필름은, 가교 폴리에스테르 수지(C)로 이루어진 접착제층과 절연 필름을 갖는 필름이며, 예컨대 상기한 프린트 배선판이나 회로 등의 부재를 보호하는 역할을 담당하는 필름이다. 상기 절연 필름으로서, 프린트 배선판용의 절연 필름으로서 종래 공지된 임의의 절연 필름이 사용 가능하다. 예컨대, 폴리이미드, 폴리에스테르, 폴리페닐렌술퍼드, 폴리테트라에틸렌, 폴리테트라에틸렌케톤, 아라미드, 폴리카보네이트, 폴리아릴레이트, 폴리아미드이미드, 액정 폴리머, 신디오택틱 폴리스티렌, 폴리올레핀계 수지 등의 각종 폴리머로 제조되는 필름이 사용 가능하다.
- [0090] <프린트 배선판의 제조 방법>
- [0091] 실시형태에 따른 프린트 배선판의 제조 방법의 일례로서는, 가교 폴리에스테르 수지(C)의 응력 완화 개시 온도 이상으로 가열하여, 접합시키는 공정에 의해 제작할 수 있다. 즉, 예컨대 전술한 각 층의 재료를 중첩시켜, 가교 폴리에스테르 수지(C)의 응력 완화 개시 온도 이상으로 가열하여, 접합시킴으로써, 가교 폴리에스테르 수지(C)의 특성으로부터, 경화 처리를 행하지 않아도 각 부재를 적층할 수 있어, 프린트 배선판을 얻을 수 있다.
- [0092] 바람직한 실시양태에서는, 커버레이 필름층에 가교 폴리에스테르 수지 조성물층을 적층한 제품(이하, 「커버레이 필름층 제품」이라고 함)을 제조한다. 한편, 기재 필름층에 금속박층을 적층하여 원하는 회로 패턴을 형성한 제품(이하, 「기재 필름층 2층 제품」이라고 함) 또는 기재 필름층에 가교 폴리에스테르 수지 조성물층을 적층하고, 그 위에 금속박층을 적층하여 원하는 회로 패턴을 형성한 제품(이하, 「기재 필름층 3층 제품」이라고 함)을 제조한다(이하, 기재 필름층 2층 제품과 기재 필름층 3층 제품을 합쳐 「기재 필름층 제품」이라고 함). 이와 같이 하여 얻어진 커버레이 필름층 제품과, 기재 필름층 제품을 접합시킴으로써, 4층 또는 5층의 프린트 배선판을 얻을 수 있다.
- [0093] 금속박층에 있어서의 회로의 형성은, 종래 공지된 방법을 이용할 수 있다. 에디티브법을 이용해도 좋고, 서브트랙티브법을 이용해도 좋다. 바람직하게는, 서브트랙티브법이다.

