

(72) 발명자

도미오카 겐이치

일본국 이바라키켄 지쿠세이시 고쇼미야 1150반지
히다치 가세고교 가부시끼가이사내

에지리 다카코

일본국 이바라키켄 지쿠세이시 오가와 1500반지 히
다치 가세고교 가부시끼가이사내

특허청구의 범위

청구항 1

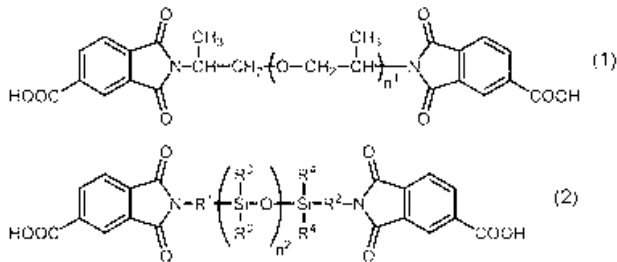
다이미드디카르복시산과 방향족 디이소시아네이트를 반응시키는 단계를 포함하는 방법에 의해 얻어지는 폴리아미드이미드 수지로서,

카르복시기, 아미노기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 관능기를 말단에 가지고,

3000~15000 g/eq.의 카르복시산 당량 또는 3000~15000 g/eq.의 아민 당량을 가지고,

상기 다이미드디카르복시산이,

하기 일반식 (1)로 나타내어지는 화합물 40 몰% 이상, 하기 일반식 (2)로 나타내어지는 화합물 20 몰% 이상, 및 지환식 디아민과 무수 트리벨리트산과의 반응에 의해 생성된 다이미드디카르복시산을 포함하는, 폴리아미드이미드 수지:



식 (1)에서, n^1 은 1~100의 정수를 나타내고, 식 (2)에서, R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 2가의 유기기를 나타내고, R^3 및 R^4 는 각각 독립적으로 탄소수 1~20개의 알킬기 또는 탄소수 6~18개의 아릴기를 나타내고, 동일 분자 중의 복수의 R^3 및 R^4 는 동일할 수도 있고, 상이할 수도 있으며, n^2 는 1~50의 정수를 나타냄.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

제1항에 기재된 폴리아미드이미드 수지와 에폭시 수지를 함유하는 접착제.

청구항 6

제5항에 있어서,

폴리아미드 필름 상에 상기 접착제로 이루어지는 접착체층을 형성시켰을 때, 상기 폴리아미드 필름과 상기 접착체층의 계면의 접착력이 1.0 kN/m 이상이고, 상기 접착력이 3시간의 PCT 시험 후에 시험 전의 90% 이상의 값을 유지하고, 또한 288℃의 솔더 배스(solder bath)에서 플로팅(floating)법에 의해 측정되는 솔더 내열성이 30초 이상인, 접착제.

청구항 7

제5항에 있어서,

폴리아미드용 접착제인, 접착제.

청구항 8

제5항에 기재된 접착제로 형성되어 있는 접착제층을 구비하는 가요성(flexible) 기판 재료.

청구항 9

폴리이미드 필름, 상기 폴리이미드 필름 상에 설치된 금속박, 및 상기 폴리이미드 필름과 다른 폴리이미드 필름 또는 금속박을 접착시키는 접착제층을 구비하고,

상기 접착제층이 제5항에 기재된 접착제로 형성되어 있는, 가요성 적층판.

청구항 10

폴리이미드 필름, 상기 폴리이미드 필름 상에 설치된 배선 패턴을 형성하고 있는 금속박, 및 상기 폴리이미드 필름과 다른 폴리이미드 필름 또는 금속박을 접착시키는 접착제층을 구비하고,

상기 접착제층이 제5항에 기재된 접착제로 형성되어 있는, 가요성 인쇄 배선판.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 폴리아미드이미드 수지, 접착제, 플렉시블 기판 재료, 플렉시블 적층판 및 플렉시블 인쇄배선판에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 플렉시블 인쇄배선판은 고분자 절연 필름의 표면에 도체 회로를 형성한 가요성인 배선판으로서, 최근 전자 기기의 소형화, 고밀도를 달성하는 수단으로서 많이 이용되고 있다. 그중에서도 양면 금속박 부착 플렉시블 인쇄배선판의 수요가 크게 신장되고 있다.

[0003] 고분자 절연 필름으로서는 일반적으로 방향족 폴리이미드 필름이 사용되고 있다. 이것을 이용한 양면 금속박 부착 플렉시블 인쇄배선판은 한쪽면에 금속박이 적층된 금속박 부착 폴리이미드 필름끼리를 에폭시 수지나 아크릴 수지 등을 주성분으로 하는 접착제에 의해 접착하는 방법에 의해 제조되고 있었다. 이 때문에 인쇄배선판의 내열성, 내약품성, 난연성, 전기 특성 및 밀착성 등의 특성은 사용하는 접착제에 좌우되고, 폴리이미드의 우수한 여러 가지 특성을 충분히 활용할 수 없었다.

[0004] 한편, 열가소성 폴리이미드 필름을 접착제로서 사용하고, 금속박 부착 폴리이미드 필름끼리를 열가소성 폴리이미드 필름을 통해 열융착하는 방법이 제안되어 있다(예를 들면, 특허 문헌 1, 2 참조). 또, 폴리이미드 필름의 양면에 증착이나 스퍼터링에 의해 직접 금속층을 형성하는 방법도 알려져 있다(예를 들면, 특허 문헌 3 참조).

[0005] 그러나, 열가소성 폴리이미드를 접착제로서 사용한 플렉시블 인쇄배선판은 열가소성 폴리이미드의 내열성이 항상 충분한 것은 아니므로, 열이력에 대한 내성이 충분하지 않았다. 또한, 열융착을 위한 성형 온도가 높기 때문에, 제조 설비가 복잡해진다고 하는 문제도 있었다. 스퍼터링법에 의한 제조 방법의 경우, 스퍼터링을 실시하기 위한 특수한 장치가 필요함과 아울러, 도금 공정이나 가온 가열 처리를 필요로 하는 경우가 있어서 제조공정이 복잡해진다고 하는 문제가 있었다.

[0006] 그래서, 폴리아미드이미드 수지와 같은 내열성 수지와 열경화성 수지를 조합하여, 이것들의 반응에 의해 경화시키는 폴리아미드이미드 수지계의 열경화성 접착제가 검토되고 있다(예를 들면, 특허 문헌 4, 5 참조).

[0007] 특허 문헌 1: 일본 특허공개 평03-104185호 공보

[0008] 특허 문헌 2: 일본 특허공개 2004-230670호 공보

[0009] 특허 문헌 3: 일본 특허 제3447070호 공보

[0010] 특허 문헌 4: 일본 특허공개 평11-217503호 공보

[0011] 특허 문헌 5: 일본 특허공개 2004-179237호 공보

발명의 상세한 설명

[0012] 발명이 해결하고자 하는 과제

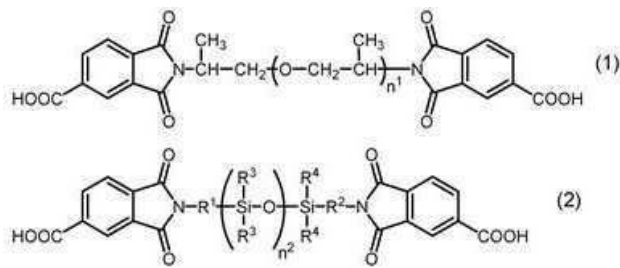
[0013] 그러나, 종래의 폴리아미드이미드 수지계 접착제는 흡습했을 때의 폴리아미드와의 접착력의 저하가 크다고 하는 문제를 갖고 있었다.

