



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년01월02일
(11) 등록번호 10-1102180
(24) 등록일자 2011년12월27일

(51) Int. Cl.

B32B 15/088 (2006.01) *B32B 7/12* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-0006195

(22) 출원일자 2009년01월23일

심사청구일자 2009년01월23일

(65) 공개번호 10-2010-0086786

(43) 공개일자 2010년08월02일

(56) 선행기술조사문헌

JP2005162878 A*

KR1020010105375 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

주식회사 두산

서울 중구 을지로6가 18-12

(72) 발명자

박영석

경기도 수원시 팔달구 우만동 주공A 405-802

백은송

충남 아산 배방 갈매리 배방자이 1차A 120동 504호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

조우제, 김기효

전체 청구항 수 : 총 6 항

심사관 : 김동엽

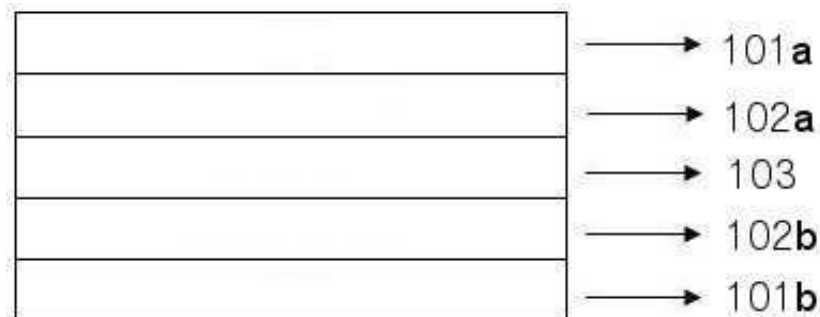
(54) 신규 연성 금속박 적층판 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명은 (a) 제 1면상에 제 1 폴리이미드층이 형성된 제 1 도전성 금속박; 및 (b) 제 1면상에 제 2 폴리이미드층이 형성된 제 2 도전성 금속박을 포함하며, 상기 제 1 폴리이미드층과 제 2 폴리이미드층이 에폭시 접착제에 의해 서로 접합되어 있는 것이 특징인 연성 금속박 적층판 및 그의 제조방법을 제공한다.

본 발명에서는 종래 연성 2층 양면 동박 적층판의 내열성 및 굴곡성 특성과 대등하게 발휘되면서도, 제조공정이 단순하고 간편하여 생산성 및 경제성을 높일 수 있다.

대표도 - 도2



(72) 발명자

김양섭

서울시 송파구 문정동 87-1 202호

양동보

경기도 용인시 기흥구 동백동 한라비발디 2311-201

특허청구의 범위

청구항 1

(a) 상면에 제 1 폴리이미드층이 형성된 제 1 도전성 금속박; 및

(b) 상면에 제 2 폴리이미드층이 형성된 제 2 도전성 금속박

을 포함하며, 상기 제 1 폴리이미드층과 제 2 폴리이미드층이 에폭시 접착제에 의해 서로 접합되어 있고,

제 1 도전성 금속박; 제 1 폴리이미드층; 에폭시 접착제층; 제2 폴리이미드층; 및 제2 도전성 금속박이 순차적으로 적층되는 것이 특징인 양면 연성 금속박 적층판.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 도전성 금속박의 두께는 5 내지 40 μm 이며, 폴리이미드층의 두께는 2 내지 60 μm 이며, 에폭시 접착제층의 두께는 2 내지 60 μm 범위인 것이 특징인 양면 연성 금속박 적층판.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 도전성 금속박은 구리, 주석, 금, 또는 은인 것이 특징인 양면 연성 금속박 적층판.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 폴리이미드층은 열팽창계수(CTE)를 감소시키는 무기 충전제가 폴리이미드층 전체에 균일하게 분포하는 것이 특징인 양면 연성 금속박 적층판.

청구항 6

제1항, 제3항 내지 제5항 중 어느 한 항에 기재된 양면 연성 금속박 적층판을 구비하는 연성 인쇄 회로 기판.

청구항 7

(a) 제1도전성 금속박 상에 제1폴리이미드층을 형성시키고 경화하는 단계;

(b) 제2도전성 금속박 상에 제2폴리이미드층을 형성시키고 경화하는 단계; 및

(c) 상기 제1 폴리이미드층, 제2폴리이미드층 또는 이들 모두의 표면 상에 에폭시 접착제를 코팅하고 건조한 후 반경화 상태에서 제1 폴리이미드층과 제2폴리이미드층을 접합하는 단계

를 포함하고, 제1항, 제3항 내지 제5항 중 어느 한 항에 기재된 양면 연성 금속박 적층판의 제조방법.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 연성 동박 적층판으로서 요구되는 굴곡성, 내열성, 내약품성, 난연성, 전기적 특성이 모두 우수하게 발휘되면서도, 제조공정의 간편성, 경제성이 도모될 수 있는 신규 연성 양면 금속박 적층판 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

플렉시블 동박 적층판(Flexible Copper Clad Laminated, FCCL)은 주로 연성을 가지는 프린트 배선판용의 기재로서 사용되며, 그 밖에 먼 발열체 전자파 실드 재료, 플랫 케이블, 포장 재료 등에 사용된다. 근래 프린트 배선판을 사용하는 전자기기가 점차 소형화, 고밀도화, 고효율화를 달성하고자 함에 따라, 플렉시블 양면 동박 적층판 이용이 더욱 더 증대되고 있다.

- [0003] 상기 연성 동박 적층판은 크게, 폴리이미드계만을 사용한 2층 연성 동박 적층판과, 에폭시계를 사용한 3층 연성 동박 적층판으로 나뉜다. 이중 도 1에 도시되는 종래 3층 연성 양면 동박 적층판은, 폴리이미드 필름을 이용해서 양쪽에 에폭시수지를 도포한 후 이들의 양측에 동박을 서로 붙이는 것에 따라 제조되기 때문에, 제조방법이 비교적 간단하다. 그러나 사용되는 에폭시 접착제의 특성에 의해 최종 연성 동박 적층판의 내열성, 내약품성, 난연성 전기 특성 등의 물성이 지배됨에 따라, 폴리이미드 본연의 우수한 제 특성이 충분히 발휘되지 못한다는 단점이 있다. 특히 굴곡성, 내열성, 내절연성 면에서 충분하지 못하다.
- [0004] 이러한 문제점을 해결하기 위해서 에폭시 접착제를 사용하지 않고 폴리이미드를 접착제로 하여 폴리이미드만을 사용한 플렉시블 2층 양면 동박 적층판을 제조하여 사용하기도 하였다. 이러한 2층 연성 동박 적층판은 폴리이미드계만을 사용하기 때문에 내열성이 좋고, 굴곡성이 매우 우수하여 굴곡성이 요구되는 많은 분야에 사용되고 있다. 일례로, 랩탑 컴퓨터, 휴대폰, PDA, 디지털카메라 등과 같은 수많은 전자 제품에 광범위하게 적용되고 있는 중이다. 특히 2층 연성 동박 적층판중에서 동박을 양면에 접착시킨 양면 적층판은 회로의 집적화와 박형화의 추세에 힘입어 그 사용처와 사용량이 증가하고 있는 추세이다. 그러나 2층 양면 연성 동박 적층판은 그 제조방법이 상당히 까다로워, 제조공정이 길고 제조방법이 매우 어렵다는 단점이 있다.
- [0005] 따라서 2층 양면 연성 동박 적층판의 성능과 대등하면서도, 제조방법이 비교적 간단한 새로운 연성 동박 적층판의 개발이 절실히 요구되고 있는 실정이다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

