



(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.	(45) 공고일자	2006년12월11일
C08J 7/12 (2006.01)	(11) 등록번호	10-0656247
C08J 5/18 (2006.01)	(24) 등록일자	2006년12월05일
C08G 73/02 (2006.01)		

(21) 출원번호	10-2004-0098949	(65) 공개번호	10-2006-0060083
(22) 출원일자	2004년11월30일	(43) 공개일자	2006년06월05일
심사청구일자	2004년11월30일		

(73) 특허권자

한국화학연구원  
대전 유성구 장동 100번지

아텍 엔지니어링 주식회사  
경기도 화성군 동탄면 석우리 산75-1

(72) 발명자

홍영택  
대전광역시 유성구 어은동 99번지 한빛아파트 128동 1402호

강형대  
대전광역시 유성구 신성동 대림두레아파트 103동 606호

김석제  
대전광역시 대덕구 신탄진동 22-2 한신새마을아파트 305동 503호

이재홍  
대전광역시 유성구 노은동 열매마을아파트 802동 1701호

이호성  
서울시 강남구 일원동 우성7차아파트 112동 905호

(74) 대리인 신동준

(56) 선행기술조사문헌 JP11029852 A JP2001355092 A  
\* 심사관에 의하여 인용된 문헌

심사관 : 강형석

전체 청구항 수 : 총 10 항

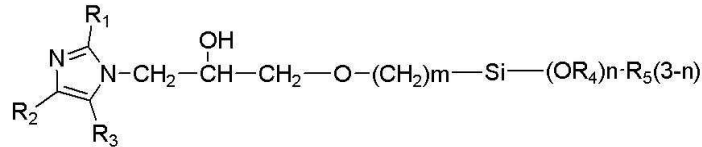
(54) 실란계 커플링제를 이용한 폴리이미드 필름의 표면개질방법, 그를 이용한 동박 적층 필름의 제조방법 및 그로 제조된 2층 구조의 동박 적층 필름

(57) 요약

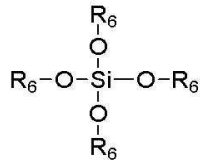
본 발명은 폴리이미드 필름의 표면개질방법, 그를 이용한 연성 동박 적층 필름의 제조방법 및 그로 제조된 2층 구조의 연성 동박 적층필름에 관한 것이다.

본 발명의 폴리이미드 필름의 표면개질방법은 폴리이미드 필름 표면에 1차 플라즈마 처리하고, 하기 화학식 1로 표시되는 화합물 1몰에 화학식 2로 표시되는 화합물 0.25~1몰을 첨가하여 제조된 실란계 커플링제가 함유된 용액에 침지하여 표면처리하고, 2차 플라즈마 처리를 순차 수행함으로써, 종래의 폴리이미드 필름의 표면을 개질방법보다 단순화되고, 개질된 폴리이미드 필름의 표면에 동 스퍼터링 및 전해 동도금법으로 제조된 2층 구조의 연성 동박 적층필름은 폴리이미드 필름과 동박 간의 우수한 접착강도 및 장시간 고온에서도 우수한 접착강도를 유지하므로, 유연 인쇄회로기판용 또는 TCP (Tape Carrier Package), COF (Chip On Film) 등의 전자 부품의 기판소재 용도에 유리하다.

화학식 1



화학식 2



(상기 식에서 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, m 및 n은 명세서에서 정의한 바와 같다.)

대표도

도 1

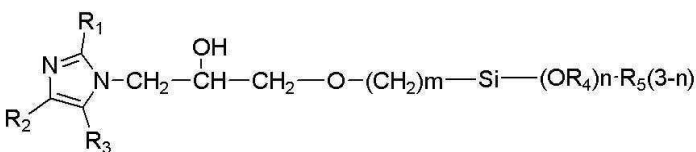
특허청구의 범위

청구항 1.

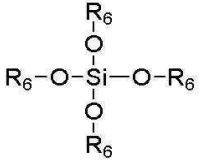
폴리이미드 필름 표면에

- 1) 1차 플라즈마 처리하고,
- 2) 하기 화학식 1로 표시되는 화합물 1몰에 화학식 2로 표시되는 화합물 0.25~1몰을 첨가하여 제조된 실란계 커플링제가 함유된 용액에 침지하여 표면처리하고,
- 3) 2차 플라즈마 처리를 순차 수행하는 것을 특징으로 하는 폴리이미드 필름의 표면 개질방법.

화학식 1



화학식 2



(상기 식에서, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, 및 R<sub>3</sub>은 수소 또는 C<sub>1</sub>~C<sub>10</sub>의 알킬기 또는 비닐기이고, R<sub>4</sub> 및 R<sub>5</sub>는 C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>의 알킬기이고, R<sub>6</sub>는 C<sub>1</sub>~C<sub>5</sub>의 알킬기, 아릴기 또는 시아노 그룹이고, m은 1~5이고, n은 1~3이다.)

## 청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 실란계 커플링제가 함유된 용액이 실란계 커플링제 0.01~10중량%를 함유하여 제조된 것을 특징으로 하는 상기 폴리이미드 필름의 표면 개질방법.

## 청구항 3.

제1항에 있어서, 상기 침지가 1~60 분동안 수행되는 것을 특징으로 하는 상기 폴리이미드 필름의 표면 개질방법.

## 청구항 4.

제1항에 있어서, 상기 실란계 커플링제가 함유된 용액이 물, 아세톤, 메탄올, 에탄올 및 이소프로판올로 이루어진 군에서 선택되는 단독 또는 2종 이상의 혼합용매에 실란계 커플링제가 용해된 것을 특징으로 하는 상기 폴리이미드 필름의 표면 개질방법.

## 청구항 5.

제1항에 있어서, 상기 플라즈마 처리가 직류 또는 60Hz 고주파 전원을 이용하고, 출력 20~100W, 진공챔버 내 압력이  $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-5}$  torr로 유지하고, 10 ~ 1,000 초동안 수행되는 것을 특징으로 하는 상기 폴리이미드 필름의 표면 개질방법.

## 청구항 6.

제1항의 방법에 의하여 폴리이미드 필름의 표면을 개질하는 단계;

상기 폴리이미드 필름의 단면 또는 양면에 0.5~30mA 및 50~500W로 1~10 시간동안 동 스퍼터링하여, 동 스퍼터링층을 형성하는 단계;

상기 동 스퍼터링층을 전해도금하여 전기 동도금층을 형성하는 단계;로 이루어진 것을 특징으로 하는 연성 동박 적층필름의 제조방법.

## 청구항 7.

제6항에 있어서, 상기 동 스퍼터링층이 500~5,000Å의 두께인 것을 특징으로 하는 상기 연성 동박 적층필름의 제조방법.

