



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년08월18일

(11) 등록번호 10-1545430

(24) 등록일자 2015년08월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B32B 27/34 (2006.01) *B32B 27/20* (2006.01)

C08G 73/10 (2006.01) *H05K 9/00* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2013-7032169

(22) 출원일자(국제) 2012년12월20일

심사청구일자 2013년12월04일

(85) 번역문제출일자 2013년12월04일

(65) 공개번호 10-2014-0014270

(43) 공개일자 2014년02월05일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2012/008167

(87) 국제공개번호 WO 2013/099173

국제공개일자 2013년07월04일

(30) 우선권주장

JP-P-2011-283611 2011년12월26일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

JP2010084072 A

WO2009110387 A1

WO2011089922 A1

(73) 특허권자

미쯔이가가꾸가부시끼가이샤

일본국 도쿄도 미나토쿠 히가시심바시 1초메 5반 2고

(72) 발명자

이이다 겐지

일본 2990265 지바켄 소테가우라시 나가우라 580-32 미쯔이 가가꾸 가부시끼가이샤 내

도미타 유스케

일본 2990265 지바켄 소테가우라시 나가우라 580-32 미쯔이 가가꾸 가부시끼가이샤 내

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

장수길, 이중희

전체 청구항 수 : 총 13 항

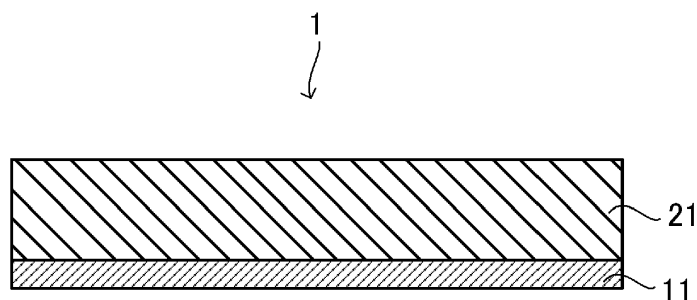
심사관 : 김정희

(54) 발명의 명칭 다층 성형체 및 그 제조 방법, 및 전자파 실드 부재 및 방열성 부재

(57) 요약

본 발명에 따른 다층 성형체(1)는, 바인더 수지 및 30체적% 이상, 95체적% 이하의 무기 필러가 함유된 바인더 수지/필러 복합체(21)와, 바인더 수지/필러 복합체(21) 중 적어도 하나의 주면 상에 적층된 밀착성 보강 수지층(11)을 구비한다. 밀착성 보강 수지층(11)은, 두께가 50nm 이상, 9 μ m 이하, 유리 전이 온도가 120℃ 이상, 260℃ 미만이고, 주쇄에 탄소수 3 이상의 지방족 유닛을 포함하는 폴리이미드 수지를 주성분으로 한다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

이마가와 기요미

일본 2990265 지바켄 소테가우라시 나가우라
580-32 미쯔이 가가꾸 가부시끼가이샤 내

기바 시게오

일본 2990265 지바켄 소테가우라시 나가우라
580-32 미쯔이 가가꾸 가부시끼가이샤 내

명세서

청구범위

청구항 1

삭제

청구항 2

삭제

청구항 3

바인더 수지 및 30체적% 이상, 95체적% 이하의 무기 필러가 함유된 바인더 수지/필러 복합체와,

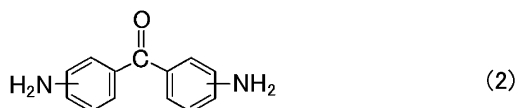
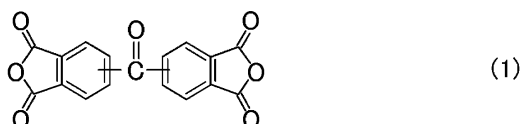
상기 바인더 수지/필러 복합체 중 적어도 하나의 주면 상에 적층된 밀착성 보강 수지층을 구비하고,

상기 밀착성 보강 수지층은, 두께가 50nm 이상, 9 μ m 이하, 유리 전이 온도가 120℃ 이상, 260℃ 미만이고, 주쇄에 탄소수 3 이상의 지방족 유닛을 포함하는 폴리이미드 수지를 포함하는 폴리이미드 조성물을 포함하여 이루어지고,

상기 폴리이미드 수지는, 테트라카르복실산 이무수물과 디아민의 중축합 유닛을 포함하는 폴리이미드이며, 상기 테트라카르복실산 이무수물 및 상기 디아민 중 적어도 한쪽에 벤조페논 골격을 포함하고, 또한, 분자 말단에 아미노기를 포함하며, (i) 상기 테트라카르복실산 이무수물이 하기 식(1)로 표시되는 벤조페논 골격을 갖는 방향족 테트라카르복실산 이무수물을 포함하거나, (ii) 상기 폴리이미드를 구성하는 디아민이 하기 식(2)로 표시되는 벤조페논 골격을 갖는 방향족 디아민을 포함하거나, 또는 상기 (i)과 (ii)를 둘다 만족하고,

상기 폴리이미드 수지는, 상기 식(1)로 표시되는 벤조페논 골격을 갖는 방향족 테트라카르복실산 이무수물과 상기 식(2)로 표시되는 벤조페논 골격을 갖는 방향족 디아민의 합계 함유량이, 상기 폴리이미드 수지를 구성하는 테트라카르복실산 이무수물과 디아민의 합계에 대하여 5몰% 이상, 49몰% 이하이며, 또한 아민 당량이 4,000 이상, 20,000 이하이며,

상기 폴리이미드 수지를 구성하는 테트라카르복실산 이무수물 a몰과, 상기 디아민 b몰의 몰비 a/b가 0.95~0.999인 다층 성형체.



청구항 4

제3항에 있어서,

상기 폴리이미드 수지는, 테트라카르복실산 이무수물과 디아민의 중축합 유닛을 포함하는 폴리이미드이며, 상기 탄소수 3 이상의 지방족 유닛은, 상기 디아민의 적어도 일부에 포함되고, 그 비율은, 전체 디아민 유닛의 5몰% 이상인 것을 특징으로 하는 다층 성형체.

청구항 5

제3항에 있어서,

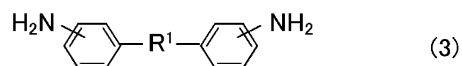
상기 폴리이미드 수지는, 테트라카르복실산 이무수물과 디아민의 중축합 유닛을 포함하는 폴리이미드이며, 전체

테트라카르복실산 이무수물 유닛 중에 비페닐테트라카르복실산 이무수물이 40mol% 이상, 90mol% 이하 포함되어 있는 것을 특징으로 하는 다층 성형체.

청구항 6

제3항에 있어서,

상기 폴리이미드 수지는, 테트라카르복실산 이무수물과 디아민의 중축합 유닛을 포함하는 폴리이미드이며, 상기 디아민이, 하기 식 (3)으로 표시되는 지방족 디아민, 또는 하기 식 (4)로 표시되는 지방족 디아민, 또는 둘다를 포함하는, 폴리이미드 수지 조성물인 것을 특징으로 하는 다층 성형체.



(식(3) 중, R^1 은 주쇄에 N 원자, O 원자를 포함할 수 있는 상기 탄소수 3 이상의 지방족 유닛이며, 상기 주쇄를 구성하는 원자수의 합계가 3 내지 500이며; 상기 탄소수 3 이상의 지방족 유닛은, C, N, H, O 중 어느 하나의 1 이상의 원자를 포함하여 이루어지는 측쇄를 더 가질 수 있고, 상기 측쇄 1개당 원자수의 합계는 10 이하임)



(식(4) 중, R^2 는, 주쇄에 N 원자, O 원자를 포함할 수 있는 탄소수 3 이상의 지방족 유닛이며, 상기 주쇄를 구성하는 원자수의 합계가 3 내지 500이며; 상기 지방족 유닛은, C, N, H, O 중 어느 하나의 1 이상의 원자를 포함하여 이루어지는 측쇄를 더 가질 수 있고, 상기 측쇄 1개당 원자수의 합계는 10 이하임)

청구항 7

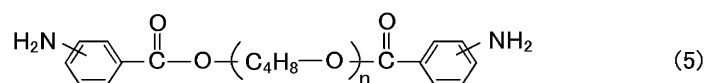
제6항에 있어서,

상기 식(3)의 R^1 또는 상기 식(4)의 R^2 는, 알킬렌옥시기 또는 폴리알킬렌옥시기를 포함하는 주쇄를 갖는 지방족 유닛이며, 상기 알킬렌옥시기의 알킬렌 부분 및 상기 폴리알킬렌옥시기를 구성하는 알킬렌옥시 유닛의 알킬렌 성분의 탄소수가 1 내지 10인 것을 특징으로 하는 다층 성형체.

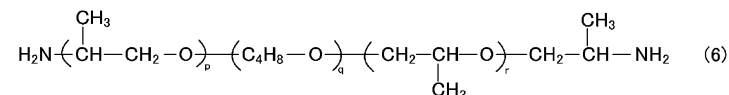
청구항 8

제6항에 있어서,

상기 식(3)으로 표시되는 지방족 디아민이 하기 식(5)로 표시되는 화합물이며, 상기 식(4)로 표시되는 지방족 디아민이, 하기 식(6)으로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 다층 성형체.



(식(5) 중, n은 1 내지 50의 정수를 나타냄)



(식(6) 중, p, q 및 r은 각각 독립적으로 0 내지 10의 정수를 나타내되; 단, p+q+r은 1 이상임)

청구항 9

제3항에 있어서,

상기 식(1)로 표시되는 벤조페논 골격을 갖는 방향족 테트라카르복실산 이무수물은, 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복실산 이무수물 및 2,3',3,4'-벤조페논테트라카르복실산 이무수물로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상이며, 상기 식(2)로 표시되는 벤조페논 골격을 갖는 방향족 디아민은, 3,3'-디아미노벤조페논, 3,4'-디아미노벤조페논 및 4,4'-디아미노벤조페논으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 다층

성형체.

청구항 10

제3항에 있어서,

적어도 하나의 주면의 최표면에도 접착재층이 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 다층 성형체.

청구항 11

주체에 탄소수 3 이상의 지방족 유닛을 포함하는 폴리이미드 수지를 포함하는 폴리이미드 조성물을 포함하여 이루어지는, 두께가 50nm 이상, 9 μ m 이하인 밀착성 보강 수지층을 형성하고,

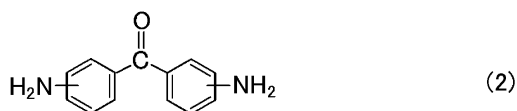
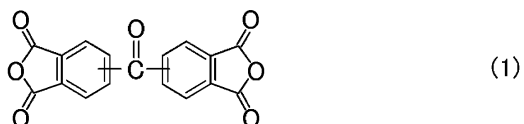
상기 밀착성 보강 수지층 상에 바인더 수지 및 30체적% 이상, 95체적% 이하의 무기 필러가 함유된 바인더 수지/필러 복합체의 적층체를 형성하는 공정을 포함하고,

상기 밀착성 보강 수지층의 유리 전이 온도가 120℃ 이상, 260℃ 미만이며,

상기 폴리이미드 수지는, 테트라카르복실산 이무수물과 디아민의 중축합 유닛을 포함하는 폴리이미드이며, 상기 테트라카르복실산 이무수물 및 상기 디아민 중 적어도 한쪽에 벤조페논 골격을 포함하고, 또한, 분자 말단에 아미노기를 포함하며, (i) 상기 테트라카르복실산 이무수물이 하기 식(1)로 표시되는 벤조페논 골격을 갖는 방향족 테트라카르복실산 이무수물을 포함하거나, (ii) 상기 폴리이미드를 구성하는 디아민이 하기 식(2)로 표시되는 벤조페논 골격을 갖는 방향족 디아민을 포함하거나, 또는 상기 (i)과 (ii)를 둘다 만족하고,

상기 폴리이미드 수지는, 상기 식(1)로 표시되는 벤조페논 골격을 갖는 방향족 테트라카르복실산 이무수물과 상기 식(2)로 표시되는 벤조페논 골격을 갖는 방향족 디아민의 합계 함유량이, 상기 폴리이미드 수지를 구성하는 테트라카르복실산 이무수물과 디아민의 합계에 대하여 5몰% 이상, 49몰% 이하이며, 또한 아민 당량이 4,000 이상, 20,000 이하이며,

상기 테트라카르복실산 이무수물을 a몰, 상기 디아민을 b몰로 할 때, 몰비 a/b를 0.95~0.999로 하여 상기 폴리이미드 수지의 중합을 행하는 다층 성형체의 제조 방법.



청구항 12

삭제

청구항 13

제11항에 있어서,

상기 밀착성 보강 수지층은, 폴리이미드 전구체에 대하여 이미드화율이 80% 이상으로 되도록 하고, 유기 용매에 녹인 폴리이미드 조성물을 도포·건조하여 얻는 것을 특징으로 하는 다층 성형체의 제조 방법.

청구항 14

제11항에 있어서,

상기 밀착성 보강 수지층은, 이형 기재 상에 적층하고, 상기 바인더 수지/필러 복합체를 적층한 후에, 상기 이형 기재를 상기 밀착성 보강 수지층으로부터 박리하는 것을 특징으로 하는 다층 성형체의 제조 방법.

청구항 15

제3항 내지 제10항 중 어느 한 항에 기재된 다층 성형체를 구비하는 전자파 실드 부재.

청구항 16

제3항 내지 제10항 중 어느 한 항에 기재된 다층 성형체를 구비하는 방열성 부재.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 다층 성형체 및 그 제조 방법에 관한 것이다. 또한, 상기 다층 성형체를 구비하는 전자파 실드 부재 및 방열성 부재에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 종래부터 전자 부재에 사용되는 방열성 부재나 전자파 실드 부재에는, 에폭시 수지나 실리콘 수지, 아크릴 고무 등의 바인더 수지에 열전도성 필러, 전기 전도성 필러, 자성 필러 등의 무기 필러를 고밀도로 복합화한 시트 형상의 바인더 수지/필러 복합체가 사용되고 있다. 예를 들어, 특허문헌 1에는, 알루미늄 등의 금속 입자를 폴리 에스테르계 수지, 에틸렌-아세트산 비닐 공중합체 등의 바인더 수지에 결합시킨 방열 시트가 개시되어 있다.