- [0094] 보강재층 제품은, 예컨대 폴리이미드 필름과 같이 부드럽게 권취 가능한 보강재의 경우, 보강재에 접착제를 도포하여 제조되는 것이 적합하다. 또한, 예컨대 SUS, 알루미늄 등의 금속판, 유리 섬유를 에폭시 수지로 경화시킨 판 등과 같이 딱딱하여 권취할 수 없는 보강판의 경우, 미리 이형 기재에 도포한 접착제를 전사 도포함으로써 제조되는 것이 적합하다. 또한, 필요에 따라, 도포된 접착제에 있어서의 가교 반응을 행할 수 있다.
- [0095] 얻어진 보강재층 제품은, 그대로 프린트 배선판 이면과의 접합에 사용되어도 좋고, 또한, 이형 필름을 접합시켜 보관한 후에 기재 필름층 제품과의 접합에 사용해도 좋다.
- [0096] 기재 필름층 제품, 커버레이 필름층 제품, 보강재층 제품은, 모두 실시형태에 따른 프린트 배선판용 적층체에 포함된다.
- [0097] <적층체>
- [0098] 실시형태에 따른 배선 기판은, 기재에 가교 폴리에스테르 수지(C)를 적층한 것(기재/접착제층의 2층 적층체), 또는 기재를 더 접합시킨 것(기재/접착제층/기재의 3층 적층체)이다. 여기서, 접착제층이란, 접착제 조성물을 기재에 도포하여, 건조시킨 후의 접착제 조성물의 층, 혹은 가교 폴리에스테르 수지로 제작한 접착 시트를 기재에 접합시켜, 라미네이트한 후의 접착제 조성물의 층을 말한다.
- [0099] 본원은 2021년 10월 14일에 출원된 일본국 특허 출원 제2021-168544호에 기초한 우선권의 이익을 주장하는 것이다. 2021년 10월 14일에 출원된 일본국 특허 출원 제2021-168544호의 명세서의 전체 내용이, 본원에 참고를 위해서 인용된다.
- [0100] **실시예**
- [0101] 본 발명을 더욱 상세히 설명하기 위해서 이하에 실시예, 비교예를 들지만, 본 발명은 실시예에 의해 조금이라도 한정되는 것이 아니다. 또한, 실시예, 비교예에 기재된 각 측정값은 다음의 방법에 의해 측정된 것이다. 또한, 특별히 언급이 없는 한, 「부」는 「질량부」, 「몰」은 「몰부」를 의미한다.
- [0102] (고분자 폴리올(A1-1)의 중합예)
- [0103] 교반기, 온도계, 유출용 냉각기를 장비한 반응 용기 내에, 테레프탈산 30 몰, 이소프탈산 69 몰, 무수 트리멜리트산 1 몰, 2-메틸-1,3-부탄디올 15 몰, 1,6-헥산디올 85 몰, 테트라부틸티타네이트 0.2 몰을 투입하고, 250℃까지 서서히 승온하며, 유출되는 물을 계외로 제거하면서 에스테르화 반응을 행하였다. 에스테르화 반응 종료 후 10 mmHg까지 서서히 감압하면서 초기 중합을 행하고 온도를 250℃까지 승온하며, 또한 1 mmHg 이하에서 소정의 토크가 될 때까지 후기 중합을 행하였다. 그 후, 질소로 상압으로 복귀시키고, 무수 트리멜리트산 1 몰을 투입하여, 220℃에서 30분간 반응시킴으로써 고분자 폴리올(A1-1)을 얻었다. 이와 같이 하여 얻어진 고분자 폴리올(A1-1)의 조성, 특성값을 표 1에 나타내었다.
- [0104] (고분자 폴리올(A1-2)의 중합예)
- [0105] 교반기, 온도계, 유출용 냉각기를 장비한 반응 용기 내에, 테레프탈산 50 몰, 이소프탈산 50 몰, 에틸렌글리콜 55 몰, 2,2-디메틸-1,3-프로판디올 45 몰, 테트라부틸티타네이트 0.2 몰을 투입하고, 250℃까지 서서히 승온하며, 유출되는 물을 계외로 제거하면서 에스테르화 반응을 행하였다. 에스테르화 반응 종료 후 10 mmHg까지 서서히 감압하면서 감압 초기 중합을 행하고 온도를 250℃까지 승온하며, 또한 1 mmHg 이하에서 소정의 토크가 될 때까지 후기 중합을 행함으로써 고분자 폴리올(A1-2)을 얻었다. 이와 같이 하여 얻어진 고분자 폴리올(A1-2)의 조성, 특성값을 표 1에 나타내었다.
- [0106] 고분자 폴리올(A1-3~A1-4)을 원료의 종류, 양비를 표 1에 나타내는 바와 같이 변경한 것 이외에는 고분자 폴리올(A1-1)과 동일한 방법에 의해 얻었다. 이들의 특성을 표 1에 나타내었다.
- [0107] <수 평균 분자량(Mn)>
- [0108] 시료(고분자 폴리올(A), 측쇄에 카르복시기를 갖는 폴리에스테르 수지(A))를, 시료 농도가 0.5 질량% 정도가 되도록 테트라히드로푸란에 용해 또는 희석하고, 구멍 직경 0.5 μm의 폴리스불화에틸렌제 멤브레인 필터로 여과한 것을 측정용 시료로 하였다. 테트라히드로푸란을 이동상(移動相)으로 하고 시차 굴절계를 검출기로 하는 겔 침투 크로마토그래피에 의해 수 평균 분자량을 측정하였다. 유속은 1 mL/분, 칼럼 온도는 30℃로 하였다. 분자량 표준에는 단분산 폴리스티렌을 사용하였다. 수 평균 분자량의 계산은, 분자량 1000 미만에 상당하는 부분을 생략하여 산출하였다.

[0109] <산가>

[0110] 시료(고분자 폴리올(A1), 측쇄에 카르복시기를 갖는 폴리에스테르 수지(A)) 0.2 g을 20 ml의 클로로포름에 용해하고, 지시약으로서 페놀프탈레인을 이용하여, 0.1 N의 수산화칼륨(KOH) 에탄올 용액으로 적정하였다. 이 적정량으로부터, 중화에 소비된 KOH의 mg 수를 수지 1 g당의 양으로 환산하여 산가(mg KOH/g)를 산출하였다.

[0111] <유리 전이 온도>

[0112] 세이코 덴시 고교 가부시키가이샤 제조의 시차 주사 열량 분석계 「DSC220형」으로, 시료(고분자 폴리올(A1), 측쇄에 카르복시기를 갖는 폴리에스테르 수지(A)) 5 mg을 알루미늄 팬에 넣고, 덮개를 눌러 밀봉하며, 한번 250 °C에서 5분 홀드한 후, 액체 질소로 급랭하고, 그 후 -100°C로부터 300°C까지 20°C/min의 승온 속도로 측정하였다. 얻어진 곡선의 변곡점을 유리 전이 온도로 하였다.