**청구항 8.**

제6항에 있어서, 상기 전기 동도금층이 1~50 $\mu$ m의 두께인 것을 특징으로 하는 상기 연성 동박 적층필름의 제조방법.

**청구항 9.**

제1항의 방법에 의하여 표면개질된 폴리이미드 필름의 단면에 500~5,000Å의 두께의 동 스퍼터링층; 및

상기 동 스퍼터링층 상에 1~50 $\mu$ m의 두께의 전기 동도금층;이 단면에 형성된 것을 특징으로 하는 2층 구조의 폴리이미드 연성 동박 적층필름.

**청구항 10.**

제1항의 방법에 의하여 표면개질된 폴리이미드 필름의 양면에 500~5,000Å의 두께의 동 스퍼터링층; 및

상기 동 스퍼터링층 상에 1~50 $\mu$ m의 두께의 전기 동도금층;이 양면에 형성된 것을 특징으로 하는 2층 구조의 폴리이미드 연성 동박 적층필름.

**명세서**

**발명의 상세한 설명**

**발명의 목적**

**발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술**

본 발명은 폴리이미드 필름의 표면개질방법, 그를 이용한 연성 동박 적층 필름의 제조방법 및 그로 제조된 2층 구조의 연성 동박 적층필름에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 폴리이미드 필름을 1차 플라즈마 처리하고, 실란계 커플링제가 함유된 용액에 침지하는 표면처리하고 연속적으로 2차 플라즈마 처리하여 폴리이미드 필름을 표면개질하는 폴리이미드 필름의 표면 개질방법, 그를 이용한 2층 구조의 폴리이미드 동박적층필름의 제조방법 및 그로 제조된 접착력이 우수한 폴리이미드 연성 동박 적층필름에 관한 것이다.

폴리이미드 필름은 다른 고분자 재료에 비교하여 우수한 내열성, 전기적 특성, 내화학약품성 및 내굴곡성 등이 뛰어나, 연성인쇄회로 기판, 자동 분당용(TAB) 테이프, COF(Chip on Film)등의 전자부품용 절연 기판 재료로서 다양하게 이용되고 있다. 종래 연성인쇄회로 기판에 사용되는 동박 적층필름은 에폭시 접착제를 이용한 3층 구조의 동박 적층필름이 사용되고 있으나 접착제의 내열성이 저하되는 문제로 인하여 치수안정성이 불량하여, 미세 패터닝 용도로는 부적합하다는 지적이 있다.

따라서, 최근에는 그간 주류를 이뤘던 3층(Layer)에서 2층 구조의 제품으로 바뀌는 양상이 가속화되고 있다. 이러한 2층 구조는 동박에 폴리이미드 필름을 직접 다이캐스팅하거나 고온 접착하여 접착층을 없애므로 미세 패터닝 형성이 쉽고 굴곡성이 뛰어난 장점을 제공한다. 또한, 이러한 장점으로 인하여, 2층 구조의 동박 적층필름은 휴대폰 폴더, LCD, PDP 모듈 등의 디스플레이 제품 중심으로 시장성을 넓힐 수 있다.

특히 국내는 전자 부품의 기판소재를 대부분 수입에 의존하고 있어, 새로운 공법을 적용한 2층 연성 동박적층필름(Flexible Copper Clad Laminate; FCCL)에 대한 연구가 절실하다.

2층 FCCL제조 방법 중에서, 접착제 대신 폴리이미드필름과 동박을 라미네이팅하는 기술이 보고된 바 있다.

또한, 스퍼터링-전해도금법으로서는 미리 얇은 시드 금속층(니켈, 크롬 등)을 스퍼터링으로 형성한 후 전해도금으로 원하는 두께의 동 층을 형성하는 방법이 제안되어 있으나, 폴리이미드 필름을 미리 플라즈마, 이온빔 등으로 표면 개질공정이

선행되어야 하며, 그 과정에서 특수한 시드 층이 필요하고, 특히, 양면 동박적층필름의 제조시에는 특수한 제조설비가 요구되는 등 제조비용이 높아진다. 또한, 고온·고습 환경에서 동박 적층판의 접착강도가 불안하여 신뢰성이 떨어지며, PCB (Printed Circuit Board) 제조 후처리 공정 상에 드릴작업으로 인한 환경오염의 단점이 있다.

이에, 본 발명자들은 종래의 문제점을 해소하고 2층 구조의 연성 동박 적층필름을 얻기 위하여 노력한 결과, 폴리이미드 필름을 1차 플라즈마 처리하고, 본 발명에 의한 특정의 실란계 커플링제가 함유된 용액에 침지하는 표면처리하고 연속적으로 2차 플라즈마 처리하여, 폴리이미드 필름을 표면개질하고, 동 스퍼터링 및 전해 동도금법에 대한 최적화 조건으로 수행하여, 2층 구조의 연성 동박 적층필름의 제조방법을 제공하였으며, 그에 따라 제조된 연성 동박 적층필름이 필름과 동박 간의 접착력이 우수하고 장기간 고온에서의 접착력이 유지됨을 확인함으로써, 본 발명을 완성하였다.

**발명이 이루고자 하는 기술적 과제**

본 발명의 목적은 폴리이미드 필름의 표면 개질방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 다른 목적은 상기 폴리이미드 필름의 표면 개질방법을 이용하는 2층구조의 연성 동박 적층필름의 제조방법을 제공하는 것이다.

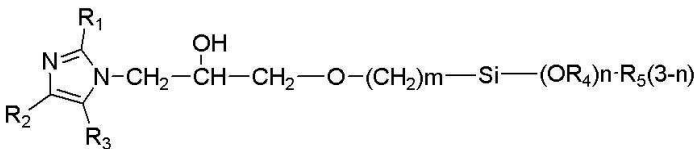
본 발명의 또 다른 목적은 상기 제조방법에 의하여 제조된 폴리이미드 필름의 단면 또는 양면에 형성된 2층구조의 연성 동박 적층필름을 제공하는 것이다.

**발명의 구성**

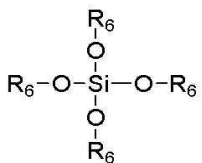
상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 폴리이미드 필름 표면에

1) 1차 플라즈마 처리하고, 2) 하기 화학식 1로 표시되는 화합물 1몰에 화학식 2로 표시되는 화합물 0.25~1몰을 첨가하여 제조된 실란계 커플링제가 함유된 용액에 침지하여 표면처리하고, 3) 2차 플라즈마 처리를 순차 수행하는 폴리이미드 필름의 표면 개질방법을 제공한다.