[0003] 특허문헌 2에 있어서는, 무기 필러의 고충전화에 대하여 시트 형상 성형체가 단단하거나 무르게 되어버리는 문제를 개선하기 위해서, 가소제나 유연화제로서 고무 성분이나 오일 등을 바인더 수지에 첨가하는 방법이 제안되어 있다. 그러나, 특허문헌 2의 방법에 있어서는, 가소제나 유연화제로서 고무 성분이나 오일 등을 첨가함으로써, 내열성 악화를 초래한다는 문제가 있었다. 이로 인해, 땀납 리플로우 공정 등을 필요로 하는 고온 처리 프로세스를 갖는 제품에는 부적합하였다. 내열성을 향상시키는 방법으로서 열가교제를 첨가하는 방법이 있지만, 열가교제의 가교에 의해 열가소성이 상실되고, 시트의 유연성이나 요철부나 절곡부에의 적용이 곤란해질 우려가 있다.

[0004] 특허문헌 3에 있어서는, 카본 섬유 보강 폴리이미드벤조옥사졸 복합체가 제안되어 있다. 구체적으로는, 폴리아미드산 용액 중에 카본 섬유 포백(패브릭)을 침지하여 함침시키고, 폴리아미드산 용액을 함침한 카본 섬유를 들어 올려 여분의 폴리아미드산 용액을 짜내고, 얻어진 폴리이미드 전구체 복합체를 가열하여 카본 섬유 보강 폴리이미드 복합체를 얻는 방법이 제안되어 있다. 특허문헌 3의 방법에 있어서는, 성형물의 강도를 개선할 수 있지만, 탄성률이 높아져버려, 전자 기기 내의 요철부나 절곡부 등에의 적용이 곤란하다는 문제가 있었다. 또한, 특허문헌 4에 있어서는, 비표면적이 20 내지 110m²/g인 카본 분말을 5 내지 60mol% 충전한 바인더 수지를 포함하여 이루어지는 전자파 흡수체를 PET나 폴리이미드 등의 고강도 기재 상에 도포 성형하여 보강하는 방법이 제안되어 있다. 또한, 특허문헌 5에 있어서는, 실록산 잔기 함유 폴리이미드를 포함하는 바인더 수지에 도전성 필러가 분산하여 이루어지는 도전성 접착층과 보호층의 적층체를 포함하여 이루어지는 실드 필름이 개시되어 있다.

[0005] 최근에는, 자동차 제어를 위한 각종 용도에 파워 디바이스가 탑재되어 있다. 이 파워 디바이스의 고기능화·고성능화, 전자 부품의 경박단소화에 수반하여, 발열량이나 발생하는 전자파가 증대하고 있다. 이로 인해, 열이나 전자파에 의한 오동작을 방지하기 위한 기술이 극히 중요해지고 있다. 이러한 상황하, 방열성 부재나 전자파 실드 부재에 있어서는, 특허문헌 4, 5 등의 종래 기술보다 고성능화·고신뢰성화를 실현하는 기술이 강하게 요구되고 있었다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2007-048809호 공보
(특허문헌 0002) 일본 특허 공개 제2008-163145호 공보
(특허문헌 0003) 일본 특허 공개 제2010-168562호 공보
(특허문헌 0004) 일본 특허 공개 제2006-19399호 공보

(특허문헌 0005) 일본 특허 공개 제2010-161324호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 상기 배경을 감안하여 이루어진 것이며, 그 목적으로 하는 점은, 무기 필러의 기능을 효과적으로 이끌어내면서, 유연성이 우수하고, 또한 신뢰성이 높은 다층 성형체 및 그 제조 방법, 및 상기 다층 성형체를 구비하는 방열성 부재, 전자파 실드 부재를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

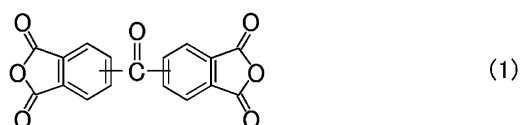
[0008] 본 발명에 따른 다층 성형체는, 바인더 수지 및 30체적% 이상, 95체적% 이하의 무기 필러가 함유된 바인더 수지/필러 복합체와, 상기 바인더 수지/필러 복합체 중 적어도 하나의 주면 상에 적층된 밀착성 보강 수지층을 구비한다. 상기 밀착성 보강 수지층은, 두께가 50nm 이상, 9 μ m 이하, 유리 전이 온도가 120℃ 이상, 260℃ 미만이고, 주쇄에 탄소수 3 이상의 지방족 유닛을 포함하는 폴리이미드 수지를 주성분으로 하는 폴리이미드 조성물을 포함하여 이루어지는 것이다.

[0009] 본 발명에 따른 다층 성형체에 의하면, 밀착성 보강 수지층으로서, 탄소수 3 이상의 지방족 유닛을 갖는 폴리이미드 수지를 사용함으로써, 또한, 유리 전이 온도가 120℃ 이상, 260℃ 미만인 것을 사용함으로써, 높은 내열성을 실현하면서 우수한 유연성을 제공할 수 있다. 게다가, 밀착성 보강 수지층의 두께를 50nm 이상, 9 μ m 이하로 하고 있으므로 바인더 수지/필러 복합체의 무기 필러의 기능을 효과적으로 이끌어내면서 보강성·밀착성을 겸비할 수 있다.

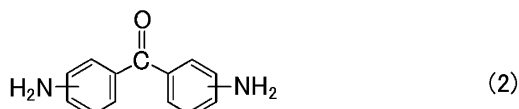
[0010] 본 발명에 따른 다층 성형체의 바람직한 일 형태에는, 상기 폴리이미드 수지가, 테트라카르복실산 이무수물과 디아민의 중축합 유닛을 포함하는 폴리이미드이며, 상기 테트라카르복실산 이무수물 및 상기 디아민 중 적어도 한쪽에 벤조페논 골격을 포함하고, 또한, 분자 말단에 아미노기를 포함하는 것이 있다.

[0011] 본 발명에 따른 다층 성형체의 바람직한 일 형태에는, 상기 폴리이미드 수지가, 테트라카르복실산 이무수물과 디아민의 중축합 유닛을 포함하는 폴리이미드이며, 상기 테트라카르복실산 이무수물이, 하기 식(1)로 표시되는 벤조페논 골격을 갖는 방향족 테트라카르복실산 이무수물 및/또는 상기 폴리이미드를 구성하는 디아민이, 하기 식(2)로 표시되는 벤조페논 골격을 갖는 방향족 디아민을 포함하고,

[0012] 상기 식(1)로 표시되는 벤조페논 골격을 갖는 방향족 테트라카르복실산 이무수물과 상기 식(2)로 표시되는 벤조페논 골격을 갖는 방향족 디아민의 합계 함유량이, 상기 폴리이미드 수지를 구성하는 테트라카르복실산 이무수물과 디아민의 합계에 대하여 5mol% 이상, 49mol% 이하이며, 또한 아민 당량이 4,000 이상, 20,000 이하인 폴리이미드 수지를 포함하는 것이 있다.



[0013]

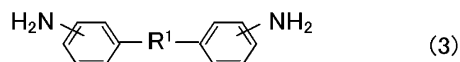


[0014]

[0015] 본 발명에 따른 다층 성형체의 바람직한 일 형태에는, 상기 폴리이미드 수지가, 테트라카르복실산 이무수물과 디아민의 중축합 유닛을 포함하는 폴리이미드이며, 상기 탄소수 3 이상의 지방족 유닛은, 상기 디아민의 적어도 일부에 포함되고, 그 비율은, 전체 디아민 유닛의 5mol% 이상인 것이 있다.

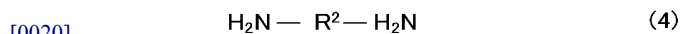
[0016] 본 발명에 따른 다층 성형체의 바람직한 일 형태에는, 상기 폴리이미드 수지가, 테트라카르복실산 이무수물과 디아민의 중축합 유닛을 포함하는 폴리이미드이며, 전체 테트라카르복실산 이무수물 유닛 중에 비페닐테트라카르복실산 이무수물이 40mol% 이상, 90mol% 이하 포함되어 있는 것이 있다.

[0017] 본 발명에 따른 다층 성형체의 바람직한 일 형태에는, 상기 폴리이미드 수지가, 테트라카르복실산 이무수물과 디아민의 중축합 유닛을 포함하는 폴리이미드이며, 상기 디아민이, 하기 식(3) 및/또는 (4)로 표시되는 지방족 디아민을 포함하는, 폴리이미드 수지 조성물인 것이 있다.



[0018]

[0019] (식(3) 중, R^1 은 주쇄에 N 원자, O 원자를 포함할 수 있는 상기 탄소수 3 이상의 지방족 유닛이며, 상기 주쇄를 구성하는 원자수의 합계가 3 내지 500이며; 상기 탄소수 3 이상의 지방족 유닛은, C, N, H, O 중 어느 하나의 1 이상의 원자를 포함하여 이루어지는 측쇄를 더 가질 수 있고, 상기 측쇄 1개당 원자수의 합계는 10 이하임)

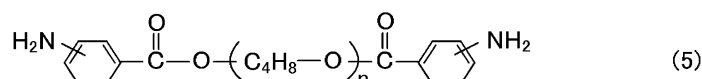


[0020]

[0021] (식(4) 중, R^2 는, 주쇄에 N 원자, O 원자를 포함할 수 있는 탄소수 3 이상의 지방족 유닛이며, 상기 주쇄를 구성하는 원자수의 합계가 3 내지 500이며; 상기 지방족 유닛은, C, N, H, O 중 어느 하나의 1 이상의 원자를 포함하여 이루어지는 측쇄를 더 가질 수 있고, 상기 측쇄 1개당 원자수의 합계는 10 이하임)

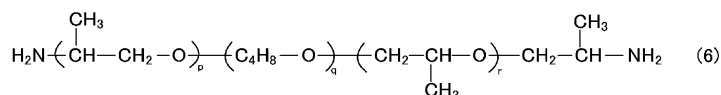
[0022] 본 발명에 따른 다층 성형체의 바람직한 일 형태에는, 상기 식(3)의 R^1 또는 상기 식(4)의 R^2 가, 알킬렌옥시 또는 폴리알킬렌옥시를 포함하는 주쇄를 갖는 지방족 유닛이며, 상기 알킬렌옥시의 알킬렌 부분 및 상기 폴리알킬렌옥시를 구성하는 알킬렌옥시 유닛의 알킬렌 성분의 탄소수가 1 내지 10인 것이 있다.

[0023] 본 발명에 따른 다층 성형체의 바람직한 일 형태에는, 상기 식(3)으로 표시되는 지방족 디아민이 하기 식(5)로 표시되는 화합물이며, 상기 식(4)로 표시되는 지방족 디아민이, 하기 식(6)으로 표시되는 화합물인 것이 있다.



[0024]

[0025] (식(5) 중, n은 1 내지 50의 정수를 나타냄)



[0026]

[0027] (식(6) 중, p, q 및 r은 각각 독립적으로 0 내지 10의 정수를 나타내며; 단, p+q+r은 1 이상임)

[0028] 본 발명에 따른 다층 성형체의 바람직한 일 형태에는, 상기 식(1)로 표시되는 벤조페논 골격을 갖는 방향족 테트라카르복실산 이무수물은, 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복실산 이무수물 및 2,3',3,4'-벤조페논테트라카르복실산 이무수물로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상이며, 상기 식(2)로 표시되는 벤조페논 골격을 갖는 방향족 디아민은, 3,3'-디아미노벤조페논, 3,4'-디아미노벤조페논 및 4,4'-디아미노벤조페논으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상인 것이 있다.

[0029] 본 발명에 따른 다층 성형체의 바람직한 일 형태에는, 적어도 하나의 주면의 최표면에도 접착재층이 형성되어 있는 것이 있다.

[0030] 본 발명에 따른 다층 성형체의 제조 방법은, 주쇄에 탄소수 3 이상의 지방족 유닛을 포함하는 폴리이미드 수지를 주성분으로 하는 폴리이미드 조성물을 포함하여 이루어지는, 두께가 50nm 이상, 9μm 이하인 밀착성 보강 수지층을 형성하고, 상기 밀착성 보강 수지층 상에 바인더 수지 및 30체적% 이상, 95체적% 이하의 무기 필러가 함유된 바인더 수지/필러 복합체의 적층체를 형성하는 공정을 구비한다. 상기 밀착성 보강 수지층의 유리 전이 온도는, 120℃ 이상, 260℃ 미만이다.

[0031] 본 발명에 따른 다층 성형체의 제조 방법의 바람직한 일 형태에는, 상기 폴리이미드 수지가, 테트라카르복실산 이무수물과 디아민의 중축합 유닛을 포함하는 폴리이미드이며, 상기 테트라카르복실산 이무수물 및 상기 디아민 중 적어도 한쪽에 벤조페논 골격을 포함하고, 또한, 분자 말단에 아미노기를 포함하는 것이 있다.

[0032] 본 발명에 따른 다층 성형체의 제조 방법의 바람직한 일 형태에는, 상기 밀착성 보강 수지층이, 폴리이미드 전구체에 대하여 이미드화율이 80% 이상으로 되도록 하고, 유기 용매에 녹인 폴리이미드 조성물을 도포·건조함

으로써 얻은 것이 있다.

[0033] 본 발명에 따른 다층 성형체의 제조 방법의 바람직한 일 형태에는, 상기 밀착성 보강 수지층을 이형 기재 상에 적층하고, 상기 바인더 수지/필러 복합체를 적층한 후에, 상기 이형 기재를 상기 밀착성 보강 수지층으로부터 박리하는 공정에 의해 제조하는 것이 있다.

[0034] 본 발명에 따른 전자과 실드 부재는, 상기 형태의 다층 성형체를 구비하는 것이다.

[0035] 본 발명에 따른 방열 부재는, 상기 형태의 다층 성형체를 구비하는 것이다.