- [0006] 종래 에폭시 접착층을 사용한 연성 동박 적층판은 제조상의 간단함과 우수한 접착력 때문에 그 사용량이 증가해 왔으나, 에폭시 접착층이 폴리이미드에 비하여 굴곡성 저하 및 내열성 저하의 특성을 나타내기 때문에 우수한 굴곡성이나 내열성이 요구되는 분야에서 그 사용이 제한되었다. 따라서 에폭시 접착층을 사용한 연성 동박 적층판의 굴곡성과 내열성 향상에 관해서는 끊임없는 요구가 있어왔다.
- [0007] 본 발명자들은 전술한 문제점을 해결하기 위해 열심히 노력한 결과, 우수한 굴곡성, 내열성, 내약품성, 난연성, 전기적 특성을 가지는 폴리이미드 (polyimide) 본연의 특성은 그대로 발휘하되, 제조 공정이 단순한 신규 연성 금속박 적층판 및 이의 제조방법을 개발할 수 있었다.
- [0008] 이에, 본 발명은 우수한 물성과 제조공정의 간편성, 경제성을 부여하는 신규 연성 양면 금속박 적층판 및 이의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0009] 또한, 본 발명이 이루고자 하는 또 다른 기술적 과제들은 이상에서 언급한 기술적 과제들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 과제들은 아래의 기재로부터 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제 해결수단

- [0010] 본 발명은 (a) 제 1면상에 제 1 폴리이미드층이 형성된 제 1 도전성 금속박; 및 (b) 제 1면상에 제 2 폴리이미드층이 형성된 제 2 도전성 금속박을 포함하며, 상기 제 1 폴리이미드층과 제 2 폴리이미드층이 에폭시 접착제에 의해 서로 접합되어 있는 것이 특징인 연성 금속박 적층판을 제공한다.
- [0011] 상기 연성 동박 적층판은 (i) 제 1 도전성 금속박; (ii) 제 1 폴리이미드층; (iii) 에폭시 접착제층; (iv) 제2 폴리이미드층; (v) 제2 도전성 금속박을 포함하고, 이들이 순차적으로 적층되는 것을 특징으로 한다.
- [0012] 이때, 상기 도전성 금속박의 두께는 5 내지 40 μm 이며, 폴리이미드층의 두께는 2 내지 60 μm 이며, 에폭시 접착제층의 두께는 2 내지 60 μm 범위인 것을 특징으로 한다.
- [0013] 여기서 상기 도전성 금속박은 구리, 주석, 금, 은 및/또는 이들의 1종 이상 혼합 형태인 것을 특징으로 한다.
- [0014] 나아가, 상기 폴리이미드층은 열팽창계수(CTE)를 감소시키는 무기 충전제가 폴리이미드층 전체에 균일하게 또는 일부에 편재하여 분포하는 것을 특징으로 한다.
- [0015] 한편, 상기한 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 연성 금속박 적층판은 (a) 제1도전성 금속박 상에 제 1 폴리이미드층을 형성시키고 경화하는 단계; (b) 제2도전성 금속박 상에 제 2 폴리이미드층을 형성시키고 경화하는 단계; 및 (c) 상기 제1 폴리이미드층, 제 2 폴리이미드층 또는 이들 모두의 표면 상에 에폭시 접착제를 코팅

하고 건조한 후 반경화 상태에서 제1 폴리이미드층과 제2폴리이미드층을 접합하는 단계를 포함하여 제조되는 것을 특징으로 한다.

효 과

[0016] 본 발명에서는 폴리이미드 본연의 특성을 그대로 살려 종래 연성 2층 양면 동박 적층판과 내열성 및 굴곡성 특성은 대등하게 발휘되면서도, 제조공정이 단순하고 간편하여 생산성 및 경제성을 높일 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0017] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0018] 본 발명은 우수한 굴곡성, 내열성, 내약품성, 난연성, 전기적 특성 등을 가지는 폴리이미드 본연의 특성은 충분히 살리되, 제조 공정의 단순성, 간편성을 부여하고자 한다.

[0019] 이를 위해서, 본 발명에서는 제 1 도전성 금속박과 제 2 도전성 금속박의 일면(예, 제1면) 상에 각각 제 1 폴리이미드층 및 제 2 폴리이미드층을 형성하고, 형성된 폴리이미드층들이 에폭시 접착제에 의해 서로 접합(접합)되는 신규 구조적 특징을 갖는다.

[0020] 이 경우, 연성 금속박은 에폭시 접착제층 대신 폴리이미드층과 접(接)하게 되고, 이러한 폴리이미드층은 각각 최종 연성 금속박 적층판의 가운데 위치하는 에폭시 접착제층을 완전히 감싸줌으로써, 에폭시 접착제의 특성은 보완되면서 폴리이미드 본연의 우수한 제특성이 충분히 발휘될 수 있다(표 3 참조).

[0021] 아울러, 종래에는 접착제로서 폴리이미드계를 사용하기도 하였으나, 이러한 폴리이미드계는 가격이 고가일 뿐만 아니라 접착시 과도한 사용조건(예, 고온, 고압)이 필수적으로 필요하기 때문에, 제조공정의 간편성, 단순성이 도모되기 어려웠다. 이에 비해, 본 발명에서는 에폭시 접착제를 사용함에 따라 전술한 문제점을 근본적으로 해결할 수 있어 생산성 및 경제성을 높일 수 있다.

[0022] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예에 따른 연성 금속박 적층판에 대하여 상세히 설명한다.

[0023] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 연성 금속박 적층판의 구성을 나타내는 단면도이다.

[0024] 본 발명의 실시예에 따른 연성 금속박 적층판은, 제 1면상에 제 1 폴리이미드층(102a)이 형성된 제 1 도전성 금속박(101a); 및 제 1면상에 제 2 폴리이미드층(102b)이 형성된 제 2 도전성 금속박(101b)을 포함하며, 상기 제 1 폴리이미드층과 제 2 폴리이미드층 사이에 형성되면서, 이들이 서로 접합되도록 하는 에폭시 접착제층(103)을 포함하여 구성될 수 있다.

[0025] 상기 연성 금속박 적층판의 바람직한 일 실시예를 들면, 제 1 도전성 금속박(101a); 제 1 폴리이미드층(102a); 에폭시 접착제층(103); 제2 폴리이미드층(102b); 제2 도전성 금속박(101b)을 포함하고, 이들이 순차적으로 적층되는 구조를 가질 수 있다.

[0026] 도전성 금속박(101a, 101b)은 도전성과 연성을 띠는 금속이지만 하면 특별히 제한되지 아니하다. 일례로 구리, 주석, 금, 은 또는 이들의 1종 이상 혼합 형태일 수 있으며, 바람직하게는 구리(Cu)이다. 동박인 경우, 압연동박 또는 전해동박일 수 있다.

[0027] 제1 도전성 금속박과 제2 도전성 금속박은 각각 서로 다른 재료로 구성될 수 있으나, 바람직하게는 동일한 재료로 구성되는 것이다. 상기 도전성 금속박의 두께는 특별한 제한이 없으나, 바람직하게는 5 내지 40 μm 범위이며, 더욱 바람직하게는 9 내지 35 μm 범위이다.