화학식 1



화학식 2



(상기 식에서, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, 및 R<sub>3</sub>은 수소 또는 C<sub>1</sub>~C<sub>10</sub>의 알킬기 또는 비닐기이고, R<sub>4</sub> 및 R<sub>5</sub>는 C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>의 알킬기이고, R<sub>6</sub>는 C<sub>1</sub>~C<sub>5</sub>의 알킬기, 아릴기 또는 시아노 그룹이고, m은 1~5이고, n은 1~3이다.)

상기에서, 실란계 커플링제가 함유된 용액은 실란계 커플링제 0.01~10중량%를 함유하는 용액이며, 상기 용액에 폴리이미드 필름을 1~60 분동안 침지한다. 또한, 상기 실란계 커플링제가 함유된 용액은 물, 아세톤, 메탄올, 에탄올 및 이소프로판올로 이루어진 군에서 선택되는 단독 또는 1종 이상의 혼합용매에 실란계 커플링제를 용해시켜 제조된다.

플라즈마 처리는 직류 또는 60Hz 고주파 전원을 이용하고, 출력 20~100W, 진공챔버 내 압력이 1×10<sup>-3</sup>~1×10<sup>-5</sup> torr로 유지하고, 10~1,000 초동안 수행된다.

또한 본 발명은 상기 폴리이미드 필름의 표면을 개질방법을 이용하여 연성 동박 적층필름의 제조방법을 제공한다. 보다 구체적으로, 상기 표면개질된 폴리이미드 필름을 필름의 단면 또는 양면에 0.5~30mA 및 50~500W로 1~10 시간동안 동 스퍼터링하여, 동 스퍼터링층을 형성하고, 상기 동 스퍼터링층을 전해도금하여 전기 동도금층을 형성하는 것으로 이루어진다.

상기 동 스퍼터링층의 두께는 500~5,000Å이고, 상기 전기 동도금층의 두께는 1~50μm이다.

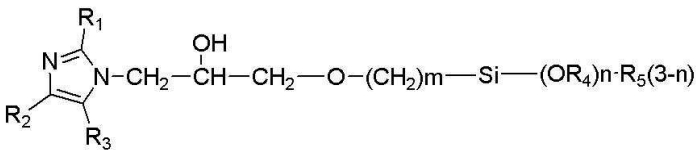
또한 본 발명은 상기 표면개질 방법으로 제조된 폴리이미드 필름의 단면에 500~5,000Å의 두께의 동 스퍼터링층; 및 상기 동 스퍼터링층 상에 1~50μm의 두께의 전기 동도금층;이 단면에 형성된, 2층 구조의 폴리이미드 연성 동박 적층필름을 제공한다.

또한, 본 발명은 상기 표면개질 방법으로 제조된 폴리이미드 필름의 양면에 500~5,000Å의 두께의 동 스퍼터링층; 및 상기 동 스퍼터링층 상에 1~50μm의 두께의 전기 동도금층;이 형성된, 양면에 형성된 2층 구조의 폴리이미드 연성 동박 적층필름을 제공한다.

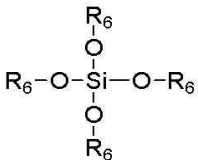
이하, 본 발명을 상세히 설명하고자 한다.

본 발명은 접착력이 개선된 폴리이미드 연성 동박 적층필름을 제공하기 위하여, 폴리이미드 필름 표면에 1) 1차 플라즈마 처리하고, 2) 하기 화학식 1로 표시되는 화합물 1몰에 화학식 2로 표시되는 화합물 0.25~1몰을 첨가하여 제조된 실란계 커풀링제가 함유된 용액에 침지하여 표면처리하고, 3) 2차 플라즈마 처리를 순차 수행하는 폴리이미드 필름의 표면 개질방법을 제공한다.

화학식 1



화학식 2



(상기 식에서 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, m 및 n은 상기에서 정의한 바와 같다.)

본 발명에서 사용될 수 있는 폴리이미드 필름은 10~100 μm 두께를 갖는 것이라면, 합성 또는 상용되는 것이라도 특별히 제한되지 않으나, 바람직한 일례로는 듀폰사의 캡톤 에이치(Kapton H), 캡톤 이(Kapton E), 일본 우베(Ube)사의 유필렉스-에스(Upilex-S), 또는 일본 카네카(Kaneka)사의 아피칼(Apical) 필름을 사용한다.

본 발명의 폴리이미드 필름의 표면 개질방법 중, 1차 플라즈마 처리는 폴리이미드 필름 표면에 친수성기를 도입하는 공정으로서, 플라즈마 처리는 아르곤, 산소, 질소 단독으로 혹은 아르곤과 산소, 아르곤과 질소, 질소와 산소의 적정비의 혼합가스를 유입하여 플라즈마로 처리 하는 것이 바람직하다. 이들 혼합가스의 적정비는 0.5~5 cc/min이다.

플라즈마 처리는 직류 또는 60Hz 고주파 전원을 이용하고, 출력 20~100W, 진공챔버 내 압력이 1×10<sup>-3</sup>~1×10<sup>-5</sup> torr로 유지하고, 10~1,000 초동안 수행된다. 이때, 폴리이미드 필름을 지나치게 과량의 산소, 질소, 아르곤을 포함하는 가스 분위기에서 높은 출력으로 장시간 플라즈마 처리하면, 폴리이미드 필름 표면이 탄화하는 등의 막대한 손상(damage)을 줄 수 있으므로, 폴리이미드 필름 본래의 특성이 저하되어 기판의 절연체로서의 역할을 할 수 없다.

본 발명의 폴리이미드 필름의 표면 개질방법 중, 실란계 커플링제가 함유된 용액에 침지하여 표면처리하는 단계는 1차 플라즈마 처리로 인하여 폴리이미드 필름 표면에 형성된 친수성기와 실란계 커플링제가 함유된 용액과 그래프트 반응시킴으로써, 폴리이미드 필름 및 동박간의 높은 접착력을 제공할 수 있다.

본 발명의 실란계 커플링제는 이미다졸 유도체에 유기실란계 에폭시를 동량으로 혼합하여 질소분위기에서 50~150℃로 60분 동안 반응시켜, 화학식 1의 화합물을 제조하고, 상기 제조된 화학식 1의 화합물에 대하여, 화학식 2의 화합물을 0.25~1몰을 첨가하고, 150~200℃에서 1~5시간 반응시키고, 생성된 메탄올을 감압제거하여, 실란계 커플링제를 제조한다.