발명의 효과

[0036] 본 발명에 따르면, 무기 필러의 기능을 효과적으로 이끌어내면서, 유연성이 우수하고, 또한 신뢰성이 높은 다층 성형체 및 그 제조 방법, 및 상기 다층 성형체를 구비하는 방열성 부재, 전자과 실드 부재를 제공할 수 있다는 우수한 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0037] 도 1은 제1 실시 형태에 따른 다층 성형체의 일례를 나타내는 모식적 단면도이다.

도 2a는 변형예에 관한 다층 성형체의 일례를 나타내는 모식적 단면도이다.

도 2b는 변형예에 관한 다층 성형체의 일례를 나타내는 모식적 단면도이다.

도 2c는 변형예에 관한 다층 성형체의 일례를 나타내는 모식적 단면도이다.

도 3a는 제1 실시 형태에 따른 다층 성형체의 제조 방법의 일례를 나타내는 모식적 단면도이다.

도 3b는 제1 실시 형태에 따른 다층 성형체의 제조 방법의 일례를 나타내는 모식적 단면도이다.

도 4는 제2 실시 형태에 따른 다층 성형체의 일례를 나타내는 모식적 단면도이다.

도 5는 제4 실시 형태에 따른 다층 성형체의 일례를 나타내는 모식적 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0038] 이하, 본 발명을 적용한 실시 형태의 일례에 대하여 설명한다. 또한, 본 발명의 취지에 합치하는 한, 다른 실시 형태도 본 발명의 범주에 포함되는 것은 물론이다. 또한, 이후의 도면에 있어서의 각 부재의 크기나 비율은, 설명의 편의상의 것이고, 실제의 것과 반드시 일치하지는 않는다. 또한, 본 명세서에 있어서 「임의의 수 A 내지 임의의 수 B」 라는 기재는, 수 A 및 수 A보다 큰 범위이며, 또한 수 B 및 수 B보다 작은 범위를 의미한다.

[0039] [제1 실시 형태]

[0040] 도 1에, 제1 실시 형태에 따른 다층 성형체의 일례의 모식적 단면도를 나타낸다. 도 1의 다층 성형체(1)는, 밀착성 보강 수지층(11)과 바인더 수지/필러 복합체(21)의 적층체를 포함하여 이루어진다. 밀착성 보강 수지층(11)의 한 주면 상에 바인더 수지/필러 복합체(21)가 적층되어 있다. 밀착성 보강 수지층(11)은, 바인더 수지/필러 복합체(21)의 지지체로서의 역할을 담당한다. 바인더 수지/필러 복합체(21)는, 방열성 기능을 갖는다.

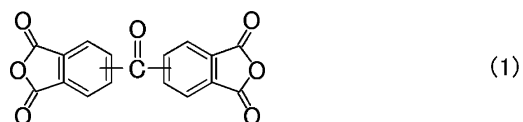
[0041] 다층 성형체(1)는, 방열성 부재로서 적절하게 이용할 수 있다. 방열성 부재는, 다층 성형체(1) 그 자체이어도 되고, 다층 성형체(1)와 다른 부재를 포함하여 이루어지는 것이어도 된다. 다른 부재는, 예를 들어 금속박, 기재 등이다. 기재는, 실리콘, 세라믹스, 수지 또는 금속 등으로 구성될 수 있다. 금속의 예에는, 구리, 알루미늄, SUS, 철, 마그네슘, 니켈 및 알루미늄 등이 포함된다. 수지의 예에는, 우레탄 수지, 에폭시 수지, 아크릴 수지, 폴리이미드 수지, PET 수지, 폴리아미드 수지, 폴리아미드이미드 수지 등이 포함된다.

[0042] 다층 성형체(1)를 갖는 방열성 부재를 요방열(要放熱) 디바이스에 접착 또는 고정하게 함으로써, 요방열 디바이스로부터 발생하는 열을 다층 성형체(1)에 의해 효율적으로 방열시킬 수 있다. 요방열 디바이스는, 예를 들어 자동차 제어를 위하여 사용되는 전력 제어용 파워 디바이스이다. 또한, 본 명세서에서 말하는 요방열 디바이스에는, 전자 회로 기관 부재, 반도체 디바이스, 리튬 이온 전지 부재, 태양 전지 부재, 액정 디스플레이 등의 플랫 패널 디스플레이의 광원 장치나 TFT 기관, 휴대 전화에 탑재되는 대규모 집적 회로(LSI) 등의 전자 부품, LED, 형광등 등을 사용한 조명 기구 등을 비롯한 열발생 전자 부품, 열발생 기기 전반을 포함하는 것으로 한다.

- [0043] 다층 성형체(1)를 갖는 방열성 부재는, 직접, 또는 기재 등을 개재하여 요방열 디바이스와 임의의 방법에 의해 고정 설치할 수 있다. 방열성 부재 측에 접착재층을 형성해도 되고, 방열성 부재와 고정 설치하는 상대 측에 접착재층을 형성해도 된다. 또한, 접착재층을 형성하지 않고, 물리적으로 팽글러서 고정시켜도 된다. 또한, 기재와 밀착성 보강 수지층을 열압착 등에 의해 접합해도 된다. 기재의 예로서는, 전술한 예를 들 수 있다.
- [0044] 다층 성형체는 접착재층을 더 적층한 것이어도 된다. 즉, 적어도 하나의 주면의 최표면에 접착재층을 적층한 다층 성형체이어서도 된다. 이 접착재층의 피 접합부는, 요방열 디바이스, 기재, 또는 방열성 부재를 구성하는 다른층이나 기재 등을 들 수 있다. 접착재층을 형성하는 면은, 밀착성 보강 수지층(11) 측이어서도, 바인더 수지/필러 복합체(21) 측이어서도, 양자이어서도 된다. 즉, 도 2a에 도시한 바와 같이, 밀착성 보강 수지층(11)의 최표층 측에 접착재층(31)을 설치한 다층 성형체(1a)로 하거나, 도 2b에 도시한 바와 같이, 바인더 수지/필러 복합체(21)의 최표층 측에 접착재층(31)을 설치한 다층 성형체(1b)로 할 수 있다. 또한, 도 2c에 도시한 바와 같이, 밀착성 보강 수지층(11)의 최표층 측과, 바인더 수지/필러 복합체(21)의 최표층 측에 접착재층(31,32)을 설치한 다층 성형체(1c)일 수도 있다. 또한, 접착재층은, 요방열 디바이스 등과 다층 성형체(11)의 접촉면의 전체면에 설치하지 않고 일부에 설치하는 형태로 해도 된다.
- [0045] 밀착성 보강 수지층(11)은, 유리 전이 온도가 120℃ 이상, 260℃ 미만이고, 주쇄에 탄소수 3 이상의 지방족 유닛을 갖는 폴리이미드 수지를 주성분으로 하는 폴리이미드 조성물을 포함하여 이루어진다. 밀착성 보강 수지층(11)의 수지 후보로서는, 에폭시계, 페놀계, 아크릴계, 폴리아미드계, 폴리아미드이미드계의 수지 등도 생각할 수 있다. 그러나, 아미드기를 포함하는 폴리아미드계, 폴리아미드이미드계의 수지는, 친수성이 높은 것에 기인하여 흡수율이 높아져 경시적인 성능 열화가 우려된다. 또한, 에폭시계, 페놀계, 아크릴계 수지에 대해서는 내열성이 충분하다고는 말할 수 없다. 또한, 방향족 디아민과 방향족 테트라카르복실산에 의해 얻어지는 방향족 폴리이미드는, 내열성이 우수하지만 강직하여 유연성이 높다고는 말할 수 없었다. 제1 실시 형태에 따른 밀착성 보강 수지층(11)은, 주쇄에 탄소수 3 이상의 지방족 유닛을 갖는 폴리이미드 수지를 주성분으로 하는 폴리이미드 조성물을 사용하고, 또한, 유리 전이 온도를 120℃ 이상, 260℃ 미만으로 하고 있으므로, 내열성·유연성이 우수한 층을 제공할 수 있다.
- [0046] 밀착성 보강 수지층(11)의 막 두께는, 두께를 50nm 이상, 9μm 이하로 한다. 밀착성 보강 수지층(11)의 두께를 9μm 이하로 함으로써, 바인더 수지/필러 복합체의 무기 필러의 기능을 효과적으로 이끌어낼 수 있다. 즉, 무기 필러의 방열 기능을 효과적으로 이끌어낼 수 있다. 또한, 밀착성 보강 수지층(11)의 두께를 50nm 이상으로 함으로써, 지지체로서의 역할을 담당하고, 양호한 보강성·밀착성을 겸비할 수 있다. 밀착성 보강 수지층(11) 두께의 보다 바람직한 범위는, 100nm 내지 9μm, 더욱 바람직한 범위는 500nm 내지 8μm이며, 특히 바람직한 범위는 3μm 내지 7μm이다.
- [0047] 이하, 밀착성 보강 수지층(11)을 구성하는 폴리이미드 조성물의 주성분인 폴리이미드 수지에 대하여 설명한다. 폴리이미드 수지는, 디아민과 테트라카르복실산 이무수물 성분을 반응시켜서 폴리이미드 전구체인 폴리아미드산을 얻고, 그 후, 탈수·환화 반응에 의해 폴리이미드화한 것이다. 폴리이미드 수지는, 폴리이미드 전구체인 폴리아미드산에 대하여 이미드화율을 80% 이상으로 하는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 85% 이상이다. 이미드화율이 80% 이상인 폴리이미드를 유기 용매에 녹인 폴리이미드 조성물을 도포·건조하여 얻음으로써, 밀착성 보강 수지층(11)을 박막으로 했을 경우에도 강도를 효과적으로 높일 수 있다.
- [0048] 폴리이미드 수지 중에는, 탄소수 3 이상의 지방족 유닛 외에, 벤조페논 골격을 갖고, 또한, 폴리이미드 수지의 말단을 아미노기로 하는 것이 바람직하다. 벤조페논 골격을 갖는 방향족 테트라카르복실산 이무수물과, 벤조페논 골격을 갖는 방향족 디아민의 합계는, 폴리이미드를 구성하는 테트라카르복실산 이무수물과 디아민의 합계에 대하여 5 내지 49몰%인 것이 바람직하고, 9 내지 30몰%인 것이 보다 바람직하다. 벤조페논 골격을 갖는 방향족 테트라카르복실산 이무수물과 벤조페논 골격을 갖는 방향족 디아민의 합계를 5몰% 이상으로 함으로써, 하나의 분자에 포함되는 벤조페논 골격 유래의 카르보닐기와, 다른 분자의 말단 아미노기를 충분히 수소 결합시킬 수 있다. 또는, 동일 분자 내에 포함되는 벤조페논 골격 유래의 카르보닐기와 말단 아미노기를 충분히 수소 결합시킬 수 있다. 이로 인해, 내열성을 보다 향상시켜, 고온에서의 탄성을 유지할 수 있다. 또한, 탄소수 3 이상의 지방족 유닛과, 벤조페논 골격은, 하나의 디아민이나 하나의 테트라카르복실산 이무수물 중에 도입되어 있는 것이어도 된다.
- [0049] 또한, 폴리이미드의 분자 말단을 아미노기로 하기 위해서는, 반응시키는 디아민 성분(b몰)을 테트라카르복실산 이무수물 성분(a몰)보다 많게 하면 된다. 구체적으로는, 폴리이미드를 구성하는 테트라카르복실산 이무수물(a몰)과 디아민(b몰)의 몰비는, a/b=0.8 이상, 1.0 미만인 것이 바람직하고, 0.95 내지 0.999인 것이 보다 바람직

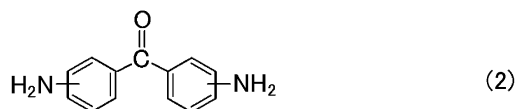
하다. a/b를 1.0 미만으로 함으로써, 분자 말단을 아미노기로 할 수 있다. 또는 동일 분자 내에 포함되는 벤조페논 골격 유래의 카르보닐기와 말단 아미노기를 충분히 수소 결합시킬 수 있다. 따라서, 더 효과적으로 내열성을 얻을 수 있다.

[0050] 벤조페논 골격의 도입은, 디아민, 테트라카르복실산 이무수물 중 어느 하나 또는 양자에 도입할 수 있다. 벤조페논 골격을 갖는 방향족 테트라카르복실산 이무수물을 포함하도록 하는 것이 바람직하다. 벤조페논 골격을 갖는 방향족 테트라카르복실산 이무수물이 바람직한 예로서, 하기 식(1)을 들 수 있다.



[0051]

[0052] 또한, 벤조페논 골격을 갖는 방향족 디아민이 바람직한 예로서, 하기 식(2)를 들 수 있다.



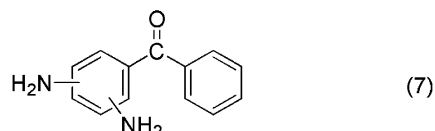
[0053]

[0054] 식(1)로 표시되는 벤조페논 골격을 갖는 방향족 테트라카르복실산 이무수물 및 식(2)로 표시되는 벤조페논 골격을 갖는 방향족 디아민의 합계 함유량은, 상술한 이유에서 폴리아미드를 구성하는 테트라카르복실산 이무수물과 디아민의 합계에 대하여 5몰% 이상, 49몰% 이하로 하는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는, 9 내지 30몰%이다. 또한, 아민 당량이 4,000 이상, 20,000 이하인 폴리아미드를 포함하도록 하는 것이 바람직하다. 아민 당량을 상기 범위로 함으로써, 고온에서의 점탄성 특성을 보다 양호하게 할 수 있다.

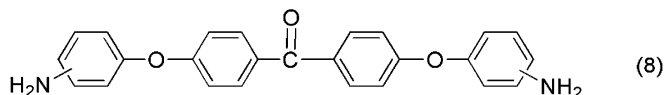
[0055] 식(1)로 표시되는 벤조페논 골격을 갖는 방향족 테트라카르복실산 이무수물의 바람직한 예로서, 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복실산 이무수물 및 2,3',3,4'-벤조페논테트라카르복실산 이무수물을 들 수 있다. 이들은, 1종 또는 2종 이상을 조합해도 된다.