[0014] 그래서, 본 발명은 폴리아미드이미드 수지를 사용한 접착제에 있어서, 우수한 내열성을 유지하면서, 흡습했을 때의 폴리아미드와의 접착력의 저하를 억제하고자 하는 것을 목적으로 한다.

[0015] 과제를 해결하기 위한 수단

[0016] 본 발명자들은 연구 검토를 행한 결과, 폴리아미드이미드 수지로서 특정 구조를 가지는 것을 이용하여, 이것을 에폭시 수지와 조합함으로써, 흡습 시의 접착력 저하가 억제되는 것을 발견하고 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0017] 즉, 본 발명에 따른 폴리아미드이미드 수지는, 디이미도디카르복시산과 방향족 디소시아네이트를 반응시키는 단계를 포함하는 방법에 의해 얻어지고, 상기 디이미도디카르복시산이, 하기 일반식 (1)로 나타내어지는 화합물 40 몰% 이상, 및 하기 일반식 (2)로 나타내어지는 화합물 20 몰% 이상을 포함하는 것이다.



[0018]

[0019] 식 (1)에서, n¹은 1~100의 정수를 나타내고, 식 (2)에서, R¹ 및 R²는 각각 독립적으로 2가의 유기기를 나타내고, R³ 및 R⁴는 각각 독립적으로 탄소수 1~20개의 알킬기 또는 탄소수 6~18개의 아릴기를 나타내고, 동일 분자 중의 복수의 R³ 및 R⁴는 동일할 수도 있고, 상이할 수도 있으며, n²는 1~50의 정수를 나타낸다.

[0020] 상기 본 발명에 따른 폴리아미드이미드 수지는, 에폭시 수지와 조합하여 접착제로서 사용했을 때, 우수한 내열성을 유지하면서 흡습했을 때의 폴리아미드와의 접착력의 저하를 충분히 억제할 수 있다.

[0021] 본 발명에 따른 폴리아미드이미드 수지는, 카르복시기, 아미노기, 산 무수물기 및 메르캡토기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 관능기를 말단에 가지는 것이 바람직하다. 그럼으로써 접착제의 내열성을 더욱 향상시킬 수 있게 된다.

[0022] 발명의 효과

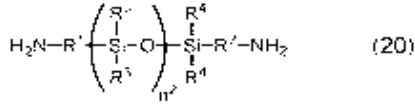
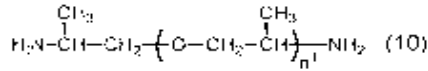
[0023] 본 발명에 의하면, 우수한 내열성을 유지하면서, 흡습했을 때의 폴리아미드와의 접착력의 저하가 억제된 폴리아미드이미드 수지계 접착제가 제공된다. 또, 열가소성 폴리아미드를 접착제로서 사용하는 경우, 및 스퍼터링에 의해 폴리아미드 필름 상에 금속박을 직접 형성시키는 경우와 비교하여, 접착 등의 프로세스를 간단하고 용이한 설비로 실행할 수 있다.

실시예

[0033] 이하, 본 발명의 바람직한 실시형태에 대해 상세히 설명한다. 단, 본 발명은 이하의 실시형태에 한정되는 것은 아니다.

[0034] 본 실시형태에 따른 폴리아미드이미드 수지는, 디아민과 무수 트리멜리트산의 반응에 의해 디이미도디카르복시산을 생성시키는 단계와, 디이미도디카르복시산과 방향족 디소시아네이트를 반응시켜 폴리아미드이미드 수지를 생성시키는 단계를 포함하는 방법에 의해 얻어진다. 디이미도디카르복시산과 방향족 디소시아네이트의 중합반응에 의해, 주쇄 중에 아미드기와 이미드기를 가지는 중합체인 폴리아미드이미드 수지가 생성된다. 한편, 본 실시형태에 따른 폴리아미드이미드 수지는 상기 방법에 의해 바람직하게 얻을 수 있지만, 본 발명의 취지를 벗어나지 않는 한, 상기 방법에 의해 얻어진 것에 한정되는 것은 아니다. 예를 들면, 본 발명에 따른 폴리아미드이미드 수지는, 무수 트리멜리트산을 디아민과 반응시키는 산 클로라이드법에 의해 얻어진 것일 수도 있다.

[0035] 디이미도디카르복시산을 생성시키기 위해 사용되는 디아민은, 하기 일반식(10)으로 나타내어지는 폴리옥시프로필렌디아민, 및 하기 일반식(20)으로 나타내어지는 실록산디아민을 적어도 포함한다. 이로써, 각각 상기 식(1) 및 (2)로 나타내어지는 디이미도디카르복시산이 생성된다.



[0036] 바람직하게는, 상기 폴리옥시프로필렌디아민 및 실록산디아민을 각각 5~100몰% 포함하는 디아민 혼합물을 무수 트리멜리트산과 반응시킨다. 보다 바람직하게는, 40몰% 이상의 폴리옥시프로필렌디아민과, 20몰% 이상의 실록산디아민을 포함하는 디아민 혼합물을 무수 트리멜리트산과 반응시킨다. 이렇게 함으로써, 식(1)로 나타내어지는 화합물을 40몰% 이상, 및 식(2)로 나타내어지는 화합물을 20몰% 이상 포함하는 디이미도디카르복시산의 혼합물을 얻을 수 있다. 이로써, 접착력, 내습성, 및 내열성의 밸런스가 특히 우수한 접착성이 얻어진다. 폴리옥시프로필렌디아민의 비율이 40몰% 미만이면, 접착성 및 내습성이 저하되기 쉬워지는 경향이 있다. 실록산디아민의 비율이 20몰% 미만일 때에도, 접착성 및 내열성이 저하되기 쉬워지는 경향이 있다.

[0038] 한편, 상기와 같은 디아민 혼합물을 사용하는 대신에, 폴리옥시프로필렌디아민과 실록산디아민을 각각 별도로 무수 트리멜리트산과 반응시켜 디이미도디카르복시산을 생성시키고, 얻어지는 각각의 디이미도디카르복시산을 소정의 비율로 혼합하여 방향족 디이소시아네이트와 반응시킬 수도 있다.

[0039] 폴리옥시프로필렌디아민으로서는, 예를 들면, 제파민 D-230(미쓰이가가쿠 파인 가부시카가이샤 제조, 아민 당량: 115, 상품명), 제파민 D-400(미쓰이가가쿠 파인 가부시카가이샤 제조, 상품명 아민 당량: 200), 제파민 D-2000(미쓰이가가쿠 파인 가부시카가이샤 제조, 상품명 아민 당량: 1000) 및 제파민 D-4000(미쓰이가가쿠 파인 가부시카가이샤 제조, 상품명 아민 당량: 2000)이 시판되고 있다. 이것들 중, 아민 당량이 큰 제파민 D-2000을 사용하는 것이 바람직하다. 폴리옥시프로필렌디아민의 아민 당량은 바람직하게는 500~1500g/eq이다. 이것들은 단독으로, 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0040] 식(20)의 실록산디아민에 있어서, R¹ 및 R²는 각각 독립적으로 2가의 유기기이고, R³ 및 R⁴는 각각 독립적으로 탄소수 1~20의 알킬기 또는 탄소수 6~18의 아릴기이다. R¹ 및 R²는, 탄소수 1~6의 알킬렌기, 치환기(바람직하게는 탄소수 1~3의 알킬기 또는 할로겐 원자)를 가지고 있을 수도 있는 페닐렌기, 또는 치환기(바람직하게는 탄소수 1~3의 알킬기 또는 할로겐 원자)를 가지고 있을 수도 있는 나프탈렌기인 것이 바람직하다. R³ 및 R⁴는, 치환기(바람직하게는 탄소수 1~3의 알킬기 또는 할로겐 원자)를 가지고 있을 수도 있는 페닐기, 또는 탄소수 1~3의 알킬기인 것이 바람직하다.