**도 1**은 본 발명의 바람직한 구현의 일실시예로서, 실시예 1에서 사용되는 실란계 커플링제에 대한 FT-IR 스펙트럼 결과이다. 상기 결과로부터, 이미다졸 및 실란의 관능기가 확인되었다.

본 발명의 실란계 커플링제가 함유된 용액은 상기 실란계 커플링제 0.01~10중량%를 함유하는 용액이며, 상기 폴리이미드 필름을 1~60 분동안 침지한다. 이때, 상기 실란계 커플링제가 함유된 용액 제조시 사용될 수 있는 용매는 특별히 한정되지 않으나, 바람직하게는 비점이 낮은 물, 아세톤, 메탄올, 에탄올 및 이소프로판올로 이루어진 군에서 선택되는 단독 또는 2종 이상의 혼합용매를 사용한다.

상기 커플링제 조성물은 유기계 용매와 물을 단독으로 혹은 혼합하여 사용되며 0.01 ~ 10 중량%의 농도로 용해액을 제조한 후 폴리이미드 필름을 침지한다. 이때, 침지시간은 1~60 분동안 실시하는 것이 바람직하며, 1분 미만이면, 실란계 커플링제가 충분히 반응하지 못하여 바람직하지 않고, 60분을 초과하면 상기 반응시간의 반응과 접착력 및 내열성에서 차이가 없기 때문에 바람직하지 않다.

**도 2a** 내지 **도 2d**는 본 발명의 실시예 1에서 제조된 폴리이미드 필름과 비교예 1 내지 3에서 제조된 폴리이미드 필름의 표면을 나타낸 SEM(scanning electron microscope) 사진이다. **도 2a**는 실시예 1, **도 2b**는 비교예 1, **도 2c**는 비교예 2, 및 **도 2d**는 비교예 3이며, 본 발명의 방법으로 폴리이미드 필름을 표면처리한 실시예 1의 경우, 표면이 규칙적인 요철모양의 거칠기를 확인하였다.

또한, **도 3a** 내지 **도 3d**는 본 발명의 실시예 1에서 제조된 폴리이미드 필름과 비교예 1 내지 3에서 제조된 폴리이미드 필름의 표면을 관찰한 AFM(Atomic Force Microscopy) 사진으로서, **도 3a**는 실시예 1, **도 3b**는 비교예 1, **도 3c**는 비교예 2, 및 **도 3d**는 비교예 3을 나타낸다. 상기 결과로부터, 폴리이미드 필름을 표면처리한 본 발명의 실시예 1의 경우, 매우 작은 돌기가 표면에서 나타난 결과를 나타내고 있다.

**도 4**는 본 발명의 폴리이미드 필름의 ESCA 분석결과로서, 본 발명의 표면 개질방법으로 처리한 실시예 1의 경우, 산소함량이 월등히 증가하는 결과를 보임으로써, 폴리이미드 필름의 친수성 정도가 높은 결과를 확인하였다.

침지공정 이후, 50~100℃의 온도에서 1~60 분동안 반응시키고, 반응 후에는 표면개질된 폴리이미드 필름을 증류수 및 알코올 용매로 세척하여 미반응된 용액을 제거하고, 표면을 100℃ 이하의 온도에서 충분히 건조시켜 후공정을 준비한다.

이후, 본 발명의 폴리이미드 필름의 표면 개질방법 중, 2차 플라즈마 처리는 폴리이미드 필름의 표면에 산소관능기를 도입하여, 낮아진 폴리이미드 필름 표면에 보다 높은 친수성기를 부여하는 기능을 수행한다.

이때, 2차 플라즈마 처리는 상기 1차 플라즈마 처리와 동일한 방식으로 수행된다.

**도 5**의 본 발명의 플라즈마 장치(10)의 모식도로서, 폴리이미드 필름(3)을 롤러(4)에 권취하고,  $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-5}$  torr로 유지된 진공챔버(2) 내에서 아르곤 가스 혹은 산소 가스 혹은 아르곤과 산소의 혼합된 가스를 5 ~ 30 sccm 정도로 유입(1),(5)하여 분위기를 형성하고 진공챔버(2)의 상하에 고정된 플라즈마 소스(6),(8)를 1 ~ 100mA 전류 및 0.25 ~ 10KV 전력으로 조절하여, 플라즈마 처리한다.

본 발명은 상기 폴리이미드 필름의 표면 개질방법을 이용하여, 연성 동박 적층필름의 제조방법을 제공한다. 보다 구체적으로 본 발명의 제조방법은

1) 본 발명의 폴리이미드 필름의 표면 개질방법으로, 폴리이미드 필름의 표면을 개질하는 단계;

2) 상기 단계에서 건조된 폴리이미드 필름의 단면 또는 양면에 0.5~30mA 및 50~500W로 1~10 시간동안 동 스퍼터링 하여, 동 스퍼터링층을 형성하는 단계; 및

3) 상기 동 스퍼터링층을 전해도금하여 전기 동도금층을 형성하는 단계;로 이루어진다.

단계 1의 폴리이미드 필름의 표면 개질방법은 상기에서 기술한 바와 같으며, 상기 표면개질 공정은 1차 플라즈마 처리하여 표면에 친수성기를 도입하고, 실란계 커플링제가 함유된 용액에 침지하여 표면처리하여 그래프트 반응을 통하여, 폴리이미드 필름 및 동박간의 높은 접착력을 제공하고, 연속적으로, 2차 플라즈마 처리하여 필름 상에 산소관능기를 도입하여 보다 높은 친수성기를 부여한다.

단계 2는 표면개질된 폴리이미드 필름에 동원자(Copper)를 충돌시켜 동의 얇은 막을 형성하는 스퍼터링 단계이다.

본 발명의 스퍼터링 단계는 도 6에 도시된 펄스(pulse) DC 스파터 장치(20)를 이용하여 실시된다. 상기 단계에서 표면 개질된 폴리이미드 필름(13)을 롤러(14)에 권취하고,  $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-5}$  torr로 유지된 진공챔버(12) 내에서 5 ~ 30 sccm 정도로 아르곤 가스를 유입(11)하여 분위기를 형성하고 0.5~30mA 전류를 50~500W의 전력으로 조절하면서, 1~10 시간동안 동 스퍼터링 공정을 수행하여, 500~5,000Å 두께로 유지한다. 이때, 스파터링에 의한 동 스퍼터링층의 두께가 500Å 미만인 경우, 핀홀이 생기거나 전해도금시 통전이 안 되거나 또는 도금의 밀착력이 약해 벗겨지는 현상이 나타나며, 반면에 5,000Å 초과할 경우, 에너지 손실이 많고 너무 두꺼워져 기판재료로 사용하는데 바람직하지 않다.