[0028] 상기 도전성 금속박에 형성되는 폴리이미드층은 당 업계에 알려진 통상적인 폴리이미드(PI)계 수지이다.

[0029] 폴리이미드(PI)는 이미드(imide) 고리를 가지는 고분자 물질로서, 이미드 고리의 화학적 안정성을 기초로 하여 우수한 내열성, 내화학적, 내마모성과 내후성 등을 발휘하며, 그 외에도 낮은 열팽창율, 낮은 통기성 및 뛰어난 전기적 특성 등을 나타낸다. 상기 폴리이미드는 일반적으로 방향족의 이무수물 및 방향족 디아민(또는 방향족 디이소시아네이트)을 축중합하여 합성되는데, 최종적으로 획득되는 고분자 고체의 분자구조 및 성형 가공성에 따라 ① 곧은사슬 열가소형, ② 곧은사슬 비열가소형, ③ 열경화형의 세가지 실시형태로 나눌 수 있다. 이때 상기 폴리이미드는 열경화형 폴리이미드가 바람직하다. 또한, 상기 제1폴리이미드와 제2폴리이미드는 각각 서로 다른 재료로 구성될 수 있으며, 또는 동일한 재료로 구성될 수 있다.

[0030] 상기 폴리이미드층의 두께는 특별한 제한이 없으나, 바람직하게는 2 내지 60 μm 이며, 보다 바람직하게는 3 내지

30 μ m 범위이다. 이때 제1폴리이미드층과 제2폴리이미드층의 두께는 각각 동일하거나 서로 다를 수 있다.

- [0031] 금속박과의 CTE 차이를 줄이기 위해서, 전술한 폴리이미드층은 열팽창계수(CTE)를 감소시키는 무기 충전제가 폴리이미드층 전체에 균일하게 또는 일부에 편재(localized)하여 분포될 수 있다.
- [0032] 본 발명의 제1폴리이미드층과 제2폴리이미드층 사이에 형성되어 이들을 접합시키는 접착제 물질은 당 업계에 통상적으로 알려진 에폭시(epoxy)계 수지로서, 분자 중에 1개 이상의 에폭시기를 함유하는 에폭시 접착제일 수 있다.
- [0033] 상기 에폭시 접착제층의 두께는 특별히 제한되지 않으나, 바람직하게는 2 내지 60 μ m 범위이며, 보다 바람직하게는 4 내지 30 μ m 범위이다. 아울러, 상기 열경화성 폴리이미드 층과 에폭시 층을 모두 합한 절연층의 총 두께는 10 내지 50 μ m 범위로 형성되는 것이 바람직하다.
- [0034] 한편, 본 발명에서는 종래 반복된 코팅 공정과 적층 공정을 통해 폴리이미드 동박 적층판을 층층이 제조할 필요가 없다. 즉, 한번의 간단한 코팅 과정으로 단층 폴리이미드 동박 적층판, 예컨대 금속박 위에 열경화성 폴리이미드층이 형성된 구조를 제조한 후, 이러한 단층 폴리이미드계 연성 동박 적층판 2개를 에폭시 접착제에 의해 결합하여 제조될 수 있다.
- [0035] 이때 에폭시 접착제층은 오직 단층(mono-layer)으로 이루어지므로, 제조 공정이 간단해지고 전반적으로 2층 동박 적층판 제품과 대등한 내열성, 굴곡성 등을 발휘할 수 있다.
- [0036] 본 발명에 따라 연성 금속박 적층판을 제조하는 방법은 하기 단계들로 구성될 수 있다. 상기 제조방법의 바람직한 일 실시형태를 들면 (a) 제1도전성 금속박 상에 제1폴리이미드층을 형성시키고 경화하는 단계; (b) 제2도전성 금속박 상에 제2폴리이미드층을 형성시키고 경화하는 단계; 및 (c) 상기 제1 폴리이미드층, 제2폴리이미드층 또는 이들의 표면 상에 에폭시 접착제를 코팅하고 건조한 후, 반경화 상태에서 제1 폴리이미드층과 제2폴리이미드층을 접합하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0037] 먼저, 1) 제 1 도전성 금속박 및 제 2 도전성 금속박 상에 각각 제 1 폴리이미드층과 제 2 폴리이미드층을 형성한다.
- [0038] 상기 폴리이미드층은 디안하이드라이드와 디아민의 이미드화 반응을 통하여 얻어지는 폴리아믹산 바니쉬를 동박 위에 도포 및 건조한 후, 이미드화 반응하여 형성시키는 캐스팅 법에 의해 제조될 수 있다.
- [0039] 보다 구체적인 일례를 들면, 방향족 테트라카르복실릭 디안하이드라이드와 방향족 디아민을 극성 용매에 용해시켜 폴리아믹산 용액을 제조한 후 상기 폴리아믹산 용액을 구리 포일 상에 도포한 후 열을 가함으로써 구리포일 위에 열경화성 폴리이미드층을 가진 구조가 형성될 수 있다.
- [0040] 상기 폴리아믹산의 제조에 사용되는 디안하이드라이드의 비제한적인 예로는 피로멜리틱 디안하이드라이드(PMDA: pyromellitic dianhydride), 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실릭 디안하이드라이드 (BPDA:3,3',4,4'-biphenyltetracarboxylic dianhydride), 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복실릭디안하이드라이드 (BTDA: 3,3',4,4'-benzophenonetetracarboxylic dianhydride), 4,4'-옥시디프탈릭 안하이드라이드 (ODPA : 4,4'-oxydiphthalic anhydride), 4,4'-(4,4'-이소프로필리덴디페녹시)-비스-(프탈릭 안하이드라이드) (BPADA : 4,4'-isopropylidenediphenoxy)-bis(phthalic anhydride), 2,2'-비스-(3,4-디카르복시페닐)헥사플루오로프로판 디안하이드라이드 (6FDA : 2,2'-bis-(3,4-dicarboxyphenyl)hexafluoropropane dianhydride), 에틸렌글리콜 비스 (안하이드로-트리멜리테이트) (TMEG : ethylene glycol bis (anhydro-trimellitate)), 하이드로퀴논 디프탈릭 안하이드라이드 (HQDEA : Hydroquinone diphtalic anhydride), 3,4,3',4'-디페닐술폰 테트라카르복실릭 디안하이드라이드 (DSDA : 3,4,3',4'-diphenylsulfonetetracarboxylic dianhydride) 또는 이들의 1종 이상의 혼합물 등이 있다. 바람직하게는 전술한 디안하이드라이드 중에서 1 종 이상을 선택하여 혼용하는 것이다.
- [0041] 또한, 상기 디아민의 비제한적인 예로는 p-페닐렌 디아민(p-PDA:p-phenylene diamine), m-페닐렌 디아민(m-PDA:m-phenylene diamine), 4,4'-옥시디아닐린(4,4'-ODA:3,4'-oxydianiline), 2,2-비스(4-4[아미노페녹시]-페닐)프로판(BAPP:2,2-bis(4-[4-aminophenoxy]-phenyl)propane), 2,2'-디메틸-4,4'-디아미노 비페닐(m-TBHG:2,2'-Dimethyl-4,4'-diaminobiphenyl), 1,3-비스 (4-아미노페녹시)벤젠(TPER:1,3-bis(4-aminophenoxy)benzene), 2,2-비스(4-[3-아미노페녹시]페닐)술폰(m-BAPS:2,2-bis(4-[3-aminophenoxy]phenyl) sulfone), 4,4'-디아미노 벤즈아닐라이드(DABA:4,4'-diamino benzanilide), 또는 4,4'-비스 (4-아미노페녹시)비페닐(4,4'-bis(4-aminophenoxy)biphenyl), 또는 이들의 1종 이상의 혼합물 등이 있다. 바람직하게는 전술한 디아민 중에서 1 종 이상을 선택하여 혼용하는 것이다.