[0056] 또한, 식(2)로 표시되는 벤조페논 골격을 갖는 방향족 디아민은, 3,3'-디아미노벤조페논, 3,4'-디아미노벤조페논 및 4,4'-디아미노벤조페논으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상을 들 수 있다. 이들은, 1종 또는 2종 이상을 조합해도 된다.

[0057] 상기 식(2) 이외의 벤조페논 골격을 갖는 바람직한 디아민으로서는, 3,4-디아미노벤조페논 등의 하기 식(7)로 표시되는 화합물을 예시할 수 있다. 또한, 하기 식(8)로 표시되는 화합물도 적합한 예로서 예시할 수 있다.



[0058]



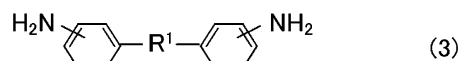
[0059]

[0060] 폴리아미드 수지 중에 포함되는 주쇄에 탄소수 3 이상의 지방족 유닛은, 디아민, 테트라카르복실산 이무수물 중 어느 하나, 또는 양자에 포함된 것을 사용함으로써, 폴리아미드 수지 중에 도입한다. 여기서 「주쇄에 탄소수 3 이상의 지방족 유닛」이란, 폴리아미드 수지의 골격을 이루는 주쇄에 탄소수 3 이상의 지방족 유닛이 포함되어 있는 것을 의미한다. 지방족 유닛은, 지환식 화합물, 지방족 쇠 중 어느 하나이다. 탄소수 3 이상의 지방족 유닛에는, N 원자나 O 원자가 지방족 유닛의 어느 한 위치에 포함되어 있어도 된다. 또한, 탄소수 3 이상의 지방족 유닛의 주쇄에는 측쇄가 결합되어 있어도 된다.

[0061] 디아민 · 테트라카르복실산 이무수물은, 각각 독립적으로 1종 또는 2종 이상 을 조합해도 된다. 예를 들어, 디아민으로서 방향족 디아민, 지방족 디아민을 각각 독립적으로 단일 또는 복수 종류 사용해도 된다. 또한, 하나의 디아민 중에 방향족 유닛과 지방족 유닛이 도입되어도 된다. 테트라카르복실산 이무수물에 대해서도 디아민과 마찬가지로이다.

[0062] 탄소수 3 이상의 지방족 유닛을 디아민에 도입할 경우, 전체 디아민 유닛에 대하여 5몰% 이상을 탄소수 3 이상의 지방족 유닛을 갖는 디아민으로 하는 것이 바람직하다. 5몰% 이상으로 함으로써, 밀착성 보강 수지층에 유연성을 더 효과적으로 부여할 수 있다. 보다 높은 유연성을 부여하기 위해서는, 탄소수 3 이상의 지방족 유닛을 갖는 디아민을 10몰% 이상으로 하는 것이 바람직하다. 탄소수 3 이상의 지방족 유닛을 갖는 디아민의 비율은, 100몰%이어도 되지만, 폴리이미드의 내열성을 양호하게 유지하는 관점에서 45몰% 이하로 하는 것이 바람직하다.

[0063] 탄소수 3 이상의 지방족 유닛을 갖는 디아민이 바람직한 예로서, 하기 식(3) 및/또는 (4)로 표시되는 지방족 디아민을 들 수 있다.



[0064]

[0065] 식(3) 중, R^1 은 주쇄에 N 원자, O 원자를 포함할 수 있는 탄소수 3 이상의 지방족 유닛이다. 주쇄를 구성하는 원자수의 합계는, 3 내지 500인 것이 바람직하고, 7 내지 300인 것이 보다 바람직하다. 또한, 식(3)의 R^1 에 있어서의 주쇄란, 분자 말단의 2개의 페닐기를 연결하는 지방족 유닛 중, 측쇄를 구성하는 원자이외의 원자를 포함하여 이루어지는 쇠이다. 지방족 유닛은, C, N, H, O 중 어느 하나의 1 이상의 원자를 포함하여 이루어지는 측쇄를 더 가져도 된다. R^1 에 있어서의 측쇄란, 주쇄를 구성하는 원자에 연결하는 1가의 기이다. 상기 측쇄 1개당 원자수의 합계는, 10 이하인 것이 바람직하다. 측쇄의 예에는, 메틸기 등의 알킬기 뿐만 아니라, 수소 원자 등도 포함된다.



[0066]

[0067] 식(4) 중, R^2 은 주쇄에 N 원자, O 원자를 포함할 수 있는 탄소수 3 이상의 지방족 유닛이다. 주쇄를 구성하는 원자수의 합계는, 3 내지 500인 것이 바람직하고, 7 내지 300인 것이 보다 바람직하다. 또한, 식(4)의 R^2 에 있어서의 주쇄란, 분자 말단의 2개의 아미노기를 연결하는 지방족 유닛 중, 측쇄를 구성하는 원자 이외의 원자를 포함하여 이루어지는 쇠이다. 지방족 유닛은, C, N, H, O 중 어느 하나의 1 이상의 원자를 포함하여 이루어지는 측쇄를 더 가져도 된다. R^2 에 있어서의 측쇄란, 주쇄를 구성하는 원자에 연결하는 1가의 기이다. 상기 측쇄 1개당 원자수의 합계는, 10 이하인 것이 바람직하다. 측쇄의 예에는, 메틸기 등의 알킬기 뿐만 아니라, 수소 원자 등도 포함된다.

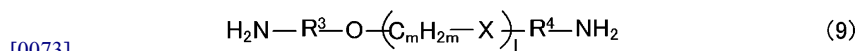
[0068] 탄소수 3 이상의 지방족 유닛을 갖는 식(3)의 R^1 또는 식(4)의 R^2 의 바람직한 예로서, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라민, 테트라에틸렌펜타민 등의 폴리알킬렌폴리아민에서 유래되는 구조를 갖는 주쇄; 알킬렌기를 포함하는 주쇄; 폴리알킬렌글리콜 구조를 갖는 주쇄; 알킬에테르 구조를 갖는 주쇄; 폴리알킬렌카르보네이트 구조를 갖는 주쇄; 알킬렌옥시 또는 폴리알킬렌옥시를 포함하는 주쇄 등이 포함되고, 바람직하게는 알킬렌옥시 또는 폴리알킬렌옥시를 포함하는 주쇄를 들 수 있다.

[0069] 폴리알킬렌옥시란, 알킬렌옥시를 반복 단위로서 포함하는 2가의 연결기이며, 에틸렌옥시 유닛을 반복 단위로 하는 「 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_u-$ 」나, 프로필렌옥시 유닛을 반복 단위로 하는 「 $-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_v-$ 」(u와 v는 반복수) 등을 예시할 수 있다. 폴리알킬렌옥시기에 있어서의 알킬렌옥시 유닛의 반복수는, 2 내지 50인 것이 바람직하고, 2 내지 20인 것이 보다 바람직하다. 폴리알킬렌옥시기에는, 복수종의 알킬렌옥시 유닛이 포함되어 있어도 된다.

[0070] 알킬렌옥시기의 알킬렌 부분 및 폴리알킬렌옥시기를 구성하는 알킬렌옥시 유닛의 알킬렌 부분의 탄소수는, 1 내지 10인 것이 바람직하고, 2 내지 10인 것이 보다 바람직하고, 4 내지 10인 것이 더욱 바람직하다. 유연성의 관점에서는, 부틸렌기가 바람직하다. 알킬렌옥시기를 구성하는 알킬렌기의 예에는, 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기 및 부틸렌기 등이 포함된다.

[0071] R^1 또는 R^2 의 주쇄에 있어서, 알킬렌옥시 또는 폴리알킬렌옥시기와, 말단 아미노기를 연결하는 기는, 특별히 제한되지 않고, 알킬렌기, 아릴렌기, 알킬렌카르보닐옥시기, 아릴렌카르보닐옥시기 등이어도 좋고, 말단 아미노기의 반응성을 높이는 관점에서는, 알킬렌기가 바람직하다.

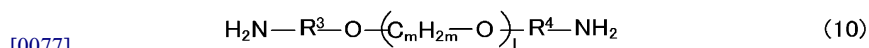
[0072] 지방족 디아민의 보다 바람직한 예로서, 하기 식(9)을 들 수 있다.



[0074] 식(9)에 있어서, R^3 및 R^4 는, 각각 독립적으로, 카르보닐기, 옥시카르보닐기, 탄소수 6 이상의 방향족기 및 탄소수 1 이상의 지방족기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1개를 포함하는 유기기를 나타낸다. X 는 $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{NH}-$, $-\text{ONH}-$ 또는 $-\text{OS}-$ 를 나타낸다. 식(9) 중의 l 은, 1 내지 50의 정수를, 바람직하게는 1 내지 20의 정수를 나타낸다. m 은, 1 이상의 정수를 나타내고, 바람직하게는 2 내지 10, 보다 바람직하게는 4 내지 10의 정수를 나타낸다. 유연성의 관점에서는, 부틸렌기가 바람직하다.

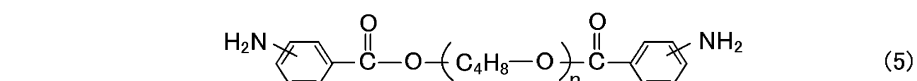
[0075] R^3 및 R^4 에 있어서의 탄소수 1 이상의 지방족기를 포함하는 유기기의 예에는, 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기 등의 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기 등이 포함되고, 탄소수 6 이상의 방향족기를 포함하는 유기기의 예에는, 페닐렌기 등이 포함된다. 내열성을 얻는 점에서는, 방향족기를 포함하는 유기기인 것이 바람직하고, 유연성·가소성을 얻는 점에서는, 지방족기를 포함하는 유기기인 것이 바람직하다.

[0076] 식(9)의 더욱 바람직한 예로서, 식(10)을 들 수 있다. 식(10)으로 표시되는 지방족 디아민은, 장쇄 알킬렌옥시기를 포함하기 때문에, 얻어지는 폴리이미드는 높은 유연성을 갖는다.

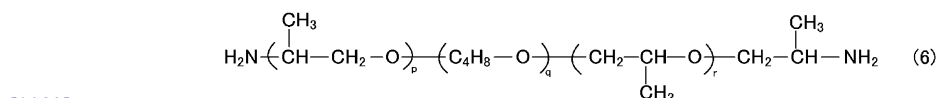


[0078] R^3 및 R^4 , m , l 은, 식(9)와 마찬가지로이다.

[0079] 식(10)으로 표시되는 지방족 디아민의 더욱 바람직한 예로서, 식(5) 또는 식(6)의 디아민을 들 수 있다.



[0081] 식(5) 중, n 은 1 내지 50의 정수를, 바람직하게는 10 내지 20의 정수를 나타낸다. 식(5)에 있어서의 반복 단위는, 블록으로서 도입되어도, 랜덤하게 도입되어도 된다.



[0083] 식(6) 중, p , q 및 r 은 각각 독립적으로 0 내지 10의 정수를 나타낸다. 단, $p+q+r$ 은 1 이상이다. 식(6)에 있어서의 각 반복 단위는, 블록으로서 도입되어도, 랜덤하게 도입되어도 된다. 식(6)으로 표시되는 지방족 디아민을 사용함으로써, 밀착성 보장 수치층(11)에 높은 유연성을 부여할 수 있다.

[0084] 지환족 디아민의 바람직한 예로서는, 시클로부탄디아민, 1,2-시클로hex산디아민, 1,3-시클로hex산디아민, 1,4-시클로hex산디아민, 디(아미노메틸)시클로hex산 (1,4-비스(아미노메틸)시클로hex산을 제외한 비스(아미노메틸)시클로hex산), 디아미노비시클로hex탄, 디아미노메틸비시클로hex탄(노르보르난디아민 등의 노르보르난디아민류를 포함함), 디아미노옥시비시클로hex탄, 디아미노메틸옥시비시클로hex탄(옥사노르보르난디아민을 포함함), 이소포론디아민, 디아미노트리시클로데칸, 디아미노메틸트리시클로데칸, 비스(아미노시클로hex실)메탄(또는 메틸렌비스(시클로hex실아민)), 비스(아미노시클로hex실)이소프로필렌 등이 포함된다. 그 중에서도, 노르보르난디아민, 1,2-시클로hex산디아민, 1,3-시클로hex산디아민, 1,4-시클로hex산디아민을 들 수 있다.

[0085] 주쇄에 탄소수 3 이상의 지방족 유닛을 갖는 지방족 테트라카르복실산 이무수물의 바람직한 예로서는, 이하의 것을 들 수 있다. 즉, 시클로부탄테트라카르복실산 이무수물, 1,2,3,4-시클로펜탄테트라카르복실산 이무수물, 1,2,4,5-시클로hex산테트라카르복실산 이무수물, 비시클로[2.2.1]헵탄-2,3,5,6-테트라카르복실산 이무수물, 비시클로[2.2.2]옥탄-2,3,5,6-테트라카르복실산 이무수물, 비시클로[2.2.1]헵탄-2,3,5,6-테트라카르복실산 이무수물, 2,3,5-트리카르복시시클로펜타아세트산 이무수물, 비시클로[2.2.1]헵탄-2,3,5-트리카르복실산-6-아세트산 이무수물, 1-메틸-3-에틸시클로hex사-1-엔-3-(1,2),5,6-테트라카르복실산 이무수물, 4-(2,5-디옥소테트라히드로푸란-3-일)-테트라칼린-1,2-디카르복실산 이무수물, 3,3',4,4'-디시클로hex실테트라카르복실산 이무수물 등을 들 수 있다.