이후, 단계 3은 동 스퍼터링층이 형성된 폴리이미드 필름을 황산구리 및 황산 수용액의 전해도금조에 장착하여, 상기 동박의 얇은 막 상에 전해도금의 얇은 동박을 적층시며, 동박 적층 필름을 제조하는 단계이다. 이때, 바람직한 동박의 두께는 1~50 $\mu$ m이며, 전기 동도금층 즉, 동박의 두께가 1 $\mu$ m 미만이면, 동박적층필름에 핀홀(pinhole)이 관찰되고 다루기가 어렵고, 50 $\mu$ m 초과시, 고밀도 배선에서의 선풍의 정밀도가 저하하거나 부품 실장에서 경량 및 소형화의 면에서 바람직하지 않다.

본 발명은 상기 제조방법으로 제조된 것을 특징으로 하는 2층 구조의 폴리이미드 연성 동박 적층필름을 제공한다.

본 발명의 2층 구조의 폴리이미드 연성 동박 적층필름은 본 발명의 방법으로 표면개질된 폴리이미드 필름의 단면에 500~5,000Å의 두께의 동 스퍼터링층; 및 상기 동 스퍼터링층 상에 1~50 $\mu$ m의 두께의 전기 동도금층;이 형성된, 2층 구조의 폴리이미드 연성 동박 적층필름이다.

또한, 본 발명은 상기 표면개질 방법으로 제조된 폴리이미드 필름의 양면에 실시함으로써, 양면에 형성된 2층 구조의 폴리이미드 연성 동박 적층필름을 제공한다.

본 발명의 폴리이미드 연성 동박 적층필름은 폴리이미드 필름과 동박과의 접착력이 0.8 kg/cm 이상의 접착강도를 보이고 특히, 150℃에서 1 주일 이상의 열화조건에서도 0.7kg/cm 이상 접착력을 유지함으로써, 장기간 고온에 노출되어도 충분한 접착력을 갖는다.

본 발명의 2층 구조의 동박적층필름은 패턴을 갖는 마스크를 형성시키고 노출된 동박막 부분을 동 에칭액에 의하여 선택적으로 에칭하여 제거하고 동 회로 패턴을 형성하는 방법에 응용함으로써, 연성인쇄회로 기판용 또는 TCP(Tape Carrier Package), COF (Chip On Film) 등의 전자 부품의 기판소재 용도로 유용하다.

이하, 본 발명을 실시예에 의하여 상세히 설명한다.

하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

### <실시예 1>

#### 단계 1: 실란계 커플링제 조성물의 제조



1-이미다졸 1몰에 3-글리시독시 프로필트리메톡시실란 1몰을 질소분위기에서 100℃로 60 분동안 반응시켜, 화학식 1의 화합물을 제조하고, 상기 제조된 화학식 1의 화합물에 대하여, 화학식 2의 화합물인 테트라메틸 오소실리케이트 1몰을 첨가하고, 120℃에서 2시간 반응시켰다. 이때 생성되는 메탄올을 감압하여 제거하여, 실란계 커플링제를 제조하였다.

단계 2: 폴리이미드 동박 적층필름의 제조

폴리이미드 필름(듀폰사의 Kapton E)을 플라즈마 장치의 챔버에 넣고 아르곤 분위기하에서 압력을  $3 \times 10^{-3}$  torr 유지하고 전압 1KV와 전류 6mA로 플라즈마를 발생시켜 200 초동안 표면처리를 실시하였다.

이어서 단계 1에서 제조된 실란계 커플링제를 물과 메탄올의 1:1 혼합용매에 1중량%로 용해시켜, 용액을 제조하고 상기 용액에 표면처리된 폴리이미드 필름을 20 분동안 침지한 후 100℃의 오븐에서 60 분동안 반응시키고 반응이후 메탄올로 세척하고 오븐에서 건조하였다.

다시 플라즈마 챔버에 넣어 아르곤 분위기 하에서  $5 \times 10^{-3}$  torr 조절하고 전압 1KV와 전류 6mA로 플라즈마를 발생시켜 700 초동안 이차 플라즈마 처리를 실시하였다. 이어서 스퍼터링 장치에 넣어  $4 \times 10^{-3}$  torr 진공 속에서 아르곤 가스를 사용하여 압력을 조절하였으며, 사용되는 전류는 3.5mA에서 출력을 200W로 조절하여 1 시간동안 실시하였다. 적층된 동박의 두께는 2,500Å 사이로 일정하게 하였다. 이어서 전해 도금소에서 전해도금을 실시하여 두께 20 $\mu$ m의 동 도금을 실시하여, 폴리이미드 동박 적층 필름을 제조하였다.

<실시예 2>

상기 실시예 1의 단계 1의 실란계 커플링제 대신에, 하기 표 1의 실시예 2로 표시되는 화학식 1 및 2의 화합물을 이용하여 제조된 실란계 커플링제를 사용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 20 $\mu$ m의 폴리이미드 동박 적층 필름을 제조하였다.

<실시예 3>

상기 실시예 1의 단계 1의 실란계 커플링제 대신에, 하기 표 1의 실시예 3으로 표시되는 화학식 1 및 2의 화합물을 이용하여 제조된 실란계 커플링제를 사용하였다.

이어서 상기 실란계 커플링제를 물과 메탄올의 혼합용매에 1:1 혼합용매를 제조하여 0.5중량%로 용해시켜, 침지용액을 제조하고 상기 용액에 상기 실시예 1의 단계 2와 동일한 방식으로 표면처리된 폴리이미드 필름(듀폰사의 Kapton E)을 10 분동안 침지한 후 100℃의 오븐에서 1시간 동안 반응시키고, 증류수로 세척하고 건조하였다. 이후, 실시예 1과 동일한 조건으로 이차 플라즈마 처리하여 개질된 폴리이미드 필름에 스퍼터링(sputtering)으로 동을 3,000Å 적층한 후 전해도금하여 45 $\mu$ m의 폴리이미드 동박 적층 필름을 제조하였다.

<실시예 4>

상기 실시예 1의 단계 1의 실란계 커플링제 대신에, 하기 표 1의 실시예 4로 표시되는 화학식 1 및 2의 화합물을 이용하여 제조된 실란계 커플링제를 사용하고, 상기 실란계 커플링제를 물과 메탄올의 1:1 혼합용매에 0.1중량%로 용해시켜, 침지용액을 제조하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 3과 동일하게 실시하여, 20 $\mu$ m의 폴리이미드 동박 적층 필름을 제조하였다.