- [0042] 상기 폴리아믹산의 제조시에는 적절한 양의 무기 충전재를 포함할 수 있다.
- [0043] 일반적인 폴리아미드 레진의 열팽창 계수는 20~50 ppm 인 반면, 동박의 열팽창 계수는 18 ppm이므로, 이들의 열팽창 계수의 차이로 인해 최종 연성 금속박 적층판이 휘는 문제가 발생할 수도 있다. 상기 무기 충전제는 폴리아미드 레진과 동박의 열팽창계수 (coefficient of thermal expansion: CTE) 차이를 감소시켜 최종물의 휨특성 및 저팽창화를 도모할 수 있으며, 또한 기계적 물성과 저응력화를 효과적으로 향상시킬 수 있다.
- [0044] 사용될 수 있는 무기 충전제의 비제한적인 예로는, 활석 (talc), 운모 (mica), 실리카 (silica), 탄산 칼슘 (calcium carbonate), 탄산 마그네슘, 클레이, 규산칼슘, 산화티탄, 산화안티몬, 유리섬유 또는 이들의 혼합물 등이 있다. 이러한 무기 충전제의 사용량은 총 폴리아믹산 제조 반응물 100 중량% 대비 적어도 10 중량% 이상 30 중량% 미만 범위일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0045] 상기 폴리아믹산 바니쉬의 제조에 사용되는 용매의 비제한적인 예로는 N-메틸피롤리디논(NMP:N-methylpyrrolidinone), N,N-디메틸아세트아미드(DMAc:N,N-dimethylacetamide), 테트라하이드로퓨란 (THF:tetrahydrofuran), N,N-디메틸포름아미드 (DMF:N,N-dimethylformamide), 디메틸설폭사이드 (DMSO:dimethylsulfoxide), 시클로헥산 (cyclohexane), 아세토니트릴 (acetonitrile) 등이 있다. 이들을 단독으로 사용하거나 또는 2종 이상 혼용될 수 있다.
- [0046] 필요에 따라, 상기 예시된 화합물 이외의 다른 디안하이드라이드나 다른 디아민, 혹은 다른 첨가제 화합물을 소량 첨가하는 것도 본 발명의 범주에 속한다.
- [0047] 제조된 폴리아믹산 바니쉬(vernish)는 3,000 내지 50,000 cps의 점도를 갖는 것이 바람직하나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기와 같이 제조되는 폴리아믹산 바니쉬를 금속박 상에 도포함에 있어서, 도포되는 폴리아믹산 바니쉬의 두께는 농도에 따라 달라질 수 있으나, 최종적으로 이미드화 반응이 끝난 후의 제1 폴리아미드 수지층의 두께가 2~60 μ m, 바람직하게는 3~30 μ m가 되도록 조절하여 1차 도포한다.
- [0048] 2) 형성된 폴리아미드층들을 접착시키기 위해 제1폴리아미드층, 제2폴리아미드층 또는 이들 모두의 표면에 에폭시 접착제를 도포한 후 건조하고, 반경화상태에서 상기 폴리아미드층들을 경화시켜 접합시킨다.
- [0049] 상기 열경화성 폴리아미드를 접착시키는데 사용되는 에폭시 접착제는 고내열성, 난연성, 우수한 굴곡성 등이 요구된다. 이때 당 업계의 통상적인 할로젠계 에폭시 수지를 사용할 수 있으며, 바람직하게는 환경 친화적인 비할로젠계 에폭시 수지이다. 상기 에폭시 접착제는 내열성, 굴곡성, 난연성 등의 특성을 확보하기 위해 다양한 물질들을 혼용(混用)할 수 있으며, 하기에 예시된 물질, 예컨대 카르복실기 함유 아크릴 수지, 카르복실기 함유 아크릴로니트릴-부타디엔 고무, (메트)아크릴산 에스테르, (메트)아크릴로니트릴, 불포화 카르복실산, 그 외 당 업계의 통상적인 기타 성분들을 제한 없이 혼용할 수 있다.
- [0050] 비할로젠계 에폭시 수지
- [0051] 비할로젠계 에폭시 수지는 분자 내에 브롬 등의 할로젠 원자를 포함하지 않는 에폭시 수지이다. 상기 에폭시 수지는 특별히 한정되지 않고, 일례로 실리콘, 우레탄, 폴리아미드, 폴리아미드 등을 함유할 수도 있다. 또한, 골격 내에 인 원자, 황 원자, 질소 원자 등을 포함할 수도 있다.
- [0052] 이러한 에폭시 수지의 비제한적인 예를 들면, 비스페놀 A형 에폭시 수지, 비스페놀 F형 에폭시 수지, 또는 이들 에 수소 첨가한 것, 페놀 노볼락형 에폭시 수지, 크레졸 노볼락형 에폭시 수지 등의 글리시딜에테르계 에폭시 수지, 헥사히드로프탈산 글리시딜에스테르, 다이머산 글리시딜에스테르 등의 글리시딜에스테르계 에폭시 수지, 트리글리시딜이소시아누레이트, 테트라글리시딜디아미노디페닐메탄 등의 글리시딜아민계 에폭시 수지, 에폭시화 폴리부타디엔, 에폭시화 대두유 등의 선상 지방족 에폭시 수지 등을 있다.
- [0053] 또한, 반응성 인 화합물을 이용하여 인 원자를 결합한 각종 인 함유 에폭시 수지도 할로젠을 포함하지 않는 난연성 접착제 조성물을 구성하는 경우에는 효과적으로 이용될 수 있다.
- [0054] 카르복실기 함유 아크릴 수지 및/또는 카르복실기 함유 아크릴로니트릴-부타디엔 고무
- [0055] 카르복실기 함유 아크릴 수지 및/또는 카르복실기 함유 아크릴로니트릴-부타디엔 고무(이하, 「아크릴로니트릴-부타디엔 고무」를 「NBR」이라 함)을 이용할 수 있다.
- [0056] 상기 카르복실기 함유 아크릴 수지는, 접착제에 적절한 점착성(tack)을 부여하며 취급성이 우수하도록 유리 전이 온도 (T_g)가 -40 ~ 30 $^{\circ}$ C 범위이며, 아크릴산에스테르를 주성분으로 하고, 이것과 소량의 카르복실기를 갖는

단량체로 구성되는 것을 사용할 수 있다. 바람직한 유리 전이 온도(T_g)로는 -10 내지 25 °C 범위이다.