[0086]

폴리이미드를 얻기 위한 디아민 성분은, 상술한 구조 이외의 다른 디아민이 포함되어 있어도 되는 것은 말할 필요도 없다. 다른 디아민의 예로서는, m-페닐렌디아민, o-페닐렌디아민, p-페닐렌디아민, m-아미노벤질아민, p-아미노벤질아민, 비스(3-아미노페닐)술퍼드, (3-아미노페닐)(4-아미노페닐)술퍼드, 비스(4-아미노페닐)술퍼드, 비스(3-아미노페닐)술폭시드, (3-아미노페닐)(4-아미노페닐)술폭시드, 비스(3-아미노페닐)술폰, (3-아미노페닐)(4-아미노페닐)술폰, 비스(4-아미노페닐)술폰, 3,3'-디아미노디페닐메탄, 3,4'-디아미노디페닐메탄, 4,4'-디아미노디페닐메탄, 4,4'-디아미노디페닐에테르, 3,3'-디아미노디페닐에테르, 3,4'-디아미노디페닐에테르, 1,3-비스(3-아미노페녹시)벤젠, 1,3-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 1,3-비스(3-(3-아미노페녹시)페녹시)벤젠, 1,3-비스(3-(4-아미노페녹시)페녹시)벤젠, 1,3-비스(4-(3-아미노페녹시)페녹시)벤젠, 1,3-비스(3-(3-아미노페녹시)페녹시)-2-메틸벤젠, 1,3-비스(3-(4-아미노페녹시)페녹시)-4-메틸벤젠, 1,3-비스(4-(3-아미노페녹시)페녹시)-2-에틸벤젠, 1,3-비스(3-(2-아미노페녹시)페녹시)-5-sec-부틸벤젠, 1,3-비스(4-(3-아미노페녹시)페녹시)-2,5-디메틸벤젠, 1,3-비스(4-(2-아미노-6-메틸페녹시)페녹시)벤젠, 1,3-비스(2-(2-아미노-6-에틸페녹시)페녹시)벤젠, 1,3-비스(2-(3-아미노페녹시)-4-메틸페녹시)벤젠, 1,3-비스(2-(4-아미노페녹시)-4-tert-부틸페녹시)벤젠, 1,4-비스(3-(3-아미노페녹시)페녹시)-2,5-디-tert-부틸벤젠, 1,4-비스(3-(4-아미노페녹시)페녹시)-2,3-디메틸벤젠, 1,4-비스(3-(2-아미노-3-프로필 페녹시)페녹시)벤젠, 1,2-비스(3-(3-아미노페녹시)페녹시)-4-메틸벤젠, 1,2-비스(3-(4-아미노페녹시)페녹시)-3-n-부틸벤젠, 1,2-비스(3-(2-아미노-3-프로필페녹시)페녹시)벤젠, 4,4'-비스(4-아미노페닐)-1,4-디이소프로필벤젠, 3,4'-비스(4-아미노페닐)-1,4-디이소프로필벤젠, 3,3'-비스(4-아미노페닐)-1,4-디이소프로필벤젠, 비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]메탄, 비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]메탄, 1,1-비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]에탄, 1,1-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]에탄, 1,2-비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]에탄, 1,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]에탄, 2,2-비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]프로판, 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판, 2,2-비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]부탄, 2,2-비스[3-(3-아미노페녹시)페닐]-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판, 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판, 4,4'-비스(3-아미노페녹시)비페닐, 4,4'-비스(4-아미노페녹시)비페닐, 3,3'-비스(4-아미노페녹시)비페닐비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]케톤, 비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]케톤, 비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]술퍼드, 비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]술퍼드, 비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]술폭시드, 비스[4-(아미노페녹시)페닐]술폭시드, 비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]술폰, 비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]술폰, 1,4-비스[4-(3-아미노페녹시)벤조일]벤젠, 1,3-비스[4-(3-아미노페녹시)벤조일]벤젠, 4,4'-비스[3-(4-아미노페녹시)벤조일]디페닐에테르, 4,4'-비스[3-(3-아미노페녹시)벤조일]디페닐에테르, 4,4'-비스[4-(4-아미노- α , α -디메틸벤질)페녹시]벤조페논, 4,4'-비스[4-(4-아미노- α , α -디메틸벤질)페녹시]디페닐술폰, 비스[4-(4-(4-아미노페녹시)페녹시)페닐]술폰, 1,4-비스[4-(4-아미노페녹시)- α , α -디메틸벤질]벤젠, 1,3-비스[4-(4-아미노페녹시)- α , α -디메틸벤질]벤젠 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 1,3-비스(3-아미노페녹시)벤젠, 1,3-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판, 비스(3-아미노페닐)술폰, 비스(4-아미노페닐)술폰, 4,4'-비스(4-아미노페닐)-1,4-디이소프로필벤젠, 3,4'-비스(4-아미노페닐)-1,4-디이소프로필벤젠, 3,3'-비스(4-아미노페닐)-1,4-디이소프로필벤젠, 3,3'-비스(4-아미노페녹시)비페닐, 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-1,1'-비페닐-4,4'-디아민, 3,3'-디메틸벤지딘, 3,4'-디메틸벤지딘, 4,4'-디메틸벤지딘 등을 바람직한 예로서 들 수 있다.

[0087]

폴리이미드를 구성하는 테트라카르복실산 이무수물은, 탄소수 3 이상의 지방족 유닛을 갖는 테트라카르복실산 이무수물, 벤조페논 골격을 갖는 방향족 테트라카르복실산 이무수물 이외의 다른 테트라카르복실산 이무수물을 더 포함해도 좋다. 다른 테트라카르복실산 이무수물은, 특별히 한정되지 않는다. 방향족 테트라카르복실산 이무수물의 바람직한 예로서는, 비페닐테트라카르복실산 이무수물인 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산 이무수물, 1,1',2,2'-비페닐테트라카르복실산 이무수물, 2,2',3,3'-비페닐테트라카르복실산 이무수물, 2,3',3,4'-비페닐테트라카르복실산 이무수물 등을 들 수 있다. 또한, 피로멜리트산 이무수물, 비스(3,4-디카르복시페닐)에테르 이무수물, 비스(3,4-디카르복시페닐)술퍼드 이무수물, 비스(3,4-디카르복시페닐)술폰 이무수물, 비스(3,4-디카르복시페닐)메탄 이무수물, 2,2-비스(3,4-디카르복시페닐)프로판 이무수물, 2,2-비스(3,4-디카르복시페닐)-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판 이무수물, 1,3-비스(3,4-디카르복시페녹시)벤젠 이무수물, 1,4-비스(3,4-디카르복시페녹시)벤젠 이무수물, 4,4'-비스(3,4-디카르복시페녹시)비페닐 이무수물, 2,2-비스[(3,4-디카르복시페녹시)페닐]프로판 이무수물, 2,3,6,7-나프탈렌테트라카르복실산 이무수물, 1,4,5,8-나프탈렌테트라카르복실산 이무수물, 2,2',3,3'-벤조페논테트라카르복실산 이무수물, 2,2-비스(2,3-디카르복시페닐)프로판 이무수물, 2,2-비스(2,3-디카르복시페닐)-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판 이무수물, 비스(2,3-디카르복시페닐)에테르 이무수물, 비스(2,3-디카르복시페닐)술퍼드 이무수물, 비스(2,3-디카르복시페닐)술폰 이무수물, 1,3-비스(2,3-디카르복시페녹시)벤젠 이무수물, 1,4-비스(2,3-디카르복시페녹시)벤젠 이무수물, 1,2,5,6-나프탈렌테트라카르복실산 이무수물, 4,4'-이소프탈로일디프탈릭안하이드라이드, 디아조디페닐메탄-3,3',4,4'-테트라카르복실산 이무수물, 디

아조디페닐메탄-2,2',3,3'-테트라카르복실산 이무수물, 2,3,6,7-티오크산톤테트라카르복실산 이무수물, 2,3,6,7-안트라퀴논테트라카르복실산 이무수물, 2,3,6,7-크산톤테트라카르복실산 이무수물, 에틸렌테트라카르복실산 이무수물 등을 들 수 있다.

[0088] 테트라카르복실산 이무수물이 벤젠환 등의 방향환을 포함하는 경우에는, 방향환 상의 수소 원자의 일부 또는 모두는, 플루오로기, 메틸기, 메톡시기, 트리플루오로메틸기 및 트리플루오로메톡시기 등으로부터 선택되는 기로 치환되어 있어도 된다. 또한, 테트라카르복실산 이무수물이 벤젠환 등의 방향환을 포함하는 경우에는, 목적에 따라, 에틸닐기, 벤조시클로부텐-4'-일기, 비닐기, 알릴기, 시아노기, 이소시아네이트기, 니트릴로기 및 이소프로페닐기 등으로부터 선택되는 가교점이 되는 기를 가져도 된다. 이들은, 1종 또는 2종 이상을 조합해도 된다.

[0089] 유연성을 대폭 손상시키는 일 없이, 높은 내열성을 얻기 위해서, 다른 테트라카르복실산 이무수물로서, 방향족 테트라카르복실산 이무수물을 첨가하는 것이 바람직하다. 바람직한 예로서, 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산 이무수물, 2,3',3,4'-비페닐테트라카르복실산 이무수물, 2,3',2,3'-비페닐테트라카르복실산 이무수물 등을 들 수 있다. 이들 중 특히 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산 이무수물이 바람직하다. 유연성을 대폭 손상시키는 일 없이, 효과적으로 높은 내열성을 얻는 관점에서, 비페닐테트라카르복실산 이무수물은, 전체 산 이무수물 중에 있어서 40mol% 이상, 90mol% 이하 포함되어 있는 것이 바람직하고, 55mol% 이상, 85mol% 이하로 하는 것이 보다 바람직하다.

[0090] 폴리이미드 수지로서, 주쇄에 탄소수 3 이상의 지방족 유닛을 포함하고, 또한, 방향족 테트라카르복실산 이무수물 또는 방향족 디아민 유래의 벤조페논 골격을 포함하고, 또한 분자 말단이 아미노기를 포함하는 것으로서, 또한, 전체 산 이무수물 중에 비페닐테트라카르복실산 이무수물이 40mol% 이상, 90mol% 이하 포함되어 있는 것을 사용함으로써, 우수한 유연성 외에, 더 효과적으로 내열성을 높일 수 있다.

[0091] 밀착성 보강 수지층(11)의 유리 전이 온도는, 120℃ 이상, 260℃ 미만으로 한다. 보다 바람직한 범위는, 130 내지 210℃이다. 밀착성 보강 수지층(11)의 유리 전이 온도를 260℃ 미만으로 함으로써, 다층화했을 때의 다른 층과의 밀착성을 향상하거나, 가소화 효과가 높은 분자 구조가 도입되기 때문에 저탄성율화가 실현되고, 나아가서는 유연성의 향상으로 연결된다. 또한, 유리 전이 온도를 120℃ 이상으로 함으로써, 폴리이미드 수지의 내열성을 더 효과적으로 발휘시킬 수 있다. 또한, 밀착성 보강 수지층(11)을 박막화해도 지지층으로서의 강도를 충분히 발휘시킬 수 있다.

[0092] 또한, 본 명세서에서 말하는 밀착성 보강 수지층(11)의 유리 전이 온도는, 이하의 방법에 의해 측정된 값을 말한다. 즉, 두께 50 μ m의 밀착성 보강 수지층, 즉 폴리이미드 수지층을 포함하여 이루어지는 샘플 필름을 준비한다. 이 샘플 필름의 고체 점탄성의 온도 분산 측정을, TA 인스트루먼트사 제조의 RSA-II를 사용하여 인장 모드에서 측정 주파수 1Hz의 조건으로 행하여, 저장 탄성률(E')과 손실 탄성률(E'')을 측정한다. 그리고, 얻어진 손실 정접($\tan \delta = E''/E'$)의 피크값으로부터 「유리 전이 온도」를 도출한 값으로 한다.

[0093] 상기 샘플 필름의 (유리 전이 온도+30℃)에서의 신장 점탄성은, 1.0×10^5 Pa 이상인 것이 바람직하고, 1.0×10^6 Pa 이상인 것이 보다 바람직하다. 신장 점탄성은, 전술한 유리 전이 온도의 측정에서 얻어진 고체 점탄성의 프로파일에 있어서, (유리 전이 온도+30℃)에 있어서의 저장 탄성률(E')로서 구해진다.

[0094] 상기 샘플 필름의 23℃에서의 신장률은, 50% 이상인 것이 바람직하고, 80% 이상인 것이 보다 바람직하다. 이러한 폴리이미드 수지 조성물은, 플렉시블리티성이 요구되는 용도에 적합하다. 필름의 신장률은, 폭 10mm, 길이 140mm로 커트한 폴리이미드 수지 조성물을 포함하여 이루어지는 필름을, 텐실론으로 길이 방향으로, 23℃에서, 속도 50mm/분으로 인장했을 때의, (파단 시의 샘플 필름의 길이)/(샘플 필름의 원래의 길이)로서 표시된다.

[0095] 폴리이미드 수지의 수평균 분자량은, 6.0×10^3 내지 1.0×10^6 인 것이 바람직하고, 8.0×10^3 내지 4.0×10^4 인 것이 보다 바람직하다. 폴리이미드 수지의 수평균 분자량은, 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 측정할 수 있다.

[0096] 전술한 바와 같이, 폴리이미드 수지는, 방향족 테트라카르복실산 이무수물 또는 방향족 디아민 유래의 벤조페논 골격을 포함하고, 또한 분자 말단을 아미노기로 함으로써, 하나의 폴리이미드 분자에 포함되는 벤조페논 골격 유래의 카르보닐기와, 다른 폴리이미드 분자의 말단 아미노기가 수소 결합하여, 높은 내열성이 얻어진다. 또한, 폴리이미드가, 지방족 디아민 유래의 장쇄 알킬렌옥시기를 더 포함하도록 하면, 용제에 대한 용해성이 높고, 얻어지는 폴리이미드 필름은 높은 유연성을 갖으므로 바람직하다.

[0097] 제1 실시 형태에 따른 폴리이미드 수지 조성물은, 본 발명의 취지를 일탈하지 않는 범위에서 여러가지 첨가제를

함유시킬 수 있다. 예를 들어, 자외선 흡수제, 보존 안정제, 접착 보조제 및 표면 개질제 등을 적절히 첨가할 수 있다. 또한, 내열성·유연성에 영향을 주지 않고, 본 발명의 취지를 일탈하지 않는 범위에서 다른 수지를 함유하고 있어도 된다.