<실시예 5>

상기 실시예 1의 단계 1의 실란계 커플링제 대신에, 하기 표 1의 실시예 5로 표시되는 화학식 1 및 2의 화합물을 이용하여 제조된 실란계 커플링제를 사용하고, 상기 실란계 커플링제를 물과 메탄올의 1:1 혼합용매에 0.1중량%로 용해시켜, 침지용액을 제조하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 3과 동일하게 실시하여, 20 $\mu$ m의 폴리이미드 동박 적층 필름을 제조하였다.

<실시예 6>

상기 실시예 1의 단계 1의 실란계 커플링제 대신에, 하기 표 1의 실시예 6으로 표시되는 화학식 1 및 2의 화합물을 이용하여 제조된 실란계 커플링제를 사용하고, 상기 실란계 커플링제를 물과 메탄올의 1:1 혼합용매에 0.1중량%로 용해시켜, 침지용액을 제조하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 3과 동일하게 실시하여, 20 $\mu$ m의 폴리이미드 동박 적층 필름을 제조하였다.

<실시예 7>

상기 실시예 1의 단계 1의 실란계 커플링제 대신에, 하기 표 1의 실시예 7로 표시되는 화학식 1 및 2의 화합물을 이용하여 제조된 실란계 커플링제를 사용하고, 상기 실란계 커플링제를 이소프로판올에 0.5중량%로 용해시켜, 침지용액을 제조하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 3과 동일하게 실시하여, 20 $\mu$ m의 폴리이미드 동박 적층 필름을 제조하였다.

<실시예 8>

상기 실시예 1의 단계 1의 실란계 커플링제 대신에, 하기 표 1의 실시예 8로 표시되는 화학식 1 및 2의 화합물을 이용하여 제조된 실란계 커플링제를 사용하고, 상기 실란계 커플링제를 에탄올에 0.1중량%로 용해시켜, 침지용액을 제조하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여, 20 $\mu$ m의 폴리이미드 동박 적층 필름을 제조하였다.

<실시예 9>

상기 실시예 1의 단계 1에서 사용되는 폴리이미드 필름 대신에 유필렉스-에스(Upilex-S, 일본 Ube사) 필름을 사용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여, 20 $\mu$ m의 폴리이미드 동박 적층 필름을 제조하였다.

【표 1】

실란계 커플링제

구분	화학식 1		화학식 2
	이미다졸 유도체(1몰)	유기실란계 에폭시 유도체(1몰)	
실시예1	1-이미다졸	3-글리시독시 프로필트리메톡시실란	테트라메틸 오소실리케이트 (1몰)
실시예2	1-이미다졸	3-글리시독시 프로필트리메톡시실란	테트라메틸 오소실리케이트 (0.25몰)
실시예3	2-메틸이미다졸	3-글리시독시 프로필트리메톡시실란	테트라메틸 오소실리케이트 (0.5몰)
실시예4	2-메틸이미다졸	3-글리시독시 프로필트리메톡시실란	테트라메틸 오소실리케이트 (0.5몰)
실시예5	2-메틸이미다졸	3-글리시독시 프로필트리메톡시실란	테트라프로폭시실란(0.5몰)
실시예6	2-에틸-4-메틸이미다졸	3-글리시독시 프로필실란	테트라아이소프로폭시실란 (0.5몰)
실시예7	1-이미다졸	3-글리시독시 프로필트리메톡시실란	테트라메틸 오소실리케이트 (0.5몰)
실시예8	1-이미다졸	3-글리시독시 프로필트리메톡시실란	테트라메틸 오소실리케이트 (1몰)

<비교예 1>

폴리이미드 필름(듀폰사의 Kapton E)을 1차 플라즈마, 커플링제 및 2차 플라즈마를 이용한 표면개질 공정을 생략한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 동 스퍼터링 및 전해도금을 실시하여 20 $\mu$ m의 폴리이미드 동박 적층 필름을 제조하였다.

<비교예 2>

폴리이미드 필름(듀폰사의 Kapton E)을 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 1차 플라즈마 처리하되, 커플링제를 이용한 표면개질 공정 및 이후 2차 플라즈마 처리를 생략하고, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 동 스파터링 및 전해도금을 실시하여 20 $\mu$ m의 폴리이미드 동박 적층 필름을 제조하였다.

<비교예 3>

폴리이미드 필름(듀폰사의 Kapton E)을 상기 실시예 1와 동일한 방법으로 1차 플라즈마 처리하고, 실시예 1에서 사용된 실란계 커플링제를 이용하여 표면개질하되, 이후, 2차 플라즈마 처리를 생략하여, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 동 스파터링 및 전해도금을 실시하여 20 $\mu$ m의 폴리이미드 동박 적층 필름을 제조하였다.

<비교예 4>

폴리이미드 필름(듀폰사의 Kapton E)을 상기 실시예 1와 동일한 방법으로 1차 플라즈마 처리하고, 실시예 3에서 사용된 실란계 커플링제를 이용하여 표면개질하되, 이후, 2차 플라즈마 처리를 생략하여, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 동 스파터링 및 전해도금을 실시하여 20 $\mu$ m의 폴리이미드 동박 적층 필름을 제조하였다.

<비교예 5>

폴리이미드 필름(듀폰사의 Kapton E)을 상기 실시예 1와 동일한 방법으로 1차 플라즈마 처리하고, 실시예 7에서 사용된 실란계 커플링제를 이용하여 표면개질하되, 이후, 2차 플라즈마 처리를 생략하여, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 동 스파터링 및 전해도금을 실시하여 20 $\mu$ m의 폴리이미드 동박 적층 필름을 제조하였다.

<실험예 1>

상기 실시예 및 비교예에서 제조된 폴리이미드 동박 적층 필름의 특성을 하기와 같이 측정하였다.

1. 접착강도 측정

상기 실시예 1~9 및 비교예 1~5에서 전해도금 과정 이후 제조된 동박필름 표면에 내산 페인트 또는 내산 테이프를 이용하여 패터닝을 하고, 황산 및 황산동 용액으로 제조된 에칭용액을 이용하여 에칭하여 90 $\mu$ m 필 접착력의 물성을 평가하여, 접촉각 및 접착강도의 결과를 표 2 및 표 3에 나타내었다.