- [0057] 상기 아크릴 수지의 중량 평균 분자량은 겔 침투 크로마토그래피 (GPC, 표준 폴리스티렌 환산)에 의한 측정값이 10만 내지 100만인 것이 바람직하고, 30만 내지 85만 인 것이 보다 바람직하다. 이러한 아크릴 수지의 바람직한 예를 들면, (a) 아크릴산에스테르 및/또는 메타크릴산에스테르, (b) 아크릴로니트릴 및/또는 메타크릴로니트릴, 및 (c) 불포화 카르복실산의 3 성분을 공중합함으로써 얻어진 아크릴계 중합체를 들 수 있다. 상기 아크릴계 중합체는 (a) 내지 (c) 성분만을 포함하는 공중합체일 수 있으며, 그 밖의 통상적인 모노머나 올리고머 성분을 포함하는 공중합체일 수도 있다.
- [0058] (메트)아크릴산에스테르
- [0059] 아크릴산에스테르 및/또는 메타크릴산에스테르는 아크릴계 접착제 조성물에 유연성을 부여할 수 있다.
- [0060] 사용 가능한 아크릴산에스테르의 비제한적인 예를 들면, (메트)아크릴산메틸, (메트)아크릴산에틸, (메트)아크릴산-n-부틸, (메트)아크릴산이소부틸, (메트)아크릴산이소펜틸, (메트)아크릴산-n-헥실, (메트)아크릴산이소옥틸, (메트)아크릴산-2-에틸헥실, (메트)아크릴산-n-옥틸, (메트)아크릴산이소노닐, (메트)아크릴산-n-데실, (메트)아크릴산이소데실 등이 있다. 그 중에서도 알킬기의 탄소 원자수가 1 내지 12, 특히 1 내지 4인 (메트)아크릴산알킬에스테르가 바람직하다. 이들 (메트)아크릴산에스테르는 1종 단독으로 이용할 수 있으며, 또는 2종 이상을 병용할 수도 있다.
- [0061] 상기 (메트) 아크릴산에스테르 성분의 함량은 전체 에폭시 접착제 100 중량% 대비 50 내지 80 중량%인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 55 내지 75 중량% 범위일 수 있다.
- [0062] (메트)아크릴로니트릴
- [0063] 아크릴로니트릴 및/또는 메타크릴로니트릴은 접착제 시트에 내열성, 접착성 및 내약품성을 부여할 수 있다. 상기 (메트)아크릴로니트릴의 함량은 전체 에폭시 접착제 100 중량% 대비 15 내지 45 중량%인 것이 바람직하고, 20 내지 40 중량%인 것이 보다 바람직하다.
- [0064] 불포화 카르복실산
- [0065] 불포화 카르복실산은 접착성을 부여함과 동시에 가열시의 가교점이 되는 것이다. 카르복실기를 갖는 공중합 가능한 비닐 단량체일 수 있다. 사용 가능한 불포화 카르복실산의 비제한적인 예로는, 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산, 말레산, 푸마르산, 이타콘산 등이 있다.
- [0066] 불포화 카르복실산 성분의 함량은 전체 에폭시 접착제 100 중량% 대비 2 내지 10 중량%인 것이 바람직하고, 2 내지 8 중량%인 것이 보다 바람직하다.
- [0067] 상기 카르복실기 함유 아크릴 수지의 예를 들면, 상품명으로 파라클론 ME-3500-DR (네가미 고교 제조, 유리 전이 온도 -35 °C, 중량평균 분자량 60만, -COOH 함유), 테이산 레진 WS023DR (나가세 캠펙스 제조, 유리 전이 온도 -5 °C, 중량 평균 분자량 45만, -OH/-COOH 함유), 테이산 레진 SG-280DR (나가세 캠펙스 제조, 유리 전이 온도 -30 °C, 중량 평균 분자량 90만, -COOH 함유), 테이산 레진 SG-708-6DR (나가세 캠펙스 제조, 유리 전이 온도 5 °C, 중량 평균 분자량 80만, -OH/-COOH 함유) 등이 있다. 상기 아크릴 수지는 1종 단독으로 이용할 수 있으며, 또는 2종 이상을 병용할 수도 있다.
- [0068] 본 발명에서 사용될 수 있는 카르복실기 함유 NBR의 예를 들면 아크릴로니트릴과 부타디엔을, 아크릴로니트릴과 부타디엔과의 합계량 100 중량%에 대해 아크릴로니트릴량이 바람직하게는 5 내지 70 중량%, 특히 바람직하게는 10 내지 50 중량%의 비율이 되도록 공중합시킨 공중합 고무의 분자쇄 말단을 카르복실화한 것, 또는 아크릴로니트릴 및 부타디엔과, 아크릴산, 말레산 등의 카르복실기 함유 단량체와의 공중합 고무 등을 들 수 있다. 전술한 카르복실화하는 일례로 메타크릴산 등의 카르복실기를 갖는 단량체를 사용할 수 있다. 상기 카르복실기 함유 NBR 중에서의 카르복실기의 비율 (즉, 카르복실기 함유 NBR을 구성하는 전체 단량체에 대한, 상기 카르복실기를 갖는 상기 단량체 단위의 비율)은 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 1 내지 10 몰%, 특히 바람직하게는 2 내지 6 몰%이다. 상기 비율이 1 내지 10 몰%의 범위를 만족시킬 경우, 얻어지는 조성물의 유동성을 컨트롤할 수 있기 때문에 양호한 경화성이 얻어진다.
- [0069] 이러한 카르복실기 함유 NBR의 일례를 들면, 상품명으로 니폴 1072 (니혼 <51> 체온 제조), 이온 불순물량이 적어 고순도품인 PNR-1H (JSR 제조) 등을 사용할 수 있다. 고순도인 카르복실기 함유 아크릴로니트릴 부타디엔 고무는 고가이기 때문에 다량 사용할 수는 없지만, 접착성과 마이그레이션 내성을 동시에 향상시킬 수 있다는 점

에서 효과적이다. 카르복실기 함유 NBR 성분의 배합량은 특별히 한정되지 않지만, 비할로젠계 에폭시 수지 성분 100 중량부에 대하여 통상 10 내지 200 중량부이고, 바람직하게는 20 내지 150 중량부이다. 상기 카르복실기 함유 NBR 성분이 전술한 범위를 만족시킬 경우, 얻어지는 연성 동박 적층판은 난연성, 동박과의 박리 강도면에서 우수해진다. 상기 카르복실기 함유 아크릴 수지 및/또는 카르복실기 함유 NBR은 각각 1종 단독으로 이용할 수 있으며, 또는 2종 이상을 병용할 수도 있다.

[0070] 경화제

[0071] 경화제는 에폭시 수지의 경화제로서 통상 사용되는 것이면 특별히 한정되지 않는다. 이러한 경화제의 예를 들면, 폴리아민계 경화제, 산 무수물계 경화제, 삼불화 붕소아민 착염, 페놀 수지 등을 들 수 있다.

[0072] 상기 폴리아민계 경화제의 비제한적인 예로는, 디에틸렌트리아민, 테트라에틸렌테트라민, 테트라에틸렌펜타민 등의 지방족 아민계 경화제, 이소포론디아민 등의 지환식 아민계 경화제, 디아미노디페닐메탄, 페닐렌디아민 등의 방향족 아민계 경화제, 디시안디아미드 등이 있다.

[0073] 산 무수물계 경화제의 비제한적인 예로는, 무수 프탈산, 피로멜리트산 무수물, 트리멜리트산 무수물, 헥사히드로무수 프탈산 등이 있다. 그 중에서도 연성 동박 적층판에 이용시, 보다 우수한 내열성을 부여할 수 있는 산 무수물계 경화제가 바람직하다. 상기 경화제는 1종 단독으로 이용할 수 있으며, 또는 2종 이상을 병용할 수도 있다.