[0098] 바인더 수지/필러 복합체(21)는, 바인더 수지 및 30체적% 이상의 무기 필러가 함유된 층이다. 무기 필러의 함유량을 30체적% 이상으로 함으로써, 방열성을 보다 양호하게 유지할 수 있다. 무기 필러의 함유량은, 바인더 수지와 조합에 있어서 성형체를 형성할 수 있으면 그 상한을 따지지 않지만, 통상은 성형성을 고려하면 95체적% 이하이다. 보다 바람직한 범위는, 30체적% 이상, 70체적% 이하이고, 특히 바람직하게는 30체적% 이상, 65체적% 이하이다. 무기 필러는, 1종 또는 2종 이상을 조합해도 된다.

[0099] 바인더 수지/필러 복합체(21)의 바인더 수지는, 내열성을 구비하고, 또한 무기 필러를 분산시키는 것이 가능하면 특별히 한정되지 않지만, 적합한 예로서는, 우레탄 수지, 에폭시 수지, 아크릴 수지, 폴리아미드 수지, PET 수지, 폴리아미드 수지, 폴리아미드이미드 수지, 비스페놀 A형 에폭시 화합물, 비스페놀 F형 에폭시 화합물 등의 에폭시 화합물; 카르복시에틸아크릴레이트, 프로펠렌글리콜아크릴레이트, 에톡시화 페닐아크릴레이트 및 지방족 에폭시아크릴레이트 등의 아크릴레이트 화합물; 메틸렌비스페닐디이소시아네이트(MDI), 톨루엔디이소시아네이트(TDI), 헥사메틸렌디이소시아네이트(HDI) 및 크실렌디이소시아네이트(XDI) 등의 이소시아네이트 화합물; 4,4'-디페닐메탄비스말레이미드, 비스-(3-에틸-5-메틸-4-말레이미드페닐)메탄, m-페닐렌비스말레이미드 및 아미노페녹시벤젠-비스말레이미드(APB-BMI) 등의 말레이미드 화합물; 및 알케닐 치환 나디이미드 등의 나디이미드 화합물, 폴리아미드 수지 등을 들 수 있다. 폴리아미드 수지 조성물에 광광성을 부여하고자 하는 경우에는, 폴리아미드 수지 조성물에, 아크릴레이트 화합물 등의 광경화성 수지나 광경화제 등을 함유시킨 것을 들 수 있다. 밀착성 보강 수지층에 사용하는 폴리아미드 수지를 바인더 수지로서도 이용하는 것도 가능하다.

[0100] 무기 필러는, 방열성을 갖는 것이면 특별히 한정되지 않지만, 바람직한 예로서, 질화붕소, 질화알루미늄, 알루미늄나, 알루미늄나 수화물, 산화규소, 질화규소, 실리콘카바이드, 다이아몬드, 히드록시아파타이트, 티타늄산바륨, 구리, 알루미늄, 실리카, 마그네시아, 티타니아, 질화규소, 탄화규소 등의 열전도성을 갖는 재료가 사용된다. 이들 중, 특히, 열전도성, 전기 절연성이 우수하고, 화학적으로 안정하기 때문에, 알루미늄, 질화붕소 등이 바람직하다. 무기 필러의 평균 입경은, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 0.5 내지 100 μ m이다.

[0101] 바인더 수지/필러 복합체(21)는, 방열성·내열성 등의 물성에 영향을 주지 않는 범위에서 임의로 첨가제를 첨가할 수 있다. 예를 들어, 바인더 수지에 있어서의 무기 필러의 상용성을 높이기 위한 분산제를 첨가하거나, 적층하는 밀착성 보강 수지층과의 접착성을 높이기 위해서, 접착 보조제·접착제 등을 첨가하거나 해도 된다. 예를 들어, 실란 커플링제 등의 표면 개질제 등을 첨가해도 된다.

[0102] 이어서, 제1 실시 형태에 따른 다층 성형체(1)의 제조 방법에 대하여 설명한다. 우선, 디아민과 테트라카르복실산 이무수물을 반응시켜서 폴리아미드산을 얻고, 계속해서, 폴리아미드산을 탈수·환화하여 폴리아미드를 얻는다. 말단 아민으로 할 경우에는, 테트라카르복실산 이무수물의 합계 몰수가, 디아민의 합계 몰수에 대하여 0.95 내지 0.999로 함으로써 용이하게 얻을 수 있다.

[0103] 폴리아미드 수지는, 랜덤 중합체이어도, 블록 중합체이어도 되지만, 디아민 성분의 특성이 얻어지기 쉽기 때문에, 바람직하게는 블록 중합체이다.

[0104] 본 발명의 폴리아미드 수지 조성물은, 바니시 형상이어도, 시트 형상(필름 형상도 포함)이어도 된다. 폴리아미드 수지 조성물이 바니시 형상일 경우, 폴리아미드 수지 조성물은, 필요에 따라 극성 용매를 더 포함해도 된다. 극성 용매의 예에는, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N,N-디에틸포름아미드, N,N-디에틸아세트아미드, N,N-디메틸메톡시아세트아미드, 디메틸술폰, 헥사메틸포스포르아미드, N-메틸-2-피롤리돈, 디메틸술폰, 1,3,5-트리메틸벤젠 등 외에, 이들의 2종 이상의 혼합 용매, 또는 이들 용매와 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 벤조니트릴, 디옥산, 시클로헥산 등과의 혼합 용매 등이 포함된다.

[0105] 폴리아미드 바니시에 있어서의 수지 고형분의 농도는, 도포 시공성을 높이는 관점 등에서, 5 내지 50질량%인 것이 바람직하고, 10 내지 30질량%인 것이 보다 바람직하다. 23질량%의 폴리아미드를, NMP(N-메틸피롤리돈)과 트리메틸벤젠의 혼합 용매에 분산시켜서 얻어지는 폴리아미드 바니시의, E형 점도계에 의해 25℃에서 측정되는 점도가, 5.0×10^2 내지 1.0×10^6 mPa·s인 것이 바람직하고, 1.0×10^3 내지 5.0×10^4 mPa·s인 것이 보다 바람직하다. 이에 의해, 얻어지는 폴리아미드 막의 기계적 강도 등이 향상된다.

[0106] 폴리아미드 수지의 아민 당량은, 4,000 내지 20,000인 것이 바람직하고, 4, 500 내지 18,000인 것이 보다 바람직하다. 폴리아미드의 아민 당량은, 「폴리아미드의 수평균 분자량/1분자 중에 포함되는 아미노기의 수」로 정

의된다. 1분자 중에 포함되는 아미노기에는, 말단 아미노기는 물론, 그 이외의 아미노기 등도 포함된다. 아민 당량이 상기 범위에 있는 폴리이미드는, 폴리이미드 전체에 있어서의 말단 아미노기의 존재 비율이 높기 때문에, 벤조페논 골격을 도입했을 경우에는, 벤조페논 골격에 포함되는 카르보닐기와 수소 결합을 많이 발생시킬 수 있고, 폴리이미드의 내열성을 더 효과적으로 높일 수 있다.

[0107] 본 발명의 폴리이미드 수지 조성물은, 용제에 가용한 폴리이미드를 포함하기 때문에, 폴리이미드 바니시로서 사용할 수 있다. 그로 인해, 본 발명의 폴리이미드 수지 조성물을, 기재 상에 도포한 후, 건조하여 폴리이미드층을 형성할 수 있다. 이와 같이, 본 발명의 폴리이미드 수지 조성물의 도막을 고온에서 이미드화하는 단계가 불필요하게 되기 때문에, 내열성이 낮은 기재 상에도 폴리이미드층을 도포 형성할 수 있다.

[0108] 이형 처리가 실시된 이형 기재(예를 들어, 이형 필름, 이형 시트)(41) 상에 도 3a에 도시한 바와 같이, 본 발명의 폴리이미드 수지 조성물을 도포하고, 그 후, 건조시켜서, 폴리이미드 수지 조성물을 포함하여 이루어지는 밀착성 보강 수지층(11)의 도막을 얻는다. 이때, 밀착성 보강 수지층은, 두께가 50nm 이상, 9 μ m 이하가 되도록 한다. 밀착성 보강 수지층을 도포 및 건조하는 경우, 도막의 건조 온도는 250℃ 이하인 것이 바람직하다. 그 후, 도 3b에 도시한 바와 같이, 미리 제조해 둔 바인더 수지/필러 복합체 조성물을 밀착성 보강 수지층(11) 상에 도포하고, 그 후 건조시켜서 바인더 수지/필러 복합체(21)를 얻는다. 본 발명의 밀착성 보강 수지층(11)은, 바인더 수지/필러 복합체(21)와 직접 성막함으로써 우수한 접착성을 발현하는 것인데, 바인더 수지/필러 복합체(21)와 밀착성 보강 수지층(11) 사이에 접착 용이제 등을 도포하여 접합하는 것을 배제하는 것은 아니다. 그리고, 이형 기재(41)를 박리함으로써, 도 1에 도시한 바와 같은 다층 성형체(1)를 얻는다.

[0109] 또한, 다층 성형체(1)의 제조 방법은 상기 방법에 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 취지를 일탈하지 않는 범위에서 다양한 변형이 가능하다. 예를 들어, 바인더 수지/필러 복합체(21)와, 밀착성 보강 수지층(11)을 열압착시켜서 다층 성형체를 얻어도 된다.

[0110] 제1 실시 형태에 의하면, 폴리이미드산을 도막하고나서 폴리이미드를 형성하지 않고, 도막 전에 폴리이미드로 변환하고 있다. 이로 인해, 밀착성 보강 수지층을 적층할 때에 이미드화하기 위한 가열 공정이 불필요하다고 하는 우수한 장점이 있다. 따라서, 고온 가열 처리가 불필요하게 되고, 보다 신뢰성이 높은 다층 성형체가 얻어진다. 또한, 열경화형의 수지를 사용하지 않으므로 경화 처리가 불필요하다는 장점도 있다. 또한, 열가교제를 사용하지 않고 내열성을 실현할 수 있으므로, 열가소를 유지할 수 있다. 이로 인해, 밀착성 보강 수지층(11)을 리사이클하는 것도 가능하게 된다. 또한, 본원 발명은, 열가교제를 사용하지 않고 내열성을 실현할 수 있는 것인데, 본 발명의 취지를 일탈하지 않는 범위에서 열가교제를 사용하는 것을 배제하는 것은 아니다.

[0111] 또한, 밀착성 보강 수지층(11)의 폴리이미드 수지의 주쇄에 탄소수가 3 이상인 지방족 유닛을 도입하고, 또한, 유리 전이 온도가 120℃ 이상, 260℃ 미만인 것을 사용함으로써, 높은 내열성을 실현하면서, 우수한 유연성을 부여할 수 있다. 그 결과, 바인더 수지/필러 복합체(21)와의 밀착성을 높이는 것이 가능하게 된다. 따라서, 신뢰성이 높은 다층 성형체를 제공할 수 있다. 게다가, 밀착성 보강 수지층의 두께를 50nm 이상, 9 μ m 이하로 하고 있으므로 바인더 수지/필러 복합체의 무기 필러의 기능을 효과적으로 이끌어내면서 보강성·밀착성을 겸비할 수 있다.

[0112] 또한, 밀착성 보강 수지층(11) 상에 바인더 수지/필러 복합체(21)를 도막하여 양자를 접합하는 방법에 의하면, 제조 공정이 간편하다는 우수한 효과를 갖는다.

[0113] 또한, 다층 성형체는, 시트 형상(필름 형상도 포함함)으로 형성할 수 있으므로, 원하는 크기로 커트하여 임의의 위치에 부착할 수 있으므로 취급성이 우수하다. 또한, 시트 형상으로 형성할 수 있으므로 경박단소화가 요구되는 용도에 특히 적합하다. 또한, 유연성이 높은 밀착성 보강 수지층을 형성함으로써, 내충격성을 높여서 신뢰성을 확보할 수 있다. 또한, 바인더 수지/필러 복합체(21)를 박막으로 하면, 다층 성형체의 두께를 얇게 하는 것이 가능하게 되고, 플렉시블 부재의 방열성 부재로서 이용할 수도 있다.

[0114] 또한, 본 발명의 폴리이미드 수지에 있어서, 탄소수 3 이상의 지방족 유닛 외에, 방향족 테트라카르복실산 이무수물 또는 방향족 디아민 유래의 벤조페논 골격을 포함하고, 또한 분자 말단이 아미노기를 포함하도록 하면, 하나의 분자에 포함되는 벤조페논 골격 유래의 카르보닐기와, 다른 분자의 말단 아미노기를 충분히 수소 결합시킴으로써, 보다 우수한 내열성을 실현하고, 고온에서의 탄성률을 유지할 수 있다. 또한, 본 발명의 폴리이미드 수지에 의하면, 폴리이미드 수지를 구성하는 전체 산 이무수물 중에 비페닐테트라카르복실산 이무수물이 40mol % 이상, 90mol % 이하 포함되어 있게 함으로써, 유연성을 대폭 손상시키는 일 없이, 더 효과적으로 내열성을 높일 수 있다.