표 1

| | 성분 | 물질명 | A1-1 | A1-2 | A1-3 | A1-4 |
|------------|----------------|-------------------|-------|------|-------|-------|
| 조성 (몰%) | 다가 카르복실산 성분 | 테레프탈산 | 30 | 50 | 40 | 50 |
| | | 이소프탈산 | 69 | 50 | 39 | 49 |
| | | 아디프산 | | | 20 | |
| | | 무수 트리멜리트산 | 1 | | 1 | 1 |
| | 다가 알코올 성분 | 에틸렌글리콜 | | 55 | | |
| | | 2,2-디메틸-1,3-프로판디올 | | 45 | | |
| | | 2-메틸-1,3-부탄디올 | 15 | | 58 | 83 |
| | | 1,4-부탄디올 | | | 42 | 17 |
| | | 1,6-헥산디올 | 85 | | | |
| | 부가산 | 무수 트리멜리트산 | 1 | | 1 | 1 |
| 물성 | 수 평균 분자량(Mn) | | 15000 | 3000 | 12000 | 12000 |
| | 산가 (mgKOH/g) | | 5.1 | 0.3 | 6.5 | 5.6 |
| | 유리 전이 온도 (°C) | | 7 | 55 | 10 | 40 |
| | | | | | | |

[0113]

[0114] (측쇄에 카르복시기를 갖는 폴리에스테르 수지(A-1)의 합성에)

[0115] 교반기, 온도계, 환류관을 구비한 반응 용기 내에, 고분자 폴리올(A1-1) 80부, 고분자 폴리올(A1-2) 20부, 무수 피로멜리트산 2.6부, 톨루엔 100부를 투입하고, 80°C까지 서서히 승온시키면서 톨루엔에 용해시켰다. 용해 완료 후, 반응 촉매로서 트리에틸아민 0.05부를 첨가한 후, 105°C까지 서서히 승온하여 24시간 반응시켰다. 적외 분광법(IR)으로 반응 종료를 확인한 후, 톨루엔 54부로 희석함으로써, 측쇄에 카르복시기를 함유하는 폴리에스테르 수지(A-1)의 고형분 농도 40 질량%의 용해액을 얻었다. 이와 같이 하여 얻어진 측쇄에 카르복시기를 함유하는 폴리에스테르 수지(A-1)의 조성, 특성값을 표 2에 나타내었다.

[0116] (측쇄에 카르복시기를 갖는 폴리에스테르 수지(A-2~A-3)의 합성에)

[0117] 측쇄에 카르복시기를 갖는 폴리에스테르 수지(A-1)와 동일하게 측쇄에 카르복시기를 갖는 폴리에스테르 수지(A-2~A-3)를 얻었다.

표 2

| 측쇄에 카르복시기를 함유하는 폴리에스테르 수지 (A) | | | A-1 | A-2 | A-3 |
|-------------------------------|---------------|-------------------|-------|-------|-------|
| 조성 (질량부) | 고분자 폴리올 (a 1) | A1-1 | 80 | 80 | |
| | | A1-3 | | | 90 |
| | 고분자 폴리올 (a 2) | A1-2 | 20 | 20 | |
| | 테트라카르복실산 이무수물 | 무수 피로멜리트산 | 2.6 | 4.3 | 19.6 |
| | 쇄연장제 | 2,2-디메틸-1,3-프로판디올 | | 1 | 10 |
| 물성 | 수 평균 분자량 (Mn) | | 16000 | 15000 | 12000 |
| | 산가(mgKOH/g) | | 17 | 26 | 91 |
| | 유리 전이 온도 (°C) | | 15 | 15 | 10 |

[0118]

[0119]

<가교 폴리에스테르 수지 필름의 제작예>

[0120]

이하와 같이 하여, 필름 형상의 가교 폴리에스테르 수지(가교 폴리에스테르 수지 필름)를 제작하였다. 단막 시료(필름 시료 1)와 폴리이미드 필름/가교 폴리에스테르 수지 적층 시료(필름 시료 2)를 제작하여, 후술하는 각 평가에 이용하였다.

[0121]

(단막 시료(필름 시료 1)의 제작 방법)

[0122]

측쇄에 카르복시기를 갖는 폴리에스테르 수지(A)의 카르복시기의 양(몰 당량)과, 에폭시 화합물(B)의 에폭시기의 양(몰 당량)이 특정한 양비가 되도록, 측쇄에 카르복시기를 갖는 폴리에스테르 수지(A) 및 에폭시 화합물(B)을 NMP(N-메틸-2-피롤리돈)에 용해시켜, 고형분 35 질량%의 수지 용액을 얻었다. 다음으로, 별도로, 에스테르 교환 촉매(아세트산아연; Zn(OAc)₂)를 NMP(N-메틸-2-피롤리돈)에 용해시켜, 고형분 35 질량%의 촉매 용액을 얻었다.