[0074] 상기 경화제의 배합량은 특별히 한정되지 않으나, 비 할로젠계 에폭시 수지 100 중량부에 대하여 통상 0.5 내지 20 중량부이고, 바람직하게는 1 내지 15 중량부이다.

[0075] 경화 촉진제

[0076] 필요에 따라 경화촉진제를 사용할 수 있으며, 가급적 첨가 배합되어 있는 것이 바람직하다.

[0077] 경화 촉진제는 비할로젠계 에폭시 수지와 경화제와의 반응의 촉진에 이용되는 것이면 특별히 한정되지 않는다. 사용 가능한 경화 촉진제의 비제한적인 예로는, 메틸이미다졸, 및 이들 화합물의 에틸이소시아네이트 화합물, 2-페닐이미다졸, 2-페닐-4-메틸이미다졸, 2-페닐-4-메틸-5-히드록시메틸이미다졸, 2-페닐-4,5-디히드록시메틸이미다졸 등의 이미다졸 화합물; 트리페닐포스핀, 트리부틸포스핀, 트리스(p-메틸페닐)포스핀, 트리스(p-메톡시페닐)포스핀, 트리스(p-에톡시페닐)포스핀, 트리페닐포스핀·트리페닐보레이트, 테트라페닐포스핀·테트라페닐보레이트 등의 트리오르가노포스핀류; 4급포스포늄염, 트리에틸렌암모늄·트리페닐보레이트 등의 3급 아민; 테트라페닐붕소산염, 붕불화아연, 붕불화주석, 붕불화니켈 등의 붕불화물; 옥틸산주석, 옥틸산아연 등의 옥틸산염 등을 들 수 있다. 이들 경화 촉진제는 1종 단독으로 이용할 수 있으며 또는 2종 이상을 병용할 수도 있다.

[0078] 상기 경화 촉진제 성분의 배합량은 특별히 한정되지 않지만, 에폭시 수지 100 중량부에 대하여 통상 0.1 내지 15 중량부이고, 바람직하게는 0.5 내지 10 중량부이고, 특히 바람직하게는 1 내지 5 중량부이다.

[0079] 포스핀산염류

[0080] 포스핀산염 및/또는 디포스핀산염 (이후, 포스핀산염류라 함)은 할로젠 원자를 함유하지 않고, 난연성을 부여하는 성분이다.

[0081] 상기 포스핀산염류는 탄소 원자수 1 내지 3의 알킬기를 가진 것이 바람직하고, 특히 에틸기인 것이 보다 바람직하다. 이때 염을 이루고 있는 금속 성분은 알루미늄인 것이 특히 바람직하다. 포스핀산염류는 인 함유율이 높고, 특히 높은 난연성을 발휘할 수 있다.

[0082] 본 발명에서 사용되는 포스핀산염류는 평균 입경 20 μm 이하, 더욱 바람직하게는 0.1 μm 내지 10 μm 범위인 것이 바람직하다. 포스핀산염류의 평균 입경이 너무 크거나 작아도, 본 발명의 에폭시 접착제 조성물에 대한 분산성이 나빠지고, 난연성, 내열성, 절연성에 문제를 초래할 수 있다.

[0083] 상기 포스핀산염류의 예를 들면, 상품명으로 엑솔리트(Exolit) OP930 (클라리언트 제조, 디에틸포스핀산알루미늄염, 인 함유율 23 질량 %) 등을 들 수 있다. 여기서, 「평균 입경」이란, 레이저 회절 산란법에 의해 측정된 부피 평균의 입경을 의미한다.

[0084] 상기 포스핀산염류 이외에, 마이그레이션 내성을 악화시키지 않는 범위에서 다른 인계 난연제를 병용하는 것도 가능하나, 상기 포스핀산염류를 단독으로 사용하는 것이 바람직하다. 인산에스테르류는 마이그레이션 내성을 악

화시키기 때문에, 인산에스테르류를 병용하는 것은 그다지 바람직하지 않다.

- [0085] 포스핀산염류의 배합량은 특별히 한정되지 않지만, 양호한 난연성을 확보하는 관점에서, 접착제 조성물 중의 무기 고형 성분, 예컨대 무기 충전제를 제외한 유기 수지 성분의 100 중량부에 대한 인 함유율로서, 바람직하게는 2.0 내지 4.5 중량부일 수 있으며, 2.5 내지 4.0 중량부인 것이 보다 바람직하다.
- [0086] 무기 충전제
- [0087] 무기 충전제는 상기 포스핀산염류 이외의 충전제로서 병용 가능한 것이다. 상기 무기충전제로서는, 종래 접착제 시트, 커버레이 필름 및 연성 동박 적층판에 사용되는 것이면 특별히 한정되지 않는다. 난연 조제로서도 작용될 수 있다는 점에서, 산화알루미늄, 수산화마그네슘, 이산화규소, 산화몰리브덴 등의 금속 산화물 등을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 수산화알루미늄, 수산화마그네슘이다. 이들 무기 충전제는 1종 단독으로 사용될 수 있으며, 또는 2종 이상을 병용할 수도 있다.
- [0088] 상기 무기 충전제의 배합량은 특별히 한정되지 않으나, 접착제 조성물 중의 유기 수지 성분의 합계 100 중량부에 대하여 바람직하게는 5 내지 50 중량부, 보다 바람직하게는 10 내지 40 중량부이다.
- [0089] 유기 용제
- [0090] 상기의 에폭시 접착제 성분은, 무용제로 연성 동박 적층판의 제조에 이용될 수도 있으나, 유기 용제에 용해 또는 분산시켜 상기 조성물을 용액 또는 분산액(이하, 간단하게 「용액」이라 함)으로서 제조하여 이용할 수도 있다.
- [0091] 사용 가능한 유기 용제의 비제한적인 예로는, N,N-디메틸아세트아미드, 메틸에틸케톤, N,N-디메틸포름아미드, 시클로헥사논, N-메틸-2-피롤리돈, 톨루엔, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 아세톤 등이 있다. 바람직하게는 N,N-디메틸아세트아미드, 메틸에틸케톤, N,N-디메틸포름아미드, 시클로헥사논, N-메틸-2-피롤리돈, 톨루엔이며, 특히 바람직하게는 N,N-디메틸아세트아미드, 메틸에틸케톤, 톨루엔이다. 이들 유기 용제는 1종을 단독으로 이용할 수 있으며, 또는 2종 이상을 병용할 수도 있다.
- [0092] 상기 접착제 용액 중 유기용제를 제외한 고형분, 즉 유기 수지 성분 및 무기 고형 성분의 합계 농도는 통상 10 내지 45 중량%이고, 바람직하게는 20 내지 40 중량%이다. 상기 농도가 전술한 범위를 만족시키면, 접착제 용액은 전기 절연성 필름 등의 기재에 대한 도포성이 양호하기 때문에 작업성이 우수하고, 도공시에 불균일이 발생하지 않아 도공성이 우수하다. 또한 환경 및 경제성 면에서 우수성을 발휘될 수 있다.
- [0093] 본 발명의 에폭시 접착제 조성물은 필요에 따라 본 발명의 목적과 효과를 현저히 손상시키지 않는 범위 내에서 가소제, 산화방지제, 난연화제, 분산제, 점도 조절제, 레벨링(leveling)제, 또는 기타 통상적인 첨가제 등을 적절히 첨가하여 사용할 수 있다.
- [0094] 본 발명의 에폭시 접착제 조성물 중에서 유기 수지 성분과 필요에 따라 첨가되는 무기 고형 성분 및 유기 용제는 포트 밀, 볼 밀, 균질기, 수퍼 밀 등을 이용하여 혼합될 수 있다.
- [0095] 전술한 에폭시 접착제 조성물을 폴리이미드층 상에 도포하는 방법은, 당 분야에 알려진 통상적인 도포방법, 예컨대 딥(Dip) 코팅, 다이(Die) 코팅, 롤(roll) 코팅, 콤마(comma) 코팅, 캐스팅 또는 이들의 혼합 방식 등 다양한 방식을 제한 없이 사용될 수 있다. 또한, 도포된 에폭시 접착제층의 건조나 접합하는 방법 역시 당 분야에 알려진 통상적인 온도, 압력 범위 내에서 적절히 조절하여 구성될 수 있다.
- [0096] 나아가, 본 발명은 전술한 구조적 특징을 구비하는 연성 금속박 적층판을 구비하는 연성 인쇄 회로 기판을 제공한다.
- [0097] 상기 연성 인쇄 회로 기판은 폴리이미드에 기인하는 우수한 내열성, 내절연성, 굴곡성, 난연성, 내약품성 등 제반 성능이 지속적으로 발휘하므로, 각종 전자기기 등의 고기능화 및 장수화에 공헌할 수 있다.
- [0098] 이하, 본 발명의 실시예 및 실험예를 들어 상세히 설명하기로 한다. 다만, 하기의 실시예는 본 발명의 바람직한 실시예일 뿐, 본 발명이 하기 실시예 및 실험예로 한정되는 것은 아니다.
- [0099] **실시예 1. 폴리이미드, 에폭시 수지 및 이들을 이용한 연성동박 적층판 제조**
- [0100] **1-1. 폴리이미드의 제조**
- [0101] 온도계, 교반기 및 질소흡입구와 분말투입구(powder dispensing funnel)를 설치한 1000 mL의 구 둥근바닥 플라스크에 질소를 흘려 보내면서, 9.733 g의 p-페닐렌 디아민(p-PDA)(0.09 mol)와 12.014 g의 4,4'-옥시디아닐린