[0041] 실록산디아민은, 예를 들면, 아미노 변성 실리콘 오일인 X-22-161AS(아민 당량 450), X-22-161A(아민 당량 840), X-22-161B(아민 당량 1500)(이상, 信越化學工業社 제품), BY16-853(아민 당량 650), BY-16-853B(아민 당량 2200)(이상, 도레 다우코닝실리콘사 제품), X-22-9409(아민 당량 680), 및 X-22-1660B(아민 당량 2260, 이상, 信越化學工業社 제품)가 시판품으로서 입수가 가능하다. 이것들은 단독으로, 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0042] 또, 필요에 따라 지환식 디아민 및/또는 방향족 디아민을 상기 디아민과 병용할 수도 있다. 지환식 디아민으로서는, 예를 들면, 2,2-비스[4-(4-아미노시클로헥실옥시)시클로헥실]프로판, 비스[4-(3-아미노시클로헥실옥시)시클로헥실]술폰, 비스[4-(4-아미노시클로헥실옥시)시클로헥실]술폰, 2,2-비스[4-(4-아미노시클로헥실옥시)시클로헥실]헥사플루오로프로판, 비스[4-(4-아미노시클로헥실옥시)시클로헥실]메탄, 4,4'-비스(4-아미노시클로헥실옥시)디시클로헥실, 비스[4-(4-아미노시클로헥실옥시)시클로헥실]에테르, 비스[4-(4-아미노시클로헥실옥시)시클로헥실]케톤, 1,3-비스(4-아미노시클로헥실옥시)벤젠, 1,4-비스(4-아미노시클로헥실옥시)벤젠, 2,2'-디메틸비시클로헥실-4,4'-디아민, 2,2'-비스(트리플루오로메틸)디시클로헥실-4,4'-디아민, 2,6,2',6'-테트라메틸디시클로헥실-4,4'-디아민, 5,5'-디메틸-2,2'-술폰닐-디시클로헥실-4,4'-디아민, 3,3'-디하이드록시디시클로헥실-4,4'-디아민, (4,4'-디아미노)디시클로헥실에테르, (4,4'-디아미노)디시클로헥실술폰, 4,4'-디아미노시클로헥실케톤, (3,3'-디아미노)벤조페논, (4,4'-디아미노)디시클로헥실메탄, (3,3'-디아미노)디시클로헥실에테르, (3,3'-디아미노)디시클로헥실에테르 및 2,2-비스(4-아미노시클로헥실)프로판을 들 수 있다. 이것들을 단독으로, 또는 복

수 개 조합하여 사용할 수 있다.

- [0043] 이것들 중에서도, 2,2-비스[4-(4-아미노시클로헥실옥시)시클로헥실]프로판, 비스[4-(3-아미노시클로헥실옥시)시클로헥실]술폰, 비스[4-(4-아미노시클로헥실옥시)시클로헥실]술폰, 2,2-비스[4-(4-아미노시클로헥실옥시)시클로헥실]헥사플루오로프로판, 비스[4-(4-아미노시클로헥실옥시)시클로헥실]메탄, 4,4'-비스(4-아미노시클로헥실옥시)디시클로헥실, 비스[4-(4-아미노시클로헥실옥시)시클로헥실]에테르, 및 비스[4-(4-아미노시클로헥실옥시)시클로헥실]케톤으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 지환식 디아민이 특히 바람직하다.
- [0044] 방향족 디아민의 구체예로서는, p-, m- 또는 o-페닐렌디아민, 2,4-디아미노톨루엔, 2,5-디아미노톨루엔, 2,4-디아미노크실렌, 디아미노톨렌, 1,5-디아미노나프탈렌, 2,6-디아미노나프탈렌, 벤지딘, 4,4'-디아미노디페닐, 4,4'-디아미노쿼터페닐, 4,4'-디아미노디페닐메탄, 1,2-비스(아닐리노)에탄, 4,4'-디아미노디페닐에테르, 디아미노디페닐술폰, 2,2-비스(p-아미노페닐)프로판, 2,2-비스(p-아미노페닐)헥사플루오로프로판, 3,3-디메틸벤지딘, 3,3'-디메틸-4,4'-디아미노디페닐에테르, 3,3'-디메틸-4,4'-디아미노디페닐메탄, 디아미노톨루엔, 디아미노벤조트리플루오라이드, 1,4-비스(p-아미노페녹시)벤젠, 4,4'-비스(p-아미노페녹시)비페닐, 2,2'-비스[4-(p-아미노페녹시)페닐]프로판, 디아미노안트라퀴논, 4,4'-비스(3-아미노페녹시페닐)디페닐술폰, 1,3-비스(아닐리노)헥사플루오로프로판, 1,4-비스(아닐리노)옥타플루오로부탄, 1,5-비스(아닐리노)데카플루오로펜탄, 1,7-비스(아닐리노)데카플루오로부탄, 2,2-비스[4-(p-아미노페녹시)페닐]헥사플루오로프로판, 2,2-비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]헥사플루오로프로판, 2,2-비스[4-(2-아미노페녹시)페닐]헥사플루오로프로판, 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)3,5-디메틸페닐]헥사플루오로프로판, 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)-3,5-디트리플루오로메틸페닐]헥사플루오로프로판, p-비스(4-아미노-2-트리플루오로메틸페녹시)벤젠, 4,4'-비스(4-아미노-2-트리플루오로메틸페녹시)비페닐, 4,4'-비스(4-아미노-3-트리플루오로메틸페녹시)비페닐, 4,4'-비스(4-아미노-2-트리플루오로메틸페녹시)디페닐술폰, 4,4'-비스(3-아미노-5-트리플루오로메틸페녹시)디페닐술폰 및 2,2-비스[4-(4-아미노-3-트리플루오로메틸페녹시)페닐]헥사플루오로프로판을 들 수 있다.
- [0045] 방향족 디이소시아네이트와 반응시키는 디이미도디카르복시산 혼합물은, 식(1)의 디이미도디카르복시산을 40~80몰%, 식(2)의 디이미도디카르복시산을 20~60몰% 포함한다. 이로써, 폴리옥시프로필렌 사슬 및 폴리실록산 사슬을 포함하는 폴리아미드이미드 수지가 생성된다.
- [0046] 디이미도디카르복시산과 반응시키는 방향족 디이소시아네이트는, 방향환에 결합된 이소시아네이트기를 가지는 디이소시아네이트로서, 예를 들면, 방향족 디아민과 포스겐의 반응에 의해 얻어진다. 방향족 디이소시아네이트의 구체예로서는, 톨릴렌디이소시아네이트, 4,4'-디페닐메탄디이소시아네이트, 나프탈렌디이소시아네이트, 디페닐에테르디이소시아네이트 및 페닐렌-1,3-디이소시아네이트를 들 수 있다. 이것들은 단독으로, 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0047] 디이미도디카르복시산과 방향족 디이소시아네이트의 중합반응은, 통상 N-메틸-2-피롤리돈(NMP), N,N-디메틸포름아미드(DMF), N,N-디메틸아세트아미드(DMAC), 디메틸설폭사이드(DMSO), 디메틸설페이트, 술폰산, γ-부티로락톤, 크레졸, 페놀, 할로겐화 페놀, 시클로헥산 및 디옥산으로부터 선택되는 용매 중에서 수행된다. 반응 온도는 0~200℃가 바람직하다. 반응 후, 폴리아미드이미드 수지는 용액 상태로 생성된다. 폴리아미드이미드 수지를 용액으로부터 단리하지 않고, 용액을 그대로 접착제의 바니시를 조제하기 위해 사용할 수 있다.
- [0048] 디이미도디카르복시산과 방향족 디이소시아네이트의 중합반응에 의해 생성된 폴리아미드이미드 수지는, 내열성 향상 등의 관점에서, 바람직하게는 에폭시 수지와 반응하는 반응성 관능기를 말단에 도입하는 단계에 제공된다. 반응성 관능기는 카르복시기, 아미노기, 산 무수물기 및 메르캅토기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것이 바람직하다. 아미노기는 이미다졸로서 도입될 수도 있다. 이것들 중에서도 카르복시기 및 아미노기가 바람직하고, 카르복시기가 가장 바람직하다.
- [0049] 반응성 관능기는, 예를 들면, 반응성 관능기를 1개 또는 2개 이상 가지는 화합물을, 폴리아미드이미드 수지의 말단 관능기(전형적으로는 이소시아네이트기)와 반응시키는 방법에 의해 도입된다. 바람직하게는, 폴리아미드이미드 수지는, 프탈산, 트리멜리트산, 말레산, 비프탈산, 타프탈렌카르복시산, 아미노나프탈렌산, 아미노벤조산, 디아미노나프탈렌, 디아미노벤조산, 페닐디아민 및 이것들의 유도체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 화합물과의 반응에 의해 반응성 관능기가 말단에 도입된다.
- [0050] 폴리아미드이미드 수지에 카르복시기가 도입되는 경우, 폴리아미드이미드 수지의 카르복시산 당량은 바람직하게는 3000~15000g/eq. 이고, 보다 바람직하게는 5000~10000g/eq.이다. 카르복시산 당량이 15000g/eq.을 초과하면 말단 수식(修飾)에 의한 내열성 향상의 효과가 작아지는 경향이 있고, 3000g/eq.보다 작으면 계 중에 미반응