[0123]

이들 2개의 용액을, 측쇄에 카르복시기를 갖는 폴리에스테르 수지(A)의 카르복시기의 양(몰 당량)과, 에스테르 교환 촉매의 양(몰 당량)을 특정한 양비가 되도록, 테플론(등록 상표) 몰드 내에서 혼합하고(이하, 가교 전 폴리에스테르 수지 조성물로 함), 그 후 용매를 히터상 80°C에서 휘발시켰다. 이 혼합 시료를, 온도 130°C에서 1시간, 140°C에서 1시간, 150°C에서 3시간, 순차 가열함으로써 단막 시료(두께 0.7 mm)를 얻었다. 이것을 필름 시료 1로 하였다.

[0124]

(폴리이미드 필름/가교 폴리에스테르 수지 적층 시료(필름 시료 2)의 제작 방법)

[0125]

수지 용액 및 촉매 용액을 상기 필름 시료 1과 동일한 방법에 의해 제작하고, 이들 2개의 용액을, 측쇄에 카르복시기를 갖는 폴리에스테르 수지(A)의 카르복시기의 양(몰 당량)과, 에스테르 교환 촉매의 양(몰 당량)을 특정한 양비가 되도록 혼합한 용해품을, 두께 12.5 μm의 폴리이미드 필름(가부시키가이샤 가네카 제조, 아피칼(등록 상표))에, 가교 폴리에스테르 수지층의 건조 후의 두께가 25 μm가 되도록 도포하고, 40°C에서 30분 건조시킨 후, 또한 130°C에서 1시간, 140°C에서 1시간, 150°C에서 3시간, 순차 건조시킴으로써 폴리이미드 필름/가교 폴리에스테르 수지 적층 시료를 얻었다. 이것을 필름 시료 2로 하였다.

[0126]

에폭시 화합물(B), 에스테르 교환 촉매(D)로서는 이하의 것을 이용하였다.

[0127]

B-1: 1,4-부탄디올디글리시딜에테르(에폭시기 수 2)

[0128]

B-2: 미쓰비시 케미컬사 제조 「JER630」(트리글리시딜과라아미노페놀, 에폭시기 수 3, 에폭시아민 화합물(E)에 해당함)

[0129]

B-3: 미쓰비시 가스 가가쿠사 제조 「TETRAD-X」(N,N,N',N'-테트라글리시딜-m-크실릴렌디아민, 에폭시기 수 4, 에폭시아민 화합물(E)에 해당함)