- [0115] [제2 실시 형태]
- [0116] 이어서, 상기 실시 형태와는 다른 다층 성형체의 일례에 대하여 설명한다. 제2 실시 형태에 따른 다층 성형체는, 이하의 점을 제외한 기본적인 구성은, 상기 제1 실시 형태와 마찬가지로이다. 즉, 제1 실시 형태에 따른 다층 성형체는, 밀착성 보강 수지층이 1층 뿐이었지만, 제2 실시 형태에 따른 다층 성형체는, 밀착성 보강 수지층이 2층 있는 점에 있어서 상이하다.
- [0117] 도 4에, 제2 실시 형태에 따른 다층 성형체의 일례의 모식적 단면도를 나타낸다. 다층 성형체(2)는, 밀착성 보강 수지층(11,12)에 의해 바인더 수지/필러 복합체(21)가 끼움 지지된 구성으로 되어 있다.
- [0118] 다층 성형체(2)에 의하면, 바인더 수지/필러 복합체(21)가 밀착성 보강 수지층(11,12)에 의해 끼움 지지되어 있으므로, 더 효과적으로 무기 필러의 첨가량을 증가시키는 것이 가능하게 된다. 그 결과, 무기 필러의 기능을 더 효과적으로 이끌어낼 수 있다.
- [0119] 제2 실시 형태에 따른 다층 성형체에 의하면, 밀착성 보강 수지층(11,12) 및 바인더 수지/필러 복합체(21)를 상기 제1 실시 형태와 마찬가지로의 것을 사용하고 있으므로, 상기 제1 실시 형태와 마찬가지로의 효과를 얻을 수 있다.
- [0120] [제3 실시 형태]
- [0121] 제3 실시 형태에 따른 다층 성형체는, 이하의 점을 제외한 기본적인 구성은, 상기 제1 실시 형태와 마찬가지로이다. 즉, 제1 실시 형태에 따른 다층 성형체는, 방열성 부재에 적용하는 것이었지만, 제3 실시 형태에 따른 다층 성형체는, 전자과 실드 부재에 사용하는 것인 점에 있어서 상이하다.
- [0122] 제3 실시 형태에 따른 다층 성형체의 바인더 수지/필러 복합체를 구성하는 무기 필러는, 전자과 실드성을 갖는 필러로 한다. 이러한 예로서, 금속, 금속 산화물, 무정형 탄소 분말, 그래파이트, 금속 도금한 필러를 사용할 수 있다. 금속으로서는, 구리, 알루미늄, 니켈, 철, 금, 은, 백금, 텅스텐, 크롬, 티타늄, 주석, 납, 팔라듐 등을 들 수 있다. 이들은, 1종 또는 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다. 또한, 필러로서 연자성 필러를 사용해도 된다. 연자성 필러로서는, 예를 들어 자성 스테인리스(Fe-Cr-Al-Si 합금), 센더스트(Fe-Si-Al 합금), 퍼멀로이(Fe-Ni 합금), 규소구리(Fe-Cu-Si 합금), Fe-Si 합금, Fe-Si-B(-Cu-Nb) 합금, Fe-Ni-Cr-Si 합금, Fe-Si-Cr 합금, Fe-Si-Al-Ni-Cr 합금 등을 들 수 있다. 또한, 페라이트나 순철 입자를 사용해도 된다. 페라이트로서는, 예를 들어 Mn-Zn 페라이트, Ni-Zn 페라이트, Mn-Mg 페라이트, Mn 페라이트, Cu-Zn 페라이트, Cu-Mg-Zn 페라이트 등의 소프트 페라이트, 또는 영구 자석 재료인 하드 페라이트를 들 수 있다.
- [0123] 제3 실시 형태에 따른 다층 성형체에 의하면, 전자과 실드 부재 용도에 특히 적절하게 적용할 수 있다. 또한, 밀착성 보강 수지층 및 바인더 수지/필러 복합체를 상기 제1 실시 형태와 마찬가지로의 것을 사용하고 있으므로, 상기 제1 실시 형태와 마찬가지로의 효과를 얻을 수 있다.
- [0124] [제4 실시 형태]
- [0125] 제4 실시 형태에 따른 다층 성형체는, 이하의 점을 제외한 기본적인 구성은, 상기 제1 실시 형태와 마찬가지로이다. 즉, 제1 실시 형태에 따른 다층 성형체는, 방열성 부재에 적용하는 것이었지만, 제4 실시 형태에 따른 다층 성형체는, 전자과 실드 기능과 방열성 기능을 겸비하는 방열성 전자과 실드 부재에 적합한 것인 점에 있어서 상이하다.
- [0126] 도 5에, 제4 실시 형태에 따른 다층 성형체의 모식적 단면도를 나타낸다. 제4 실시 형태에 따른 다층 성형체(3)는, 밀착성 보강 수지층(11), 방열성을 갖는 바인더 수지/필러 복합체(21) 및 전자과 실드성을 갖는 바인더 수지/필러 복합체(22)를 구비한다.
- [0127] 제4 실시 형태에 따른 다층 성형체에 의하면, 방열성을 갖는 바인더 수지/필러 복합체(21)에 의해 방열성을, 전자과 실드성을 갖는 바인더 수지/필러 복합체(22)에 의해 전자과 실드성을 부여할 수 있다. 이로 인해, 하나의 다층 성형체에 의해, 방열성과 전자과 실드성을 겸비하도록 할 수 있다. 바인더 수지/필러 복합체(21,22) 사이에 밀착성 보강 수지층을 적층하여 강도를 높여도 된다. 또한, 제2 실시 형태와 같이, 바인더 수지/필러 복합체(21,22)를 끼움 지지하도록 밀착성 보강 수지층을 배치해도 된다.
- [0128] 제4 실시 형태에 따른 다층 성형체에 의하면, 전자과 실드 부재 용도에 특히 적절하게 적용할 수 있다. 또한, 밀착성 보강 수지층 및 바인더 수지/필러 복합체를 상기 제1 실시 형태와 마찬가지로의 것을 사용하고 있으므로, 상기 제1 실시 형태와 마찬가지로의 효과를 얻을 수 있다.

[0129] 또한, 상기 실시 형태는 적절하게 조합하여 이용할 수 있다. 또한, 상기 실시 형태에 있어서는, 바인더 수지/필러 복합체를 시트 형상으로 형성하는 예를 설명했지만, 시트 형상으로 한정되는 것은 아니며, 용도에 따른 성형체로 할 수 있다. 또한, 다층 성형체는, 평면 형상 뿐만 아니라 곡면 형상으로 되도록 해도 된다. 또한, 상기에 있어서는, 방열성 부재와 전자파 실드성 부재에 적용하는 예를 설명했지만, 이것에 한정되지 않고, 각종 용도에 적절하게 적용할 수 있다.

[0130] 《실시예》

[0131] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 보다 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이하의 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0132] [실시예 1]

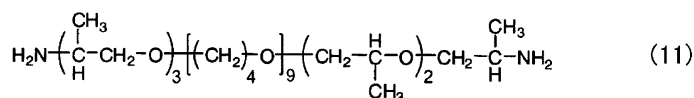
[0133] (폴리이미드 바니시의 제조)

[0134] N-메틸피롤리돈(이하 「NMP」)과 메시틸렌을 7:3의 비율로 제조한 용매 중에, 3종류의 디아민(APB, 14EL, XTJ-542)과, 2종류의 산 이무수물(s-BPDA, BTDA)을 APB:14EL:XTJ-542:s-BPDA:BTDA=0.8:0.1:0.1:0.79:0.2의 몰비로 배합하였다.

[0135] APB; 1,3-비스(3-아미노페녹시)벤젠(미쯔이 가가꾸사 제조)

[0136] 14EL; 폴리테트라메틸렌옥시드 디-p-아미노벤조에이트(에라스머 1000)(이하라 케미컬사 제조)

[0137] XTJ-542; 하기 식(11)로 표시되는 폴리에테르아민(제품명: 제파민, HUNTSMAN사 제조)



[0138]

[0139] s-BPDA; 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산 이무수물(JFE 케미컬사 제조)

[0140] BTDA; 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복실산 이무수물

[0141] 얻어진 혼합물을, 건조 질소 가스를 도입할 수 있는 플라스크 내에서 4시간 이상 교반하고, 수지 고형분 중량이 20 내지 25질량%인 폴리아믹산 용액을 얻었다. 얻어진 폴리아믹산 용액을 충분히 교반한 후, 딘스탁(Dean-Stark) 관이 부착된 플라스크 내에서 교반하면서, 반응계를 180℃ 정도까지 가열하고, 탈수 반응에 의해 발생한 물을 제외로 취출하여 폴리이미드 바니시 A를 얻었다.

[0142] (바인더 수지/필러 복합체의 제작)

[0143] 바인더 수지로서, 주제에 에피택셜 폼(등록 상표) R-2100(소마르사 제조)을, 경화제로 에피택셜 폼(등록 상표) H30(소마르사 제조)을 사용하였다. 주제, 경화제 각각에 필러로서 알루미늄 필러 DAW07(덴카사 제조)을 수지에 대하여 48체적%상당 배합하고, 자전 공전식 교반기 「기포 제거 렌타로 AR-250」(신키사 제조)을 사용하여 20분 정도 교반하였다. 냉각 후, 주제와 필러의 컴파운드와 경화제와 필러의 컴파운드를, R2100:H-30=5:1의 비율이 되게 배합하고, 기포 제거 렌타로를 사용하여 1분 정도 교반함으로써, 바인더 수지/필러 복합체의 경화 전 액상 컴파운드를 제작하였다.

[0144] (다층 성형체의 제작)

[0145] 상기 폴리이미드 바니시를, 이형 처리가 실시된 PET 필름 상에 10mm/sec의 속도로 도포 시공하였다. 도포 시공 방법은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 롤 코터, 다이 코터, 바 코터, 립 코터, 콤팩트 코터 등을 사용하는 것이 가능하다. 얻어진 도막을 180℃에서 10분간 건조시켜서 용매를 제거하고, 폴리이미드층(막 두께=약 5μm)을 얻었다. 이어서, 상기 방법으로 얻어진 바인더 수지/필러 복합체의 경화 전 액상 컴파운드를 폴리이미드 막 표면에 도포·건조하였다. 얻어진 도막을 80℃×1시간으로 가열 경화하고, 약 50μm 두께의 바인더 수지/필러 복합체를 형성하였다. 그 후, 상기 폴리이미드층으로부터 PET 필름을 박리하여, 시트 형상의 다층 성형체를 얻었다.

[0146] (유리 전이 온도)

[0147] 얻어진 폴리이미드 바니시를, 이형 처리된 PET 필름 상에 10mm/초의 속도로 도포 시공한 후, 200℃에서 10분간 건조시켜서 용매를 제거하였다. 건조 후에 얻어진 필름을, 핀셋으로 PET 필름으로부터 박리하여, 막 두께 50μm

의 폴리이미드 필름을 얻었다. 제작한 폴리이미드 필름의 저장 탄성률(E')과 손실 탄성률(E'')을, TA 인스트루먼트사 제조의 RSA-II를 사용하여, 고체 점탄성의 온도 분산 측정을 인장 모드, 측정 주파수 1Hz에서 측정하였다. 그리고, 손실 정점($\tan \delta = E''/E'$)의 피크값으로부터 유리 전이 온도를 도출하였다.

[0148]

(내열성 평가)

[0149]

제작한 시트 형상 다층 성형체(샘플)의 내열성을 평가하였다. 대상 샘플을 폭 10mm×길이 100mm의 직사각형으로 잘라내어, 샘플 필름으로 하였다. 이 샘플 필름을 소정의 온도로 가열한 땀납 욕조 위에 띄워 샘플 필름의 내열성을 평가하였다. 그 결과를 표 1A에 나타내었다.

[0150]

◎: 280℃, 30초 후에 있어서도 용융하지 않고 형상을 유지하고, 또한 샘플 필름을 들어올릴 수 있는 것

[0151]

○: 260℃, 60초 후에 있어서도 용융하지 않고 형상을 유지하는 것

[0152]

×: 260℃, 60초 이내에 용융하는 것

[0153]

(내절성 평가)

[0154]

샘플의 유연성(가요성)을 평가하는 지표로서 내절성 평가를 행하였다. 대상 샘플을 폭 10mm×길이 50mm의 직사각형으로 잘라내어 샘플 필름으로 하였다. 샘플 필름의 한쪽을 절곡하여 시험기의 지그에 고정하고, R=3mm의 절곡부를 개재한 샘플의 반대쪽에 100g의 추를 늘어뜨려, 샘플의 내절성을 평가하였다. 얻어진 결과를 표 1A, 표 1B에 나타내었다.

[0155]

○: 100회 이상의 내절성을 갖는 샘플

[0156]

×: 100회 미만에서 파단하는 샘플

[0157]

(방열성 평가)

[0158]

제작한 샘플의 열전도율을 평가하였다. 구체적으로는, 샘플의 「열확산율 α 」, 「비열 C_p 」 및 「밀도 ρ 」를 측정하고, 그들의 측정값을 이하의 수식 1에 적용시켜서 산출하였다.

[0159]

[수학식 1]

[0160]

열전도율 λ = 열확산율 α × 비열 C_p × 밀도 ρ

[0161]

열확산율은 레이저 플래시법으로 측정하였다. 측정 장치는 레이저 플래시법 열 상수 측정 장치(TC-9000, 알박리꼬샤 제조)로 하였다. 비열은 DSC법에 의해 측정하였다. 측정 장치는 Diamond DSC 장치(퍼킨엘머사 제조)로 하였다. 전자 천칭으로 중량을 측정하고, 샘플 면적과 샘플 두께로부터 체적을 산출하여, 밀도를 산출하였다.

[0162]

○: 1.0W/m·K 이상의 열전도율

[0163]

×: 1.0W/m·K 미만의 열전도율

[0164]

(이미드화율)

[0165]

IR법에 의해 이미드화율을 구하였다. 구체적으로는, 1480 내지 1500 cm^{-1} 근방의 벤젠환에 기초하는 피크를 기준으로 하고, 그 흡광도를 A, 1720 cm^{-1} 근방의 이미드 환에 기초하는 피크의 흡광도를 B라 한다. 대상 샘플을 250℃×1시간으로 소성하여 제작한 필름의 B/A를 기준값C(이미드화율 100%)라 한다. 한편으로, 대상 샘플을 150℃×30분으로 소성하여 제작한 필름의 B/A를 기준값C로 나누고, 100을 곱한 값을 이미드화율(%)이라 하였다.

[0166]

(실시예 2)

[0167]

바인더 수지/필러 복합체의 필러 DAW07의 배합량을 65체적%로 한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로의 방법에 의해 다층 성형체를 제작하여, 평가하였다.

[0168]

(실시예 3)

[0169]

밀착성 보강 수지층인 폴리이미드층의 건조 후 두께를 3 μm 로 한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 다층 성형체를 제작하여, 평가하였다.

[0170]

(실시예 4)

[0171]

밀착성 보강 수지층인 폴리이미드층의 건조 후 두께를 7 μm 로 한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 다층 성형

체를 제작하여, 평가하였다.