잔류물이 생기기 쉬워지는 경향이 있다.

- [0051] 폴리아미드이미드 수지에 아미노기가 도입되는 경우, 폴리아미드이미드 수지의 아민 당량은 바람직하게는 3000~15000g/eq.이고, 보다 바람직하게는 5000~10000g/eq.이다. 아민 당량이 15000g/eq.을 초과하면 말단 수식에 의한 내열성 향상의 효과가 작아지는 경향이 있고, 3000g/eq.보다 작으면 계 중에 미반응 잔류물이 생기기 쉬워지는 경향이 있다.
- [0052] 본 실시형태에 따른 접착제는, 이상 설명한 바와 같은 폴리아미드이미드 수지와, 에폭시 수지를 함유한다. 본 실시형태에 따른 접착제는 폴리아미드로 구성되는 폴리아미드 필름 등의 피착체를 다른 부재와 접착하기 위한 폴리아미드용 접착제로서 특히 바람직하게 사용된다.
- [0053] 에폭시 수지로서는, 2개 이상의 에폭시기를 가지는 다관능 에폭시 화합물이 바람직하다. 다관능 에폭시 화합물로서는, 예를 들면, 비스페놀 A, 노볼락형 페놀 수지, 오르토 크레졸노볼락형 페놀 수지 등의 다가 페놀 또는 1,4-부탄디올 등의 다가 알코올과 에피클로로히드린을 반응시켜 얻어지는 폴리글리시딜에테르, 프탈산 및 헥사하이드로프탈산 등의 다염기산과 에피클로로히드린을 반응시켜 얻어지는 폴리글리시딜에스테르, 아민, 아미드 또는 복소환식 질소염기를 가지는 화합물의 N-글리시딜 유도체, 및 지환식 에폭시 수지를 들 수 있다. 이것들 중에서도, 디시클로벤타디엔형 에폭시 수지 등의 지환식 에폭시 수지가 특히 바람직하다. 에폭시 수지는 1종류 또는 2종류 이상 조합하여 사용된다.
- [0054] 에폭시 수지의 함유량은, 통상 폴리아미드이미드 수지 100질량부에 대해 10~50질량부의 범위이다.
- [0055] 본 실시형태에 따른 접착제는 에폭시 수지의 경화제 및/또는 경화촉진제를 추가로 포함할 수도 있다. 경화제 및 경화촉진제로서는, 에폭시 수지와 반응하는 것 및/또는 경화를 촉진시키는 것이면 제한이 없고, 예를 들면, 아민류, 이미다졸류, 다관능 페놀류 및 산 무수물류를 사용할 수 있다.
- [0056] 아민류로서는, 예를 들면, 디시안디아미드, 디아미노디페닐메탄, 또는 구아닐우레아를 사용할 수 있다. 다관능 페놀류로서는, 예를 들면, 하이드로퀴논, 레조르시놀, 비스페놀 A 및 이것들의 할로겐 화합물, 또는 포름알데히드와의 축합물인 노볼락형 페놀 수지, 레졸형 페놀 수지를 사용할 수 있다. 산 무수물류로서는, 예를 들면, 무수 프탈산, 벤조페논테트라카르복시산 2무수물, 및 메틸하이믹산을 사용할 수 있다. 또, 경화촉진제로서는, 알킬기 치환 이미다졸, 벤조이미다졸 등의 이미다졸류를 사용할 수 있다.
- [0057] 폴리아미드이미드 수지, 에폭시 수지 및 임의의 기타 성분을 포함하는 접착제는, 폴리아미드 필름 등의 피착체 또는 그 밖의 지지체 등에 도포할 때, 용제 중에 용해 또는 분산시킨 접착제 바니시 상태로 바람직하게 사용된다. 바니시에 사용하는 용제는, 예를 들면, N-메틸-2-피롤리돈(NMP), N,N-디메틸포름아미드(DMF), N,N-디메틸아세트아미드(DMAC), 디메틸설폭사이드(DMSO), 디메틸설페이트, 술폴란, γ -부티로락톤, 크레졸, 페놀, 할로겐화 페놀, 시클로헥산 및 디옥산으로부터 선택된다. 바람직하게는, 폴리아미드이미드 수지의 합성에 사용된 용매가 접착제 바니시의 용제로서 사용된다.
- [0058] 폴리아미드 필름 상에 본 실시형태에 따른 접착제로 이루어지는 접착제층을 형성시켰을 때, 폴리아미드 필름 및 접착제층의 계면의 상태에서의 접착력은 1.0kN/m 이상이고, 상기 접착력이 3시간의 PCT 시험 후에 시험 전의 90% 이상의 값을 유지함과 아울러, 288℃의 솔더 배스에서 플로팅법에 의해 측정되는 솔더 내열성이 30초 이상이다. 이로써, 폴리아미드용 접착제로서 사용했을 때의 접속 신뢰성을 높일 수 있다.
- [0059] 상기 접착력 및 솔더 내열성은, 폴리아미드 필름 상에 접착제 또는 접착제 바니시를 10 μ m 두께로 도포하고, 이것에 별도의 폴리아미드 필름을 접착제를 사이에 넣어 접합시키고, 그 상태에서 가열 경화하여 얻어진 시험편을 이용하여 측정된다. 상기 접착력은 박리 각 90도, 박리 속도 50mm/분의 조건으로 폴리아미드 필름-접착제층 계면을 박리했을 때의 평균 하중이다. PCT 시험 후의 접착력은 121℃, 2기압, RH 100%의 분위기 하에서 3시간 동안 정지(靜置)시킨 시험편을 이용하여 측정된다. 본 실시형태에 따른 접착제에 의하면, 상기 조건으로 측정되는 PCT 시험 후의 접착력이 PCT 시험 전, 즉 정상 상태에서의 접착력으로부터 10% 이상 저하되지 않는다.
- [0060] 본 실시형태에 따른 접착제를 사용하여, 상기 접착제로 이루어지는 접착제층을 구비한 플렉시블 기판 재료, 플렉시블 적층체 또는 플렉시블 인쇄배선판을 구성할 수 있다.
- [0061] 플렉시블 기판 재료로서는, 예를 들면, 도 1에 나타내는 접착 시트 및 도 2에 나타내는 커버 레이를 들 수 있다. 도 1의 접착 시트(1a)는, 본 실시형태에 따른 접착제로 형성된 접착제층(10)을 구비한다. 도 2의 커버 레이어(1b)는 폴리아미드 필름(21)과, 폴리아미드 필름(21) 상에 설치되고 본 실시형태에 따른 접착제로 형성된 접착제층(10)을 구비한다. 이들 접착제층(10)을 형성하는 접착제는, 통상 용제가 실질적으로 제거되어 필름화되어