- [0130] D-1: 아세트산아연($Zn(OAc)_2$)
- [0131] <실시예 1>
- [0132] 측쇄에 카르복시기를 갖는 폴리에스테르 수지로서 (A-1)을, 에폭시 화합물 (B)로서 1,4-부탄디올 디글리시딜에테르를 이용하였다. 측쇄에 카르복시기를 갖는 폴리에스테르 수지(A)가 갖는 카르복시기의 양 100 몰부를 기준으로 하여, 각 재료를 표 3에 나타내는 양비가 되도록 배합하여, 가교 폴리에스테르 수지 필름인 단막 시료(필름 시료 1), 적층 시료(필름 시료 2)를 제작하였다. 얻어진 가교 폴리에스테르 수지 필름에 대해 성능 평가를 행한 결과를 표 3에 나타낸다.
- [0133] <실시예 2~9, 비교예 1~6>
- [0134] 실시예 1과 마찬가지로, 측쇄에 카르복시기를 갖는 폴리에스테르 수지(A)가 갖는 카르복시기의 양 100 몰부를 기준으로 하여, 측쇄에 카르복시기를 갖는 폴리에스테르 수지(A), 에폭시 화합물(B) 및 에스테르 교환 촉매(D)의 종류 및 양비를 표 3, 표 4에 나타내는 바와 같이 변경하여, 실시예 2~9, 비교예 1~6을 행하였다. 성능 평가 결과를 표 3, 표 4에 나타낸다. 또한, 비교예 4~6에서는, 측쇄에 카르복시기를 갖는 폴리에스테르 수지(A)를 대신하여 고분자 폴리오올(a1)을 이용하였다.
- [0135] <인장 시험>
- [0136] 가부시키가이샤 에이·앤드·디 제조 텐실론 만능 재료 시험기를 이용하여, 실온에서 측정하였다. 측정에는 두께 0.7 mm, 폭 1 cm, 길이 5 cm로 잘라낸 필름 시료 1을 이용하여, 인장 속도 20 mm/min으로 강도와 영률을 측정하였다.
- [0137] <응력 완화 시험>
- [0138] 레오미터 MCR302(Anton paar사 제조)를 이용하여, 온도 100℃~250℃ 사이에서 측정 온도 10℃마다 응력 완화 시험을 행하였다. 시험에는, 필름 시료 1로부터 잘라낸 직경 8 mm, 두께 0.7 mm의 디스크형 시험편을 이용하여, 시험은 N_2 가스 분위기하에서 행하였다. 시료의 미끄러짐을 방지하기 위해서, 수직 응력 0.1 N을 인가하였다. 전단 변형은 10%로 하였다. "응력 완화가 발생한다"란, 응력 완화 시험을 행했을 때에, 1×10^4 초 이내에 초기 응력 σ_0 과 응력 σ 의 비 σ/σ_0 이 0.7 이하가 되는 현상을 의미하고, 응력 완화가 발생하기 시작한 온도를 응력 완화 개시 온도로 한다.
- [0139] 응력 완화 시간(180℃)은, 180℃에서 측정했을 때의 탄성률이 초기 탄성률의 $1/e(=0.37)$ 배가 된 시간을 표에 기재하였다. 결과를 표 3, 표 4에 나타낸다.
- [0140] 도 1에, 실시예 1의 응력 완화 측정의 결과를 도시한다. 종축은 초기 응력(σ_0)으로 규격화한 응력(σ)을 나타내고 있고, 횡축은 경과 시간(초)을 나타내고 있다. 도 1로부터 명백한 바와 같이, 측정 온도 100℃에서는 현저한 응력 완화는 보이지 않았던 것에 반하여, 150℃ 이상의 고온에서는 현저한 응력 완화가 보였다. 이것은, 고온하에 있어서 에스테르 교환 반응이 진행되어, 응력 분산이 발현된 것에 기인하고 있다고 생각된다. 또한, 측정 온도를 150℃로부터 더욱 상승시키면, 응력 완화 속도는 온도 상승과 함께 커지고 있다는 것을 알 수 있다. 이것은, 에스테르 교환 반응이 온도에 의해 활성화된 것에 기인하고 있다고 생각된다.
- [0141] <동적 점탄성 측정>
- [0142] DVA-200(아이티 케이소쿠 세이교 가부시키가이샤 제조)을 이용하여, 필름 시료 1에 대해 -100℃에서 250℃까지의 범위에서 동적 점탄성을 측정하였다. 측정은, 대기하에서 온도 변화 속도 4℃/min으로 행하고, 측정 주파수는 1 Hz로 하였다. 응력 완화 측정에 있어서, 응력 완화가 발생하기 시작한 온도에 있어서의 저장 탄성률(E')의 값을 표 3, 표 4에 나타낸다.
- [0143] <PI/Cu박 박리 강도(접착성)>
- [0144] 필름 시료 2의 가교 폴리에스테르 수지층과, 두께 49 μm 의 구리 피복 적층판(닛테츠 케미칼 & 머티리얼 가부시키가이샤 제조, ESPANEX 시리즈, Cu/폴리이미드/Cu=12/25/12 μm)의 압연 동박의 광택면이 접하도록 접합시켰다. 170℃에서 20.4 kgf/cm²의 가압하에 280초간 프레스하여 접착함으로써, 박리 강도 평가용 라미네이트 샘플을 얻었다. 응력 완화 개시 온도가 150℃ 이상이고, 170℃의 라미네이트 조건에서는 충분히 접착하지 않은 경우에 대해서는, 180℃, 200℃, 220℃로 프레스 온도를 올려 샘플 제작을 행하였다(이하, 라미네이트 온도라고 함). 박

리 강도는, 25℃에 있어서, 필름을 당기고, 인장 속도 50 mm/min으로 90° 박리 시험을 행하여, 박리 강도를 측정하였다. 이 시험은 상온에서의 접착 강도를 나타내는 것이다. 결과를 표 3, 표 4에 나타낸다.