(4,4'-ODA)(0.06 mol)에 500 mL의 N-메틸피롤리디논(NMP)을 더하고, 교반하여 완전히 용해시켰다. 상기 용액을 50℃로 유지시키면서 30.893 g의 3,3', 4,4'-비페닐테트라카르복실릭 디안하이드라이드(BPDA)(0.105 mol)와 9.815g 의 피로멜리틱 디안하이드라이드 (PMDA) (0.045 mol)을 서서히 가하고 교반하면서 중합하여, 점도 25,000 cps의 폴리아믹산 바니쉬를 얻었다.

[0102] 닥터블레이드(doctor blade)를 이용하여 상기 제조된 폴리아믹산 바니쉬를 두께 12 μm 의 전해동박 (일진소재㈜)에 코팅하였다. 이때, 코팅된 두께는 경화과정이 끝난 후의 최종 폴리이미드 수지 층이 6 μm 두께가 되도록 조절하였다. 상기 폴리아믹산 바니쉬의 코팅이 끝난 후에, 140℃에서 3분간 건조하고, 다시 200℃에서 5분간 건조하였다. 다음으로, 온도를 350℃까지 승온시켜 이미드화 반응을 진행하여 동박 적층판을 제조하였다.

[0103] 1-2. 에폭시 접착제 조성물의 제조

[0104] 에폭시 접착제 조성물의 성분을 하기 표 1의 배합예에 기재된 비율로 혼합하고, 얻어진 혼합물에 메틸에틸케톤/톨루엔의 질량비가 1:1로 혼합된 용제를 첨가함으로써, 유기 고형 성분 및 무기 고형 성분의 합계 농도가 30 질량%인 분산액을 제조하였다.

표 1

성분		배합예
인합유 에폭시 수지	EJ-551	27
에폭시 수지	AS-315	10
	NC-3000H	12
NBR 고무	1072	20
비할로겐계 난연제	SPB-100	10
경화제	DICY	1
경화 촉진제	RF-30	0.3
수산화 알루미늄	Al ₂ O ₃	20

[0105]

[0106] 1-3. 연성 동박 적층판의 제조

[0106]

[0107] 상기 실시예 1-1 에서 제조된 동박 적층판의 폴리이미드면을 플라즈마 처리한 후에 어플리케이션으로 상기 실시예 1-2의 분산액을 건조 후의 두께가 4 μm 가 되도록 도포하고, 130 ℃에서 5 분간, 송풍 오븐 내에서 건조시킴으로써 조성물을 반경화 상태로 하여 동일한 제품을 2개 제조하였다. 상기 코팅 제품의 에폭시 접착제면을 합하여, 130 ℃, 선압 20 N/cm에서 롤 라미네이터에서 열 압착시킨 후, 80 ℃에서 2 시간, 또한 160 ℃에서 4 시간의 후경화시킴으로써 연성 동박 적층판을 제조하였다(도 2 참조).

[0108]

실시예 2

[0109]

온도계, 교반기 및 질소흡입구와 분말투입구(powder dispensing funnel)를 설치한 1000 mL의 4구 둥근바닥 플라스크에 질소를 흘려 보내면서, 9.733 g의 p-페닐렌 디아민(p-PDA)(0.09 mol)와 12.014 g의 4,4'-옥시디아닐린(4,4'-ODA)(0.06 mol)에 500 mL의 N-메틸피롤리디논(NMP)을 더하고, 교반하여 완전히 용해시켰다. 여기에 TaIc 를 14.7g을 첨가하고 30분간 교반하였다.

[0110]

상기 용액을 50℃로 유지시키면서 30.893 g의 3,3', 4,4'-비페닐테트라카르복실릭 디안하이드라이드(BPDA)(0.105 mol)와 9.815g 의 피로멜리틱 디안하이드라이드 (PMDA)(0.045 mol)을 서서히 가하고 교반하면서 중합하여, 점도 23,000 cps의 폴리아믹산 바니쉬를 얻었다. 닥터블레이드(doctor blade)를 이용하여 상기 제조된 폴리아믹산 바니쉬를 두께 12 μm 의 전해동박 (일진소재㈜)에 코팅하였다. 이때, 코팅된 두께는 경화과정이 끝난 후의 최종 폴리이미드 수지층 두께가 6 μm 가 되도록 조절하였다. 상기 폴리아믹산 바니쉬의 코팅이 끝난 후 140℃에서 3분간 건조하고, 다시 200℃에서 5분간 건조하였다. 이후 온도를 350℃까지 승온시켜 이미드화 반응을 진행하여 동박 적층판을 제조하였다.

[0111]

제조된 동박 적층판에 상기 실시예 1-2의 에폭시 접착제 조성물을 사용하여 코팅, 건조, 접합하여 최종 연성 동박 적층판을 제조하였으며, 이의 특성을 측정하여 하기 표 3에 기재하였다.

[0112]

실시예 3~6

[0113]

p-PDA, ODA, BPDA, PMDA, TaIc 의 상대적 비율을 하기 표 2와 같이 다양하게 변화시킨 것을 제외하고는, 상기

실시에 1과 동일하게 실시하여 최종 실시예 3~6의 연성 동박 적층판을 각각 제조하였다. 이들의 특성을 측정하여 하기 표 3에 기재하였다.