있다. 폴리이미드 필름(21)의 두께는 1~100 μ m 정도이다. 접착제층(10)의 두께는 통상 0.5~50 μ m 정도이다.

- [0062] 폴리이미드 필름(21)은 시판되는 것을 사용할 수 있다. 시판되는 폴리이미드 필름으로서는, 예를 들면, 유포텍스(宇部興産(株) 제품, 상품명), 카프톤(도레 듀퐁(株) 제품, 상품명) 및 아피카루((株)가네카, 상품명)를 들 수 있다.
- [0063] 도 3 및 도 4는 플렉시블 적층판의 일 실시형태를 나타내는 단면도이다. 도 3에 나타내는 플렉시블 적층판(2a)은, 수지 필름(20) 및 상기 수지 필름(20)의 한쪽 면 상에 밀착시켜 설치된 금속박(30)을 가지고 수지 필름(20)을 내측 방향으로 대향 배치시킨 2매의 금속박 부착 수지 필름(5)과, 상기 2매의 금속박 부착 수지 필름(5) 사이에 개지하여 이것들이 접착되어 있는 접착제층(10)을 구비한다. 도 4에 나타내는 플렉시블 적층판(2b)은, 수지 필름(20) 및 상기 수지 필름(20)의 한쪽 면 상에 밀착시켜 설치된 금속박(30)을 가지는 금속박 부착 수지 필름(5), 상기 금속박 부착 수지 필름(5)과 수지 필름(20)측에 대향 배치된 수지 필름(22), 및 금속박 부착 수지 필름(5)과 수지 필름(22) 사이에 개재하여 이것들이 접착되어 있는 접착제층(10)을 구비한다.
- [0064] 금속박(30)으로서는, 동, 알루미늄, 철, 금, 은, 니켈, 팔라듐, 크롬, 몰리브덴 또는 이것들의 합금의 박이 바람직하게 사용된다. 이 중에서도, 동박이 바람직하다. 수지 필름(20)과의 접착력을 높이기 위해서, 화학적 조면화, 코로나 방전, 샌딩, 도금, 알루미늄 알코올레이트, 알루미늄 킬레이트, 실란 커플링제 등에 의해 금속박(30)의 표면이 기계적 또는 화학적으로 처리되어 있을 수도 있다.
- [0065] 플렉시블 적층판은, 예를 들면, 금속박 부착 수지 필름을, 다른 금속박 부착 수지 필름 또는 수지 필름에 접착제층을 통해 접합시키는 방법에 의해 얻어진다. 접합시키는 방법으로서, 열 프레스 및 열 라미네이트를 들 수 있다. 어느 경우에도 80~300 $^{\circ}$ C 범위로 가온하는 것이 필수이며, 120~200 $^{\circ}$ C가 바람직하다. 80 $^{\circ}$ C 미만에서는 충분한 접착력을 가지고 접합시키는 것이 곤란하고, 300 $^{\circ}$ C를 초과하면, 접착제층 중의 폴리이미드이미드 수지의 열분해를 수반하는 경우가 있다.
- [0066] 열 라미네이트의 경우, 접합을 행하는 부위가 사전에 80~300 $^{\circ}$ C로 가온하고, 또한 가열 압착 롤 및 접합을 행하는 부위를 80~300 $^{\circ}$ C로 보온함으로써, 효과적으로 접합을 행할 수 있다. 또, 가온과 동시에 가압하는 것이 바람직하다. 열 프레스의 경우에는, 0.1MPa 이상, 바람직하게는 2MPa 이상 5MPa 이하, 열 라미네이트의 경우는 10kN/m 이상, 바람직하게는 50kN/m 이상 200kN/m 이하로 가압하는 것이 바람직하다.
- [0067] 도 5, 6 및 7은 플렉시블 인쇄배선판의 일 실시형태를 나타내는 단면도이다. 도 5에 도시되는 플렉시블 인쇄배선판(3a)은, 대향 배치된 2매의 수지 필름(20), 이것들 사이에 개재하는 접착제층(10)으로 구성되는 절연층, 및 상기 절연층의 양면에 형성되어 배선 패턴(도전 패턴)을 형성하고 있는 금속박(31)을 구비한다.
- [0068] 금속박(31)은, 예를 들면, 플렉시블 적층판(2a)이 가지는 금속박(30)의 일부를 제거하고, 이것을 패턴화함으로써 형성된다. 금속박(30)의 패턴화는, 포토리소그래피 등의 방법에 의해 수행된다. 또는, 플렉시블 적층판(2a)으로부터 금속박(30)을 제거하고, 노출된 수지 필름(20) 상에 도전체 재료를 직접 묘화(描畵)함으로써 도전 패턴을 형성시켜 플렉시블 인쇄배선판을 얻을 수도 있다.
- [0069] 도 6에 도시되는 플렉시블 인쇄배선판(3b)은, 대향 배치된 2매의 수지 필름(20), 이것들의 사이에 개재하는 접착제층(10)으로 구성되는 절연층, 상기 절연층의 양면에 형성되어 배선 패턴(도전 패턴)을 형성하고 있는 금속박(31), 및 각각의 금속박(31) 상에 적층된 수지 필름(22)을 구비한다. 플렉시블 인쇄배선판(3b)은, 예를 들면, 플렉시블 인쇄배선판(3a)의 배선 패턴을 형성하고 있는 각각의 금속박(31) 상에 수지 필름(22)을 접합시키는 방법에 의해 얻어진다.
- [0070] 도 7에 도시되는 플렉시블 인쇄배선판(3c)은, 대향 배치된 2매의 수지 필름(20), 이것들의 사이에 개재하는 접착제층(10)으로 구성되는 절연층, 상기 절연층의 양면에 형성되어 배선 패턴(도전 패턴)을 형성하고 있는 금속박(31), 및 폴리이미드 필름(21) 및 폴리이미드 필름(21) 상에 설치된 접착제층(10)이 금속박(31)측에 위치하는 방향으로 각각의 금속박(31) 상에 적층된 커버 레이(1b)를 구비한다. 절연체 중의 접착제층(10)에는 2매의 수지 필름(20)끼리가 접착되어 있다. 플렉시블 인쇄배선판(3c)은, 예를 들면, 플렉시블 인쇄배선판의 제조에서의 수지 필름(20) 대신에 도 2의 커버 레이(1b)를 이용하여 얻어진다.
- [0071] 상기 플렉시블 적층판 및 플렉시블 인쇄배선판을 구성하는 접착제층(10)은, 어느 것이나, 전술한 실시형태에 따른 접착제로 형성되어 있고, 상기 접착제층(10)에 포함되는 폴리이미드이미드 수지의 적어도 일부는 에폭시 수지와 반응에 의해 가교되어 있다. 수지 필름(20, 22)으로서는, 통상 폴리이미드 필름이 사용된다.
- [0072] 실시예 1