- [0145] <평가 기준>
- [0146] ◎: 1.0 N/mm 이상
- [0147] ○: 0.5 N/mm 이상 1.0 N/mm 미만
- [0148] △: 0.35 N/mm 이상 0.5 N/mm 미만
- [0149] ×: 0.35 N/mm 미만
- [0150] <상태(常態) 땀납 내열성>
- [0151] 상기 PI/Cu박 박리 강도 측정과 동일한 방법으로 샘플을 제작하고, 2.0 cm×2.0 cm의 샘플편을 가열한 땀납욕에 1분간 플로우트하며, 팽창이 발생하지 않는 상한의 온도를 10℃ 피치로 측정하였다. 구체적으로는, 250℃로부터 개시하여, 10℃씩 280℃까지 가온하였다. 이 시험에 있어서, 측정값이 높은 쪽이 양호한 내열성을 갖는 것을 나타낸다. 결과를 표 3, 표 4에 나타낸다.
- [0152] <평가 기준>
- [0153] ○: 270℃ 이상에서도 팽창 없음
- [0154] △: 260℃ 이상 270℃ 미만에서 팽창 발생함
- [0155] ×: 260℃ 미만에서 팽창 있음
- [0156] <매립성>
- [0157] 필름 시료 2를 라인/스페이스=50 μm/50 μm로 회로가 형성된 빗형의 시험 패턴에 접합시켰다. 시험 패턴에는, 두께 50 μm의 폴리이미드로 이루어진 지지 기판 위에 형성된 Cu 배선의 선폭(라인) 선간 폭(스페이스)이, 라인/스페이스=50 μm/50 μm인 빗형 배선 패턴이며, 한쪽 10개, 양쪽 합계로 20개를 교대로 배치한 평가용 기관을 이용하였다. 접합은, 회로면이 시료 2의 가교 폴리에스테르 수지층과 접하도록 하여, 2 MPa의 가압하에 280초간 진공 프레스하여, 매립성 평가용 샘플을 제작하였다. 진공 프레스 시의 온도 조건은 상기한 라미네이트 온도와 동일하게 하였다. 프레스 후의 샘플을 기엔스 제조 디지털 마이크로스코프(VHX-2000)를 이용하여 회로 사이에 접착 제층이 매립되어 있는지를 관찰하였다. 결과를 표 3, 표 4에 나타낸다.
- [0158] <평가 기준>
- [0159] ○: 회로 사이에 접착제층이 매립되어 있다.
- [0160] ×: 매립이 부족하여, 회로 사이에 공극이 보여진다.
- [0161] <절연 파괴 신뢰성>
- [0162] 상기한 매립성 평가용 샘플과 동일한 방법에 의해, 절연 파괴 신뢰성 평가용 샘플을 제작하였다. 얻어진 절연 파괴 신뢰성용 샘플에 200 V 전압을 인가하고, 85℃ 85% RH(상대 습도)의 고온 고습하에서의 절연 저항값을 전압 인가 후, 0~250시간 계속해서 평가하였다. 결과를 표 3, 표 4에 나타낸다. 도 2에 실시예 5, 7의 절연 파괴 신뢰성의 결과를 도시한다.
- [0163] <평가 기준>
- [0164] ◎: 0~250시간에서의 저항값이 1×10^{10} Ω을 초과해 있고, 외관에 변화가 없다.
- [0165] ○: 0~250시간에서의 저항값이 $1 \times 10^8 \sim 1 \times 10^{10}$ Ω이고, 외관에 변화가 없다.
- [0166] ×: 0~250시간에서의 저항값이 1×10^8 Ω 미만, 또는, 외관 이상(이온 마이그레이션의 발생)이 보여진다.
- [0167] <장기 내열 접착성>
- [0168] 상기한 PI/Cu박 박리 강도 측정과 동일한 방법에 의해, 장기 내열 접착성용의 샘플을 제작하였다. 150℃에서 1000시간 대기 중에서 가열한 샘플을 인장 속도 50 mm/min으로 90° 박리하였다. 결과를 표 3, 표 4에

나타낸다.

- [0169] <평가 기준>
- [0170] ○: 150℃ 1000시간 경과 후의 90° 박리 강도가 1.0 N/mm 초과이다.
- [0171] ○: 150℃ 1000시간 경과 후의 90° 박리 강도가 0.5~1.0 N/mm이다.
- [0172] ×: 150℃ 1000시간 경과 후의 90° 박리 강도가 0.5 N/mm 미만이다.
- [0173] <내절곡성>
- [0174] 필름 시료 2를 두께 49 μm의 구리 피복 적층판(닛테츠 케미컬 & 머티리얼 가부시킴가이샤 제조, ESPANEX 시리즈, Cu/폴리이미드/Cu=12/25/12 μm)의 압연 동박의 광택면이 접하도록 접합시켰다. 20.4 kgf/cm²의 가압하에 280초간 프레스하여 접착함으로써 평가용 샘플을 얻었다. 프레스 시의 온도 조건은 상기한 라미네이트 온도와 동일하게 하였다.
- [0175] 이 샘플을 10 cm×1 cm의 스트립형으로 커트하고, 테스트 산고 가부시킴가이샤 제조 BE-202MIT 내절도 시험기를 사용하여, 하중 300 g, 척 개방 0.25 mm, 척 선단 R=0.38 mm의 조건으로 하여, 크랙이 발생했을 때의 절곡 횟수를 기록하였다. 결과를 표 3, 표 4에 나타낸다.
- [0176] <평가 기준>
- [0177] ○: 250회 이상의 절곡에서 크랙 발생 없음
- [0178] ○: 200회 이상의 절곡에서 크랙 발생 없음
- [0179] ×: 200회 미만에서 크랙 발생
- [0180] <실온 보존 안정성>
- [0181] (1) 겔 분율
- [0182] 필름 시료 1을 0.125 g 계량하여, 메틸에틸케톤 25 mL에 실온에서 2시간 침지한 후, 겔 성분만을 진공 건조기로 80℃, 1시간 건조시켜, 중량을 측정하였다. 하기 식에 의해, 겔 분율을 계산하였다.
- [0183] 겔 분율(%)=침지·건조 후의 겔 성분의 중량÷시험 전의 시료의 중량×100
- [0184] 실온 보존 안정성(겔 분율)이란, 25℃에서 가교 폴리에스테르 수지 필름(필름 시료 1)을 보관한 경우의 겔 분율을 개시 시 및 6개월 경과 시에서 측정하여, 초기값으로부터의 변화율을 평가하였다. 변화율은 하기 식과 같이, 6개월 경과 전후의 겔 분율(%)의 차의 절대값으로 하였다.
- [0185] 변화율=|6개월 경과 시의 겔 분율(%)−개시 시의 겔 분율(%)|
- [0186] <평가 기준>
- [0187] ○: 변화율이 10 미만이다.
- [0188] △: 변화율이 10 이상 25 미만이다.
- [0189] ×: 변화율이 25 이상이다.
- [0190] (2) 연화 거동의 유무
- [0191] 실온 보존 안정성(연화 거동)이란, 필름 시료 1을 25℃에서 장기(6개월) 보관했을 때의 결합 교환 반응에 의한 연화 거동의 유무를 응력 완화 측정에 의해 평가한 것이다.
- [0192] 25℃에서 6개월 보관 후의 필름 시료 1을 상기한 응력 완화 시험과 동일 조건으로 측정하여, 연화 거동의 유무를 평가하였다.
- [0193] 결과로서, 25℃에서 6개월간 보관 후의 샘플에 있어서 응력 완화가 보여진다고 하는 것은, 결합 교환에 의한 연화 특성을 유지하고 있어, 실온 장기 보존 기간 중에 초기 거동과 변화가 없다는 것을 나타낸다. 결과는 표 3, 표 4에 나타낸다.
- [0194] <평가 기준>