- [0172] (실시예 5)
- [0173] 바인더 수지/필러 복합체의 필러로서 질화붕소 필러 UHP-1(쇼와 덴코사 제조)을 사용하고, 또한 배합량을 31체적%로 한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 다층 성형체를 제작하여, 평가하였다.
- [0174] (실시예 6)
- [0175] 바인더 수지/필러 복합체의 필러로서 질화붕소 필러 UHP-1(쇼와 덴코사 제조)을 사용하고, 또한 배합량을 40체적%로 한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 다층 성형체를 제작하여, 평가하였다.
- [0176] (실시예 7)
- [0177] 이하의 점 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 다층 성형체를 제작하여, 평가하였다. 즉, 폴리이미드 바니시를 제작하는 데, 디아민으로서 pBAPP, 14EL의 2종류, 산 이무수물로서 s-BPDA, BTDA의 2종류를 사용하고, pBAPP:14EL:s-BPDA:BTDA=0.8:0.2:0.79:0.2의 몰비로 배합함으로써 폴리이미드 바니시 B를 얻은 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 폴리이미드 바니시를 제조하였다. 또한, 바인더 수지/필러 복합체의 필러로서, 질화붕소 필러 UHP-1(쇼와 덴코사 제조)을 사용하고, 또한 배합량을 31체적%로 한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 바인더 수지/필러 복합체를 제작하였다.
- [0178] pBAPP: 2,2-비스(4-(4-아미노페녹시)페닐)프로판(와카야마 세이카사 제조)
- [0179] (실시예 8)
- [0180] 폴리이미드 바니시를 제작하는 데, 디아민으로서 APB, 14EL, XTJ-542의 3종류, 산 이무수물로서 s-BPDA를 사용하고, APB:14EL:XTJ-542:s-BPDA=0.8:0.1:0.1:0.99의 몰비로 배합함으로써 폴리이미드 바니시 C를 얻은 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 폴리이미드 바니시를 제조하고, 평가하였다.
- [0181] (실시예 9)
- [0182] 폴리이미드 바니시를 제작하는 데, 디아민으로서 APB, 14EL의 2종류, 산 이무수물로서 s-BPDA와 BTDA의 2종류를 사용하고, APB:14EL:s-BPDA:BTDA=0.7:0.3:0.79:0.2의 몰비로 배합함으로써 폴리이미드 바니시 F를 얻은 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 폴리이미드 바니시를 제조하고, 평가하였다.
- [0183] (실시예 10)
- [0184] 폴리이미드 바니시를 제작하는 데, 디아민으로서 pBAPP, 14EL의 2종류, 산 이무수물로서 s-BPDA와 BTDA의 2종류를 사용하고, pBAPP:14EL:s-BPDA:BTDA=0.9:0.1:0.69:0.3의 몰비로 배합함으로써 폴리이미드 바니시 G를 얻은 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 폴리이미드 바니시를 제조하고, 평가하였다.
- [0185] (비교예 1)
- [0186] 밀착성 보강 수지층인 폴리이미드층을 형성하지 않고, 직접 바인더 수지/필러 복합체를 이형 처리가 된 PET 필름 상에 형성한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 샘플을 제작하고, 평가하였다. 즉, 밀착성 보강 수지층을 형성하지 않는 바인더 수지/필러 복합체 단독의 샘플을 제작하고, 평가하였다.
- [0187] (비교예 2)
- [0188] 바인더 수지/필러 복합체의 필러로서, 필러 DAW07의 배합량을 10체적%로 한 것 이외에는, 비교예 1과 마찬가지로의 방법으로 샘플을 제작하고, 평가하였다.
- [0189] (비교예 3)
- [0190] 바인더 수지/필러 복합체의 필러로서, 필러 DAW07의 배합량을 65체적%로 하고, 또한 다층 성형체를 제작하는 데, 밀착성 보강 수지층인 폴리이미드층의 건조 후 두께를 15 μ m로 한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 다층 성형체를 제작하고, 평가하였다.
- [0191] (비교예 4)
- [0192] 바인더 수지/필러 복합체를 제작하는 데, 필러로서 질화붕소 필러 UHP-1(쇼와 덴코사 제조)을 사용하고 또한 배합량을 40체적%로 하고, 밀착성 보강 수지층인 폴리이미드층의 건조 후 두께를 15 μ m로 한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 다층 성형체를 제작하고, 평가하였다.

[0193] (비교예 5)

[0194] 바인더 수지/필러 복합체를 제작하는 데, 디아민으로서 14EL, 산 이무수물로서 s-BPDA를 사용하고, 14EL:s-BPDA=1.0:0.99의 몰비로 배합함으로써 얻은 폴리이미드 바니시 D를 바인더 수지로서 사용한 컴파운드를 제작하고, 또한 밀착성 보강 수지층인 폴리이미드층을 형성하지 않고, 직접 상기 컴파운드를 이형 처리가 된 PET 필름 상에 도포하고 130℃에서 건조하여 얻은 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 다층 성형체를 제작하고, 평가하였다.

[0195] (비교예 6)

[0196] 폴리이미드 바니시를 제작하는 데, 디아민으로서 APB, pBAPP의 2종류, 산 이무수물로서 s-BPDA를 사용하고, APB:pBAPP:s-BPDA=0.5:0.5:0.98의 몰비로 배합함으로써 폴리이미드 바니시 E를 얻은 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 폴리이미드 바니시를 제조하고, 평가하였다.

[0197] 실시예 1 내지 10의 결과를 표 1A에, 비교예 1 내지 6의 결과를 표 1B에 나타내었다. 또한, 각 실시예의 이미드화율을 측정한 바, 모두 80% 이상인 것을 확인하였다. 또한, 건조 후의 도막과, 도막 전의 폴리이미드 바니시의 이미드화율이, 실질적으로 동일한 것을 확인하였다.

[0198] [표 1A]

	폴리이미드	필러	필러충전량 (체적%)	폴리이미드 두께 (μm)	Tg(°C)	내열성 @3.0mm	방열성 레이저 플래시 두께방향	내열성
실시예 1	바니시 A	알루미나 DAW07	48	5	150	○ (>100회)	○ (1.1W/m·K)	◎
실시예 2	바니시 A	알루미나 DAW07	65	5	150	○ (>100회)	○ (1.3W/m·K)	◎
실시예 3	바니시 A	알루미나 DAW07	48	3	150	○ (>100회)	○ (1.2W/m·K)	◎
실시예 4	바니시 A	알루미나 DAW07	48	7	150	○ (>100회)	○ (1.0W/m·K)	◎
실시예 5	바니시 A	질화붕소 UHP-1	31	5	150	○ (>100회)	○ (1.0W/m·K)	◎
실시예 6	바니시 A	질화붕소 UHP-1	40	5	150	○ (>100회)	○ (2.0W/m·K)	◎
실시예 7	바니시 B	질화붕소 UHP-1	31	5	165	○ (>100회)	○ (1.0W/m·K)	◎
실시예 8	바니시 C	알루미나 DAW07	48	5	150	○ (>100회)	○ (1.1W/m·K)	○
실시예 9	바니시 F	알루미나 DAW07	48	5	125	○ (>100회)	○ (1.1W/m·K)	○
실시예 10	바니시 G	알루미나 DAW07	48	5	200	○ (>100회)	○ (1.1W/m·K)	◎

[0199]

[0200] [표 1B]

	폴리이미드	필러	필러충전량 (체적%)	폴리이미드 두께 (μm)	Tg(°C)	내열성 @3.0mm	방열성 레이저 플래시 두께방향	내열성
비교예 1	없음	알루미나 DAW07	48	—	—	× (1회)	○ (1.2W/m·K)	◎
비교예 2	없음	알루미나 DAW07	10	—	—	× (50회)	× (0.5W/m·K)	◎
비교예 3	바니시 A	알루미나 DAW07	65	15	150	○ (>100회)	× (0.5W/m·K)	◎
비교예 4	바니시 A	질화붕소 UHP-1	40	15	150	○ (>100회)	× (0.8W/m·K)	◎
비교예 5	바니시 D	알루미나 DAW07	48	—	—	○ (>100회)	○ (1.2W/m·K)	×
비교예 6	바니시 E	알루미나 DAW07	48	5	225	× (1회)	○ (1.1W/m·K)	◎

[0201]

[0202] 표 1A로부터, 주쇄에 탄소수 3 이상의 지방족 유닛을 포함하는 폴리이미드 수지를 포함하고, 밀착성 보강 수지층의 두께를 9μm 이하로 하고, 바인더 수지/필러 복합체의 무기 필러 함유량을 30체적% 이상으로 한 실시예에 있어서는, 모두 내열성·방열성이 양호한 것을 알 수 있다. 또한, 실시예에 있어서는, 모두, 내열성이 우수한 것을 알 수 있다. 한편, 표 1B로부터, 밀착성 보강 수지층을 설치하지 않은 비교예 1, 2에 있어서는, 내열성

불량이 보였다. 또한, 비교예 3, 4의 결과로부터, 주쇄에 탄소수 3 이상의 지방족 유닛을 포함하는 폴리이미드 수지를 포함하는 것이어도, 밀착성 보강 수지층의 두께가 15 μ m인 예에 있어서는, 방열성이 떨어진 것을 알 수 있다. 또한, 비교예 6과 같이, 밀착성 보강 수지층의 두께가 9 μ m 이하이어도 주쇄에 탄소수 3 이상의 지방족 유닛을 포함하지 않는 폴리이미드 수지를 사용하면, 내열성 불량의 결과가 얻어지고 있다. 주쇄에 탄소수 3 이상의 지방족 유닛을 도입한 폴리이미드를 사용함으로써, 효과적으로 내열성을 이끌어낼 수 있는 것을 알 수 있다.

산업상 이용가능성

[0203]

본 발명의 다층 성형체는, 무기 필러의 고충전화에 의한 고성능화를 실현하면서, 고신뢰성화를 실현할 수 있으므로, 무기 필러로서 방열성이 우수한 재료를 선정함으로써 방열성 부재로서 이용할 수 있다. 또한, 무기 필러로서 전자파 실드성이 우수한 재료를 선정함으로써 전자파 실드 부재로서 이용할 수 있다. 또한, 전도성 필러를 선정함으로써, 도전성 부재로서의 이용도 가능하다. 구체적인 대상으로서는, 전자 회로 기판 부재, 반도체 디바이스, 리튬 이온 전지 부재, 태양 전지 부재, 액정 디스플레이 등의 플랫폼 패널 디스플레이, 휴대 전화에 탑재되는 대규모 집적 회로(LSI) 등의 전자 부품, LED, 형광등 등을 사용한 조명 기구 등의 방열성 부재, 전자파 실드 부재 등으로서 이용 가능하다. 본 발명의 다층 성형체에 사용하는 밀착성 보강 수지층에 의하면, 내열성·유연성이 우수하므로, 플렉시블리티성이 요구되는 용도 등에도 용이하게 적용할 수 있다. 또한, 보호 부재, 절연성 무기 필러 등을 사용하여 절연 부재 등으로서 이용하는 것도 가능하다.

[0204]

이 출원은, 2011년 12월 26일에 출원된 일본 특허 출원 제2011-283611호를 기초로 하는 우선권을 주장하고, 그 개시의 모두를 여기에 도입한다.

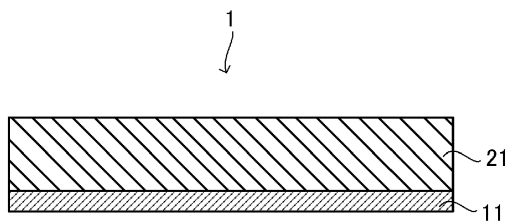
부호의 설명

[0205]

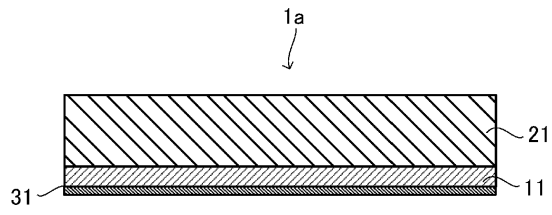
1, 2, 3	다층 성형체
11, 12	밀착성 보강 수지층
21	바인더 수지/필러 복합체
31, 32	접착재층
41	이형 기재

도면

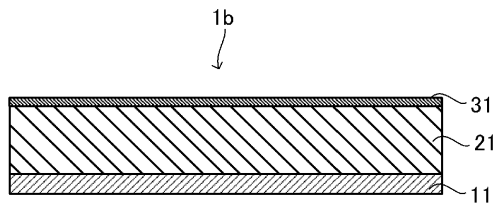
도면1



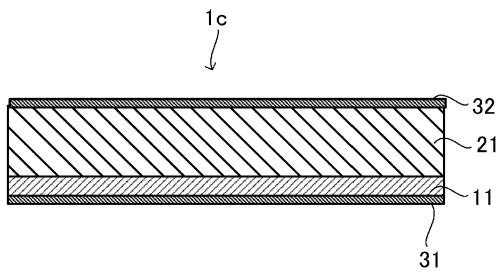
도면2a



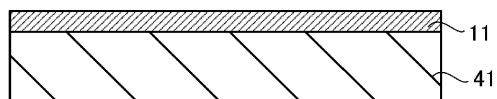
도면2b



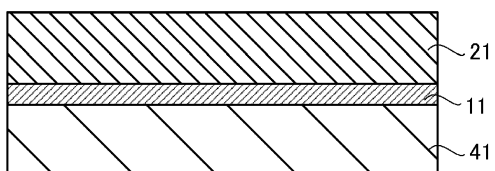
도면2c



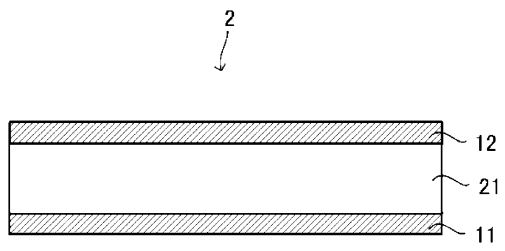
도면3a



도면3b



도면4



도면5