【표 2】

접촉각 측정결과

구분	접촉각
비교예 1	67.7°
비교예 2	31.2°
비교예 3	62.8°
실시예 2	17.5°
실시예 4	18.6°
실시예 6	18.3°
실시예 8	17.9°

【표 3】

접착강도 측정결과

	입차 플라즈마	커플링제	이차 플라즈마	접착력 (kg/cm)	에이징 테스트 (150℃, 7일 후) 접착력 (kg/cm)
실시예 1	처리	처리	처리	1.12	0.84
실시예 2	처리	처리	처리	0.94	0.77
실시예 3	처리	처리	처리	0.83	0.80
실시예 4	처리	처리	처리	0.92	0.90
실시예 5	처리	처리	처리	0.95	0.88
실시예 6	처리	처리	처리	1.29	0.99
실시예 7	처리	처리	처리	1.02	0.86
실시예 8	처리	처리	처리	1.15	0.95
실시예 9	처리	처리	처리	0.86	0.88
비교예 1	미처리	미처리	미처리	0.20	0.05
비교예 2	처리	미처리	미처리	0.48	0.12
비교예 3	처리	처리	미처리	0.50	0.28
비교예 4	처리	처리	미처리	0.52	0.32
비교예 5	처리	처리	미처리	0.55	0.36

상기 표 2 및 3의 결과로부터, 본 발명의 표면개질 공정을 거친 폴리이미드 동박 적층 필름의 경우, 폴리이미드 필름과 동박의 접착력이 0.8 kg/cm 이상의 접착강도를 보였다. 또한, 본 발명의 폴리이미드 연성 동박 적층필름을 150℃에서 1 주 이상의 열화조건에서 유지한 에이징 테스트 결과, 0.7kg/cm 이상 접착력을 유지함으로써, 장기간 고온에 노출되어도 충분한 접착력을 유지하였다.

## 2. 폴리이미드 표면의 원자 구성비 측정

상기 실시예 및 비교예에서 제조된 폴리이미드 동박 적층 필름 표면에 대하여, ESCA(Electron Spectroscopy of Chemical Analysis)를 이용하여 표면분석하여, 원자구성비를 분석하였다.

본 발명의 1차 플라즈마처리, 커플링제처리 및 2차 플라즈마처리를 실시하여 제조된 실시예 1의 폴리이미드 동박 적층 필름에 대하여, 표면처리되거나, 1차 플라즈마처리만 실시하여 제조된 비교예 1 및 2의 동박 적층 필름을 비교분석하였다.

**【표 4】**

**폴리이미드 표면의 원자 구성비 측정결과**

구분	폴리이미드 표면의 원자 구성			
	C1s 구성비	O1s 구성비	N1s 구성비	Si2p 구성비
비교예 1	72.714%	19.422%	7.864%	-
비교예 2	62.917%	28.429%	8.655%	-
실시예 1	54.490%	30.848%	7.795%	6.686%

상기 결과로부터, 본 발명의 표면개질 공정을 통한 실시예 1의 경우, 실란계 커플링제를 이용하여 실리콘 원자의 구성비가 발견되고, 산소함량이 증가하여 극성화된 폴리이미드 표면을 얻을 수 있다.

**발명의 효과**

상기에서 살펴본 바와 같이, 본 발명은

첫째, 폴리이미드 필름 표면을 1차 플라즈마 처리, 본 발명의 실란계 커플링제가 함유된 용액에 침지하는 표면처리, 및 2차 플라즈마 처리하여 필름의 표면을 개질함으로써, 종래의 이온빔에 의한 표면처리 공정을 대체하고, 특수한 시드층을 사용하지 않으므로, 비용절감과 함께 증금속에 의한 환경오염을 줄일 수 있고,

둘째, 2층 구조의 폴리이미드 동박 적층 필름을 제공하고, 특히 폴리이미드 필름의 단면 또는 양면에 표면 개질을 수행하여 단면 뿐만 아니라, 양면 폴리이미드 동박적층필름을 제공할 수 있다.

이상에서 본 발명은 기재된 실시예에 대해서만 상세히 기술되었지만, 본 발명의 기술사상 범위내에서 다양한 변형 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속함은 당연한 것이다.

**도면의 간단한 설명**

도 1은 본 발명의 실시예 1에서 사용되는 실란계 커플링제의 FT-IR 스펙트럼이고,

도 2a는 본 발명의 실시예 1의 폴리이미드 필름의 SEM 사진이고,

도 2b는 본 발명의 비교예 1의 폴리이미드 필름의 SEM 사진이고,

도 2c는 본 발명의 비교예 2의 폴리이미드 필름의 SEM 사진이고,

도 2d는 본 발명의 비교예 3의된 폴리이미드 필름의 SEM 사진이고,

도 3a는 본 발명의 실시예 1의 폴리이미드 필름의 AFM 사진이고,

도 3b는 본 발명의 비교예 1의 폴리이미드 필름의 AFM 사진이고,

도 3c는 본 발명의 비교예 2의 폴리이미드 필름의 AFM 사진이고,

도 3d는 본 발명의 비교예 3의 폴리이미드 필름의 AFM 사진이고,

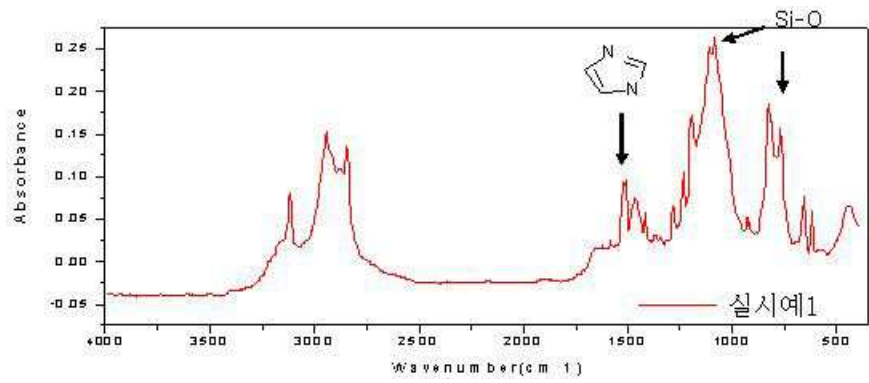
도 4는 본 발명의 폴리이미드 필름의 ESCA 분석이고,

도 5는 본 발명에 사용한 플라즈마 장치의 모식도이고,

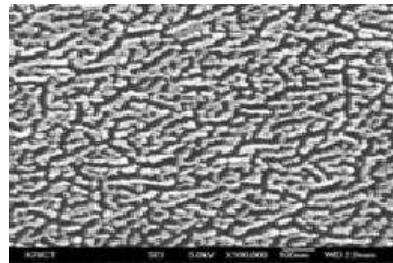
도 6은 본 발명에 사용한 펄스(pulse) DC 스파터 장비의 모식도이다.