- [0195] ○: 연화 거동 있음(응력 완화가 발생함)
- [0196] ×: 연화 거동 없음(응력 완화가 발생하지 않음)

표 3

| 실시예-비교예 | 실시예 1 | 실시예 2 | 실시예 3 | 실시예 4 | 실시예 5 | 실시예 6 | 실시예 7 | 실시예 8 | 실시예 9 | |
|------------------|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | | | | | | | | | | A-1 |
| 조성 | 측체에 카르복시기를 갖는 폴리에스테르 수지(A)의 종류 | | | | | | | | | |
| | B-1 | 50 | 50 | 90 | - | - | 25 | 50 | - | - |
| | B-2 | - | - | - | 33 | - | - | - | - | - |
| 물성 | 에폭시 혼합물(B) (물부/(A)의 카르복시기 100 물부) | | | | | | | | | |
| | B-3 | - | - | - | - | 25 | 25 | 12.5 | - | 25 |
| | 에스테르 교환 촉매(D) (물부/(A)의 카르복시기 100 물부) | | | | | | | | | |
| | D-1 | 20 | 10 | 20 | 20 | 20 | - | 10 | 20 | 20 |
| | 응력 완화 개시 온도 | ℃ | 120 | 150 | 150 | 180 | 180 | 170 | 160 | 180 |
| | 응력 완화 시간 (180℃) | sec | 308 | 330 | 322 | 3732 | 3590 | 1075 | 330 | 9000 |
| 성능 평가 | 응력 완화를 발현하는 온도 이상에 있어서의 탄성률 | | | | | | | | | |
| | 인장 시험(강도) | MPa | 0.264 | 0.529 | 0.101 | 0.975 | 0.667 | 0.169 | 0.275 | 0.531 |
| | 인장 시험(영률) | MPa | 6.3 | 6.4 | 1.2 | 3.7 | 8.6 | 15.9 | 8.5 | 7.2 |
| | 인장 시험(영률) | GPa | 0.003 | 0.004 | 0.001 | 0.004 | 0.04 | 0.008 | 0.003 | 0.006 |
| | 라미네이트 온도 | ℃ | 170 | 170 | 170 | 170 | 200 | 220 | 180 | 170 |
| | PI/Cu박 박리 강도 | - | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | 상대 팽창 내열성 | - | ○ | ○ | ○ | △ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | 매립성 | - | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | 절연 파괴 신뢰성 | - | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | 강기 내열 접촉성 | - | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 내열극성 | - | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | |
| 실온 보존 안정성(겔 분율) | - | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | |
| 실온 보존 안정성(연화 거동) | - | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | |

[0197]

표 4

| 실시에·비교예 | 실시에·비교예 | 비교예 1 | 비교예 2 | 비교예 3 | 비교예 4 | 비교예 5 | 비교예 6 |
|------------------|---|--------------------|--------------------|--------|-------|-------|-------|
| | | | | | | | |
| 조성 | 촉매에 카르복시기를 갖는 폴리에스테르 수지(A)의 종류 | A-1 | A-1 | A-3 | A1-1 | A1-3 | A1-4 |
| | 에폭시 화합물(B) (물부/(A)의 카르복시기 100 물부) | 50 | - | 50 | 50 | 50 | 50 |
| | 에스테르 교환 촉매(D) (물부/(A)의 카르복시기 100 물부) | - | 33 | - | - | - | - |
| 물성 | 응력 완화 개시 온도 | 없음 | > 250 | > 250 | 20 | 20 | 20 |
| | 응력 완화 시간 (180℃) | - | >10000 | >10000 | - | - | - |
| | 응력 완화를 발현하는 온도 이상에 있어서의 탄성률 | 150℃에서 측정 1.249 | 170℃에서 측정 1.711 | - | - | - | - |
| 성능 평가 | 인장 시험(강도) | 6.3 | 3.7 | 15.5 | - | - | - |
| | 인장 시험(영률) | 0.004 | 0.005 | 0.04 | - | - | - |
| | 라미네이트 온도 | 220 | 220 | 220 | - | - | - |
| | PI/Cu막 박리 강도 | - | - | - | - | - | - |
| | 상태 펄납 내열성 | - | - | - | - | - | - |
| | 매립성 | - | - | - | - | - | - |
| | 절연 파괴 신뢰성 | - | - | - | - | - | - |
| | 장기 내열 점착성 | - | - | - | - | - | - |
| | 내절곡성 | - | - | - | - | - | - |
| | 실온 보존 안정성(켈 본물) | x | o | o | o | o | o |
| 실온 보존 안정성(연화 거동) | x | o | o | o | o | o | |