표 2

Example No.	p-PDA	ODA	BPDA	PMDA	Talc	NMP
1	9.749	12.014	30.893	9.815	-	500
2	9.749	12.014	30.893	9.815	14.7	500
3	9.749	12.014	17.653	19.631	-	500
4	9.749	12.014	17.653	19.631	14.7	500
5	15.161	12.014	29.422	21.812	-	500
6	15.161	12.014	29.422	21.812	19.5	500

비교예 1

접착제 조성물을 실시예 1-2에서 사용한 에폭시 계열 접착제를 사용하고, 이 접착제 성분을 폴리이미드 필름(상품명: Apical NPI, 가네카 제조, 두께: 12.5 μ m)의 한 면에 어플리케이터로 상기 분산액을 건조 후 두께가 4 μ m가 되도록 도포한 후, 130 $^{\circ}$ C에서 3 분간, 송풍 오븐 내에서 건조시킴으로써 조성물을 반경화 상태로 만들었다. 이후 상기 폴리이미드 필름의 다른 한 면에 상기 접착제를 어플리케이터로 건조 후의 두께가 4 μ m가 되도록 도포하고, 이를 130 $^{\circ}$ C에서 5분간 송풍 오븐 내에서 건조시켰다.

상기 접착제 층이 코팅된 필름을 가운데에 넣고 위, 아래에 전해동박을 사용하여 130 $^{\circ}$ C, 선압 20 N/cm에서 롤 라미네이터로 열 압착한 후, 80 $^{\circ}$ C에서 2 시간, 추가적으로 160 $^{\circ}$ C에서 4 시간 동안 후 경화(post-curing)를 진행함으로써 연성 동박 적층판이 제조되었다.

비교예 2

2-1. 폴리이미드의 제조

온도계, 교반기 및 질소흡입구와 분말투입구(powder dispensing funnel)를 설치한 1000 mL의 구 둥근바닥 플라스크에 질소를 흘려 보내면서, 49.51g의 2,2-비스[4-(4-아미노 페녹시) 페닐]프로판 (BAPP) (0.121 mol) 에 500 mL의 N-메틸피롤리돈(NMP)을 더하고, 교반하여 완전히 용해시켰다. 상기 용액을 50 $^{\circ}$ C로 유지시키면서 35.49g의 3,3',4,4'-비페닐 테트라 카르복산 2 무수물 (BPDA) (0.121 mol)을 서서히 가하고 교반하면서 중합하여, 점도 20,000 cps의 폴리아믹산 바니쉬를 얻었다.

2-2. 연성 동박 적층판의 제조

상기 실시예 1-1에서 제조된 단면 동박 적층판의 폴리이미드면을 플라즈마 처리한 후에 어플리케이터로 상기 비교예 2-1의 열가소성 폴리이미드 바니쉬를 최종 건조 후의 두께가 4 μ m가 되도록 도포하고, 140 $^{\circ}$ C에서 3분간 건조하고, 다시 250 $^{\circ}$ C에서 5분간 건조하여 동일한 제품을 2개 제조하였다.

상기 코팅 제품의 열가소성 폴리이미드면을 합하여, 370 $^{\circ}$ C, 선압 20 KN/cm의 고온, 고압 조건하에서 롤 라미네이터에서 열 압착시킴으로써 양면 연성 동박 적층판이 제조되었다.

상술한 바와 같이, 비교예2의 동박 적층판은 접착시 과도한 사용조건 (예, 고온, 고압)이 필수적으로 요구되므로, 제조공정상 어려움이 있었다.

실험예 1. 연성 동박 적층판의 특성 평가

실시예 1~6 및 비교예 1에서 제조된 각 연성 금속박 적층판의 특성을 평가하기 위해서 하기와 같은 측정방법에 따라 측정하였다. 그 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

1-1. 박리 강도

JIS C6471에 준거하여, 연성 동박 적층판에 패턴 폭 1 mm의 회로를 형성한 후, 25 $^{\circ}$ C의 조건하에서 동박(상기 회로)을 상기 적층판의 면에 대하여 90도 방향으로 50 mm/분의 속도로 박리하는 데 소요되는 힘의 최저값을 측정하고, 박리 강도로서 나타내었다.

1-2. 땀납 내열성

[0130] JIS C6471에 준거하여, 연성 동박 적층판을 25 mm변(角)으로 절단함으로써 시험편을 제조하고, 그 시험편을 300℃의 땀납욕 상에 30 초간 부유시켰다. 그 시험편에 팽창, 박리, 변색이 생기지 않은 경우를 「양호」라고 평가하여 ○로 나타내고, 상기 시험편에 팽창, 박리 또는 변색 중 하나 이상이 발생한 경우를 「불량」이라고 평가하여 ×로 나타내었다.

[0131] 1-3. 난연성

[0132] 연성 동박 적층판에 에칭 처리를 행함으로써 동박을 전부 제거하여 샘플을 제조하였다.

[0133] UL94V-0 난연성 규격에 준거하여, 그 샘플의 난연성을 측정하였다. UL94V-0 규격을 만족시키는 난연성을 나타낸 경우를 「양호」라고 평가하여 ○로 나타내고, 상기 샘플이 UL94VTM-0 규격을 만족시키지 못한 경우를 「불량」이라고 평가하여 ×로 나타내었다.

[0134] 1-4. 굴곡성

[0135] JIS C6471에 준거하여, 연성 동박 적층판에 패턴 폭 1 mm의 회로를 형성한 후, 커버레이를 접합하여 굴곡 부분의 곡률반경이 0.38mm 인 치구를 대고, 500g 의 힘을 가한 상태에서 굴곡성을 측정하여 그 횟수를 표시하였다.

표 3

[0136]		동박박리강도 (Kgf/cm)	땀납 내열성 (@300℃)	난연성 (UL94 V-0)	굴곡성
	실시예1	1.2	○	○	5,600
	실시예2	1.2	○	○	5,100
	실시예3	1.1	○	○	4,700
	실시예4	1.1	○	○	4,400
	실시예5	1.2	○	○	4,800
	실시예6	1.2	○	○	4,000
	비교예1	1.3	○	○	2,500

[0137] 실험 결과, 비교예 1의 연성 동박 적층판은 굴곡성 면에서 매우 저조한 물성을 나타내는 것에 비해, 본 발명의 모든 실시예는 연성 동박 적층판으로서 요구되는 기본 물성, 예컨대 내열성, 난연성, 굴곡성, 동박 박리강도면에서 모두 우수한 물성을 보유하고 있음을 알 수 있었다.

[0138] 아울러, 접착시 과도한 사용조건 (예, 고온, 고압)이 필수적으로 요구되는 비교예2의 제조공정에 비해, 본 발명에서는 제조공정도 비교적 간단하여 다양한 연성 프린트기판 분야에서 유용하게 활용될 수 있음을 확인할 수 있었다.

도면의 간단한 설명

[0139] 도 1은 종래 기술(비교예 1)에 따른 연성 동박 적층판의 구성을 나타내는 단면도이다.

[0140] 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 연성 금속박 적층판의 구성을 나타내는 단면도이다.

[0141] < 도면의 주요부분에 대한 부호의 설명 >

[0142] 101a, 101b: 금속박

[0143] 102a, 102b: 폴리이미드

[0144] 103: 에폭시 접착제

도면

도면1

동박
에폭시 접착제
폴리이미드
에폭시 접착제
동박

도면2