- [0073] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 그러나, 본 발명은 이러한 실시예에 제한되는 것은 아니다.
- [0074] 1. 폴리아미드이미드 수지의 합성
- [0075] 이하의 디아민을 사용하여 폴리아미드이미드 수지를 합성했다.
- [0076] "제파민 D-2000"(미쓰이가가쿠 파인(株) 제조, 상품명): 폴리옥시프로필렌디아민
- [0077] "X-22-161A"(信越化学工業社 제조, 상품명): 실리콘디아민(식(20)에서, R¹ 및 R²가 에틸렌기(-CH₂)₂-), R³ 및 R⁴가 메틸기(-CH₃), n²가 약 20인 디아민)
- [0078] "원다민 HM(WHM)"(新日本理化(株) 제조, 상품명): (4,4'-디아미노)디시클로헥실메탄
- [0079] "BAPP"(和歌山精化(株) 제조, 상품명): 2,2'-비스[4-(p-아미노페녹시)페닐]프로판
- [0080] (합성예 1)
- [0081] 열전대, 교반기 및 질소 주입구를 구비한 500ml 분리가능형 플라스크에, 250ml/분의 질소를 유동시키면서, 제파민 D-2000을 51.43g(25.7mmol, 50몰%), X-22-161A를 32.0g(20.0mmol, 35몰%), WHM을 1.80g(8.6mmol, 15몰%), 트리멜리트산 무수물(이하 "TMA"라 함)을 23.05g(120.0mmol) 및 N-메틸-2-피롤리돈(이하 "NMP"라 함)을 128g 투입하고, 교반하여 원료를 NMP에 용해시켜 반응액을 만들었다.
- [0082] 반응액에 톨루엔 50g을 가하고, 150℃ 이상의 온도에서 6시간의 탈수 환류에 의한 이미드환 개환 반응에 의해 디이미도카르복시산을 생성시키고, 그 후 톨루엔을 증류 제거했다. 냉각 후, 4,4'-디페닐메탄디이소시아네이트(이하 "MDI"라 함) 17.16g(68.3mmol)을 가하고, 150℃에서 2시간의 가열에 의해 아미드화 반응을 진행시켜 폴리아미드이미드 수지(1)의 용액을 얻었다.
- [0083] (합성예 2)
- [0084] 디아민으로서, 제파민 D-2000을 57.20g(28.6mmol, 50몰%), X-22-161A를 22.88g(14.3mmol, 25몰%) 및 BAPP를 5.88g(14.3mmol, 25몰%) 사용한 것 이외에는 합성예 1과 동일한 방법으로 폴리아미드이미드 수지(2)의 용액을 얻었다.
- [0085] (합성예 3)
- [0086] 디아민으로서, 제파민 D-2000을 51.40g(25.7mmol, 45몰%), X-22-161A를 41.12g(25.7mmol, 45몰%) 및 WHM을 1.20g(5.71mmol, 10몰%) 사용한 것 이외에는 합성예 1과 동일한 방법으로 폴리아미드이미드 수지(3)의 용액을 얻었다.
- [0087] (합성예 4)
- [0088] 디아민으로서, 제파민 D-2000을 68.4g(34.2mmol, 60몰%), 및 X-22-161A를 36.48g(22.8mmol, 40몰%) 사용한 것 이외에는 합성예 1과 동일한 방법으로 폴리아미드이미드 수지(4)의 용액을 얻었다.
- [0089] (합성예 5)
- [0090] 디아민으로서, 제파민 D-2000을 39.9g(20.0mmol, 35몰%), X-22-161A를 36.48g(22.8mmol, 40몰%) 및 BAPP를 5.88g(14.3mmol, 25몰%) 사용한 것 이외에는 합성예 1과 동일한 방법으로 폴리아미드이미드 수지(5)의 용액을 얻었다.
- [0091] (합성예 6)
- [0092] 디아민으로서, X-22-161A를 22.88g(14.3mmol, 25몰%), BAPP를 9.44g(22.9mmol, 40몰%) 및 WHM을 4.20g(20.0mmol, 35몰%) 사용한 것 이외에는 합성예 1과 동일한 방법으로 폴리아미드이미드 수지(6)의 용액을 얻었다.
- [0093] (합성예 7)
- [0094] 디아민으로서, 제파민 D-2000을 68.0g(34.0mmol, 60몰%), X-22-161A를 13.60g(8.5mmol, 15몰%) 및 BAPP를 5.85g(14.17mmol, 25몰%) 사용한 것 이외에는 합성예 1과 동일한 방법으로 폴리아미드이미드 수지(7)의 용액을

얻었다.