도면

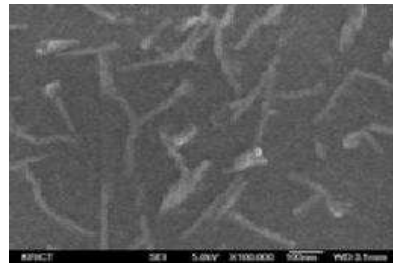
도면1



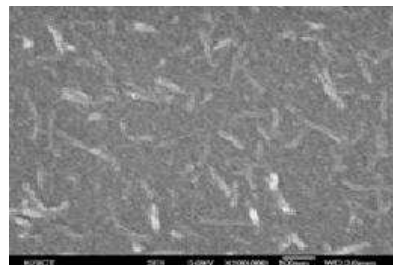
도면2a



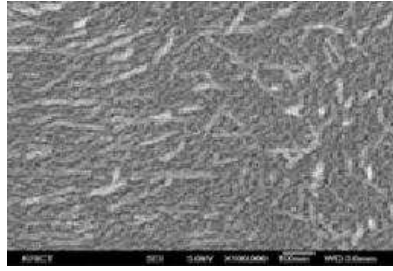
도면2b



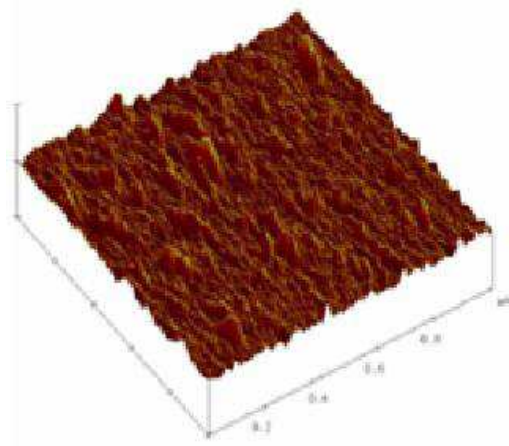
도면2c



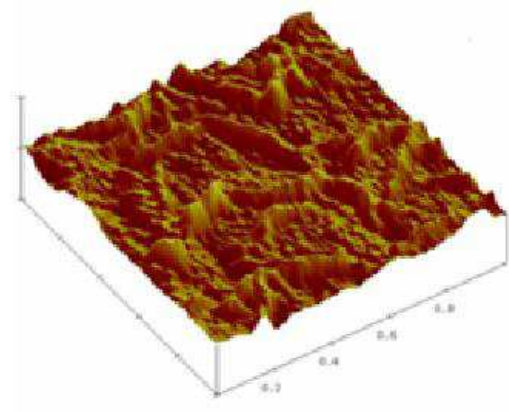
도면2d



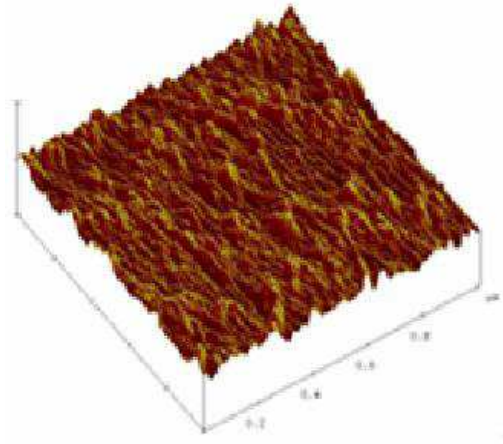
도면3a



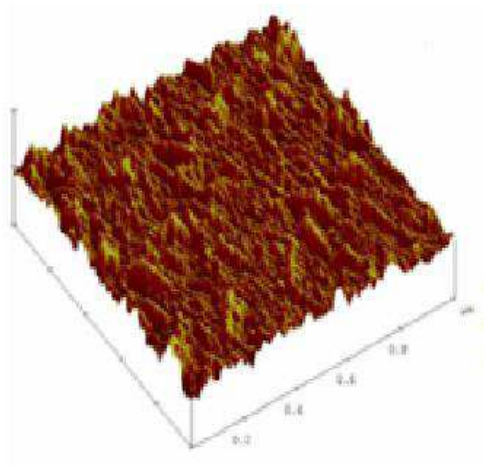
도면3b



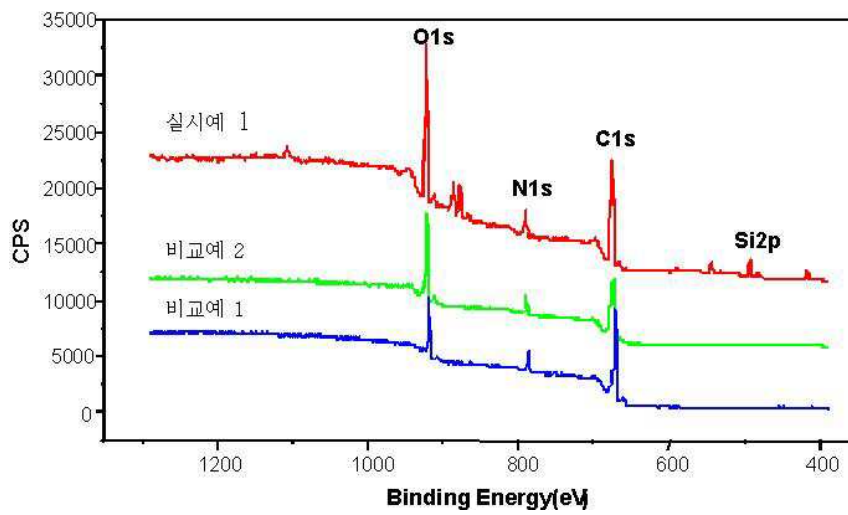
도면3c



도면3d

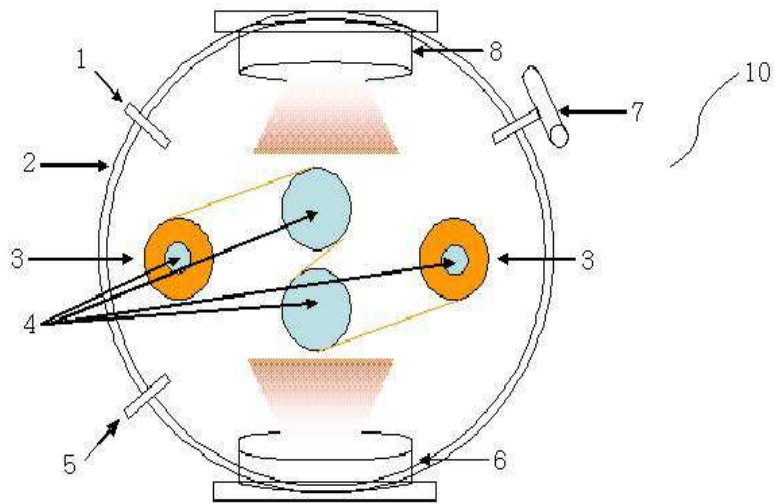


도면4





도면5



도면6