[0198]

[0199]

표 3, 표 4로부터 명백한 바와 같이, 실시예 1~9에서는, 실온 보존 안정성이 우수하고, 가교 구조에 의해 고강도를 가지며, 접착 시트로서 기재(폴리이미드, 동박)와 우수한 접착성, 땀납 내열성, 및 절연 파괴 신뢰성을 갖는다. 이에 대해, 비교예 1은 에스테르 교환 촉매(D)를 갖지 않아, 응력 완화성을 나타내지 않았기 때문에, 라미네이트 온도에서의 기재에의 접착이 부족하여, 폴리이미드 필름과의 적층체인 필름 시료 2를 제작할 수 없어, 성능 평가를 할 수 없었다. 비교예 2~3에서는, 응력 완화는 보여졌으나, 180℃에서는 완화 탄성률이 1×10⁴초 이내에 초기 완화 탄성률의 0.37배에 도달하지 않고, 결합 교환에 의한 연화 거동을 충분히 나타내지 않으며, 라미네이트 온도에서의 기재에의 접착이 부족하여, 폴리이미드 필름과의 적층체인 필름 시료 2를 제작할 수 없어, 성능 평가를 할 수 없었다. 비교예 4~6은, 폴리에스테르 수지가 촉매에 카르복시기를 갖고 있지 않기 때문에, 에폭시 화합물과의 가교 밀도가 낮아, 도막을 제작할 수 없어 평가할 수 없었다.

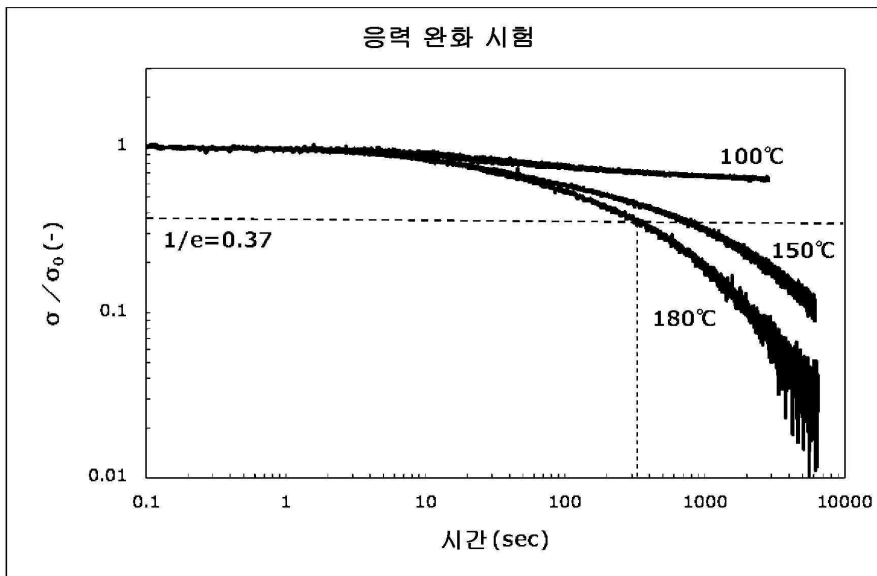
산업상 이용가능성

[0200]

본 발명의 가교 폴리에스테르 수지는, 폴리이미드, 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름 등의 수지 기재나 동박 등의 금속 기재와 높은 접착성을 갖고, 높은 내열성을 얻을 수 있으며, 실온 보존 안정성, 절연 파괴 신뢰성(전기 특성)도 우수하다. 또한 고온 시에는 연화 거동을 나타내기 때문에 기재에의 추종성을 갖고, 또한 기재 사이의 열팽창 차이에 의한 크랙 등의 문제를 발생시키지 않고 접착하는 것을 가능하게 한다. 그 때문에 본 발명의 가교 폴리에스테르 수지는, 접착제나 접착 시트로서 사용할 수 있고, 특히 상기 특성에 의해, 프린트 배선판 용도에 있어서 유용하다.

도면

도면1



도면2