- [0095] (합성예 8)
- [0096] 열전대, 교반기 및 질소 주입구를 구비한 500ml 분리가능형 플라스크에, 250ml/분의 질소를 유동시키면서, 제파민 D-2000을 40.0g(20.0mmol, 45몰%), X-22-161A를 32.0g(20.0mmol, 35몰%), WHM을 0.935g(4.44mmol, 10몰%), TMA를 17.9g(93.2mmol) 및 NMP를 110g 투입하고, 교반하여 원료를 NMP에 용해시켜 반응액을 만들었다.
- [0097] 반응액에 톨루엔 100g을 가하고, 150℃ 이상의 온도에서 6시간의 탈수 환류에 의한 이미드환 개환 반응에 의해 디이미도카르복시산을 생성시키고, 그 후 톨루엔을 증류 제거했다. 냉각 후, MDI를 17.16g(21.4mmol) 가하고, 150℃에서 2시간의 가열에 의해 아마이드화 반응을 진행시켜 미변성의 폴리아미드이미드 수지를 생성시켰다.
- [0098] 계속해서, 반응액에 TMA를 5.0g(26.0mmol) 가하고, 80℃로 가열하면서 1시간 동안 교반하여 말단의 이소시아네이트기에 TMA를 반응시켜, 말단에 카르복시기를 가지는 폴리아미드이미드 수지(8)의 용액을 얻었다. 폴리아미드이미드 수지(8)의 카르복시산 당량을, 수산화칼륨 적정법에 의해 측정했다.
- [0099] 한편, 합성예 3에서 얻어진 폴리아미드이미드 수지(3)의 카르복시산 당량을 측정할 결과, 140000이었다.
- [0100] (합성예 9)
- [0101] 합성예 8과 동일한 방법으로 얻은 미변성 폴리아미드이미드 수지를 2.4g(12.5mmol)의 TMA와 반응시켜, 말단에 카르복시기를 가지는 폴리아미드이미드 수지(9)의 용액을 얻었다. 폴리아미드이미드 수지(9)의 카르복시산 당량을 합성예 8과 동일한 방법으로 측정했다.
- [0102] (합성예 10)
- [0103] 합성예 8과 동일한 방법으로 얻은 미변성 폴리아미드이미드 수지를 1.6g(8.3mmol)의 TMA와 반응시켜, 말단에 카르복시기를 가지는 폴리아미드이미드 수지(10)의 용액을 얻었다. 폴리아미드이미드 수지(10)의 카르복시산 당량을 합성예 8과 동일한 방법으로 측정했다.
- [0104] (합성예 11)
- [0105] 합성예 8과 동일한 방법으로 얻은 미변성 폴리아미드이미드 수지를 0.16g(0.83mmol)의 TMA와 반응시켜, 말단에 카르복시기를 가지는 폴리아미드이미드 수지(11)의 용액을 얻었다. 폴리아미드이미드 수지(11)의 카르복시산 당량을 합성예 8과 동일한 방법으로 측정했다.
- [0106] (합성예 12)
- [0107] 합성예 8과 동일한 방법으로 얻은 미변성 폴리아미드이미드 수지를 0.1g(0.52mmol)의 TMA와 반응시켜, 말단에 카르복시기를 가지는 폴리아미드이미드 수지(12)의 용액을 얻었다. 폴리아미드이미드 수지(11)의 카르복시산 당량을 합성예 8과 동일한 방법으로 측정했다.
- [0108] (합성예 13)
- [0109] 합성예 8과 동일한 방법으로 얻은 미변성 폴리아미드이미드 수지의 용액에 페닐렌디아민을 4.0g(37.0mmol) 가하고, 80℃로 가열하면서 1시간 동안 교반하여 말단의 이소시아네이트기에 페닐렌디아민을 반응시켜, 말단에 아미노기를 가지는 폴리아미드이미드 수지(13)의 용액을 얻었다. 폴리아미드이미드 수지(13)의 아민 당량을 염산 적정법에 의해 측정했다.
- [0110] (합성예 14)
- [0111] 합성예 8과 동일한 방법으로 얻은 미변성 폴리아미드이미드 수지의 용액에 페닐렌디아민을 0.8g(7.4mmol) 가하고, 합성예 13과 동일한 조건에서 반응시켜 말단에 아미노기를 가지는 폴리아미드이미드 수지(14)의 용액을 얻었다. 폴리아미드이미드 수지(14)의 아민 당량을 합성예 13과 동일한 방법으로 측정했다.
- [0112] (합성예 15)
- [0113] 합성예 8과 동일한 방법으로 얻은 미변성 폴리아미드이미드 수지의 용액에 페닐렌디아민을 0.1g(0.9mmol) 가하고, 합성예 13과 동일한 조건에서 반응시켜 말단에 아미노기를 가지는 폴리아미드이미드 수지(15)의 용액을 얻었다. 폴리아미드이미드 수지(15)의 아민 당량을 합성예 13과 동일한 방법으로 측정했다.
- [0114] (합성예 16)

[0115] 합성에 8과 동일한 방법으로 얻은 미변성 폴리아미드이미드 수지의 용액에 p-아미노페놀을 0.8g 가하고, 합성에 13과 동일한 조건에서 반응시켜 말단에 페놀성 수산기를 가지는 폴리아미드이미드 수지(16)의 용액을 얻었다. 폴리아미드이미드 수지(16)의 수산기 당량(g/eq.)을 염화아세틸-수산화칼륨법에 의해 측정했다.

[0116] 2. 접착제 바니시의 제조

[0117] 상기에서 얻은 각각의 폴리아미드이미드 수지의 용액 200g에, 지환식 에폭시 수지(HP7200L, 다이니폰잉크 化學工業(株) 제품) 25g 및 촉매(2E4MZ, 四國化成工業(株) 제품) 0.025g을 가한 후, NMP를 가하여 고형분 비를 35질량%로 조정하여 접착제 바니시를 얻었다.

[0118] 3. 플렉시블 기판 재료의 제조

[0119] 폴리아미드 필름(캡톤(상품명), 두께 25 μ m, 도레 듀폰(株) 제품)에 어플리케이션을 이용하여 접착제 바니시를 10 μ m의 두께로 도포했다. 오븐을 이용한 150 $^{\circ}$ C에서의 건조에 의해 접착제층을 형성시켜 접착제 부착 폴리아미드 필름을 얻었다. 이 접착제층측에 상기와 동일한 별도의 캡톤을 접합시키고, 열 프레스에 의해 200 $^{\circ}$ C, 4MPa, 1시간의 조건에서 열압착하여, 2매의 폴리아미드 필름(캡톤)이 접착제층을 통해 접착된 플렉시블 기판 재료를 얻었다.

[0120] 상기 캡톤 대신에, 폴리아미드 필름의 한쪽 면에 동박이 설치된 동박 부착 수지 필름(MCF-5000I(상품명), 폴리아미드 필름 두께 25 μ m, 동박 두께 18 μ m, 日立化成工業(株) 제품)를 사용하고, 이 폴리아미드 필름측에 접착제 바니시를 10 μ m의 두께로 도포했다. 이것 이외에는 상기와 동일한 방법으로 2매의 동박 부착 폴리아미드 필름(MCF-5000I)이 접착제층을 통해 접착된 플렉시블 기판 재료를 얻었다.

[0121] 3. 평가

[0122] (접착력)

[0123] 플렉시블 기판 재료로부터, 1cm 폭의 시험편을 잘라냈다. 이 시험편의 한쪽 면을 고정하고, 박리각 90도, 박리 속도 50mm/분의 조건으로 폴리아미드 필름-접착제층 계면을 박리하고, 그때의 평균 하중을 접착력으로서 구했다. 정상 상태 및 흡습 가속 시험(PCT 시험) 후의 플렉시블 기판 재료에 대해 접착력을 평가했다. PCT 시험은 시험편을 121 $^{\circ}$ C, 2기압, RH 100%의 분위기 하에서 시험편을 3시간 정치시켜 수행했다.

[0124] (솔더 내열성)

[0125] MCF-5000I를 사용하여 제조한 상기 플렉시블 기판 재료로부터, 사방 4cm의 시험편을 잘라냈다. 이것을 130 $^{\circ}$ C에서 1시간 동안 건조한 후, 288 $^{\circ}$ C의 솔더 배스를 이용하여 플로팅법으로 솔더 내열성을 측정했다.

[0126] (결과)

[0127] 결과를 표 1, 2에 정리하여 나타낸다. 표에서, 폴리아미드이미드 수지 합성의 원료로서 사용한 디아민의 조성(몰%)을 함께 나타냈다. 상기 조성이 디이미도카르복시산의 조성에 대응한다.

[0128] [표 1]

폴리아미드이미드 수지		1	2	3	4	5	6	7
디아민	폴리옥시프로필렌 디아민	50	50	45	60	35	0	60
	실록산디아민 X-22-161A	35	25	45	40	40	25	15
	방향족 아민 BAPP	0	25	0	0	25	40	25
	지환식 디아민 WHM	15	0	10	0	0	35	0
접착력 (캡톤) [kN/m]	정상 상태	1.3	0.9	1.2	1.5	0.9	< 0.1	0.8
	PCT 3시간	1.3	0.9	1.3	1.5	0.4	< 0.1	0.8
접착력 (MCF-5000I) [kN/m]	정상 상태	1.9	1.4	1.8	1.8	1.2	< 0.1	1.3
	PCT 3시간	1.9	1.4	2.2	1.8	0.9	< 0.1	1.3
솔더 내열 288 $^{\circ}$ C [초]	정상 상태	38	35	42	30	62	-	3

[0129]

[0130] 표 1에 나타난 바와 같이, 폴리오キシ프로필렌디아민의 비율이 40몰% 이상이고, 또한 실록산디아민의 비율이 20몰% 이상인 폴리아미드이미드 수지(1~4)를 사용한 경우, 폴리아미드 이미드 수지(5~7)의 경우에 비교하여, 정상

상태의 접착력이 명확히 향상되고, PCT 시험에 의한 흡습 후에도 접착력의 저하는 발견되지 않았다. 실록산디아민의 비율이 20몰% 미만인 폴리아미드이미드 수지(7)의 경우, 흡습 후의 접착력은 양호한 수준을 유지했지만, 솔더 내열성이 뒤떨어졌다.

[0131] [표 2]

폴리아미드이미드 수지		8	9	10	11	12	3	13	14	15	16
디아민	폴리옥시프로필렌 디아민	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45
	실록산 X-22-161A	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45
	방향족 아민 BAPP	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	지환식 디아민 WHM	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
말단기당량 (g/eq.)	카르복시기	2250	3500	5500	13500	22500	140000	-	-	-	-
	아미노기	-	-	-	-	-	-	2600	7000	24000	-
	수산기	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4250
접착력 (갠톤) [kN/m]	정상 상태	-	-	-	-	-	1.2	-	-	-	-
	PCT 3시간	-	-	-	-	-	1.3	-	-	-	-
접착력 (MCF-5000) [kN/m]	정상 상태	0.9	1.5	1.5	1.8	1.6	1.8	1.5	1.7	1.7	1.2
	PCT 3시간	0.9	1.6	1.4	1.7	1.6	2.2	1.5	1.7	1.5	1.1
솔더 내열 288°C [초]	정상 상태	> 300	> 300	> 300	> 300	38	42	22	156	32	10

[0132]

[0133] 표 2에 나타난 바와 같이, 폴리아미드이미드 수지의 말단에 카르복시기, 아미노기 또는 페놀성 수산기를 도입한 경우에도, 양호한 접착력 및 내열성이 유지되었다. 특히, 카르복시기 당량이 3000~15000g/eq.의 범위 내에 있는 폴리아미드이미드 수지(9~11), 및 아민 당량이 3000~15000g/eq.의 범위 내에 있는 폴리아미드이미드 수지(14)의 경우, 양호한 접착력을 유지하면서, 솔더 내열성의 현저한 향상이 확인되었다.

도면의 간단한 설명

[0024] 도 1은 접착 시트의 일 실시형태를 나타내는 단면도이다.

[0025] 도 2는 커버 레이의 일 실시형태를 나타내는 단면도이다.

[0026] 도 3은 플렉시블 적층판의 일 실시형태를 나타내는 단면도이다.

[0027] 도 4는 플렉시블 적층판의 일 실시형태를 나타내는 단면도이다.

[0028] 도 5는 플렉시블 인쇄배선판의 일 실시형태를 나타내는 단면도이다.

[0029] 도 6은 플렉시블 인쇄배선판의 일 실시형태를 나타내는 단면도이다.

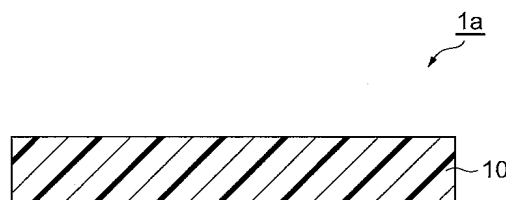
[0030] 도 7은 플렉시블 인쇄배선판의 일 실시형태를 나타내는 단면도이다.

[0031] [부호의 설명]

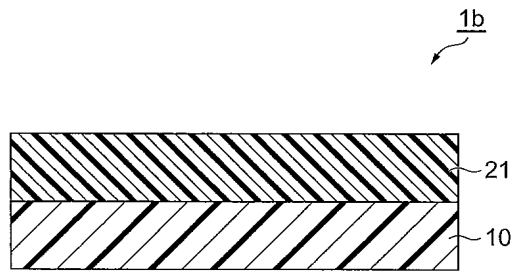
[0032] 1a...접착 시트, 1b...커버 레이, 2a, 2b...플렉시블 적층판, 3a, 3b, 3c...플렉시블 인쇄배선판, 5...금속박 부착 수지 필름, 10...접착제층, 20...수지 필름, 21...폴리아미드 필름, 22...수지 필름, 30...금속박, 31...배선 패턴이 형성되어 있는 금속박

도면

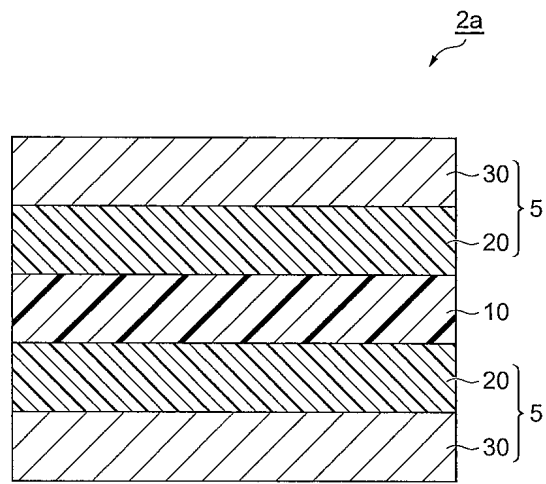
도면1



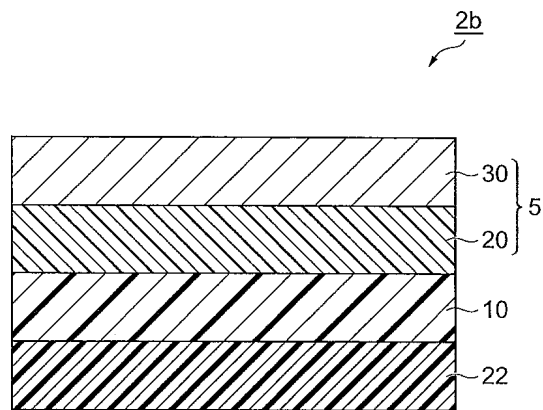
도면2



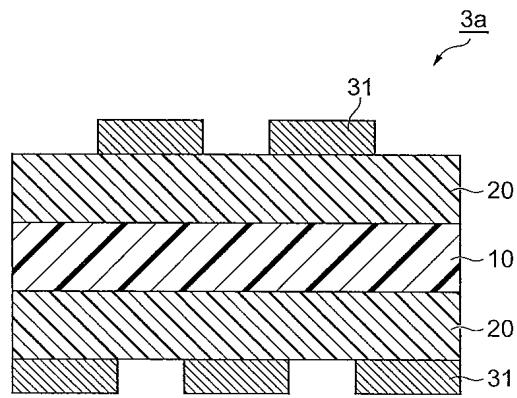
도면3



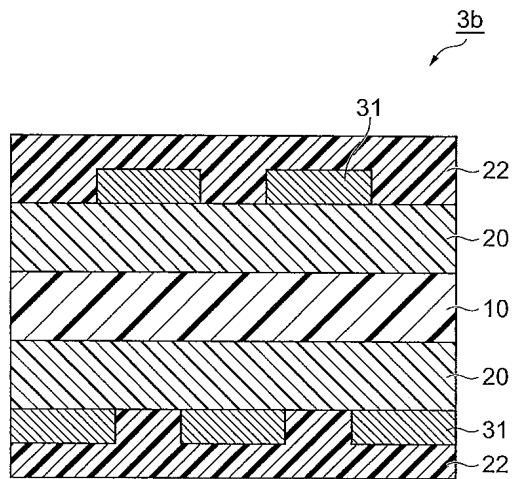
도면4



도면5



도면6



도면7

