



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2021년02월23일  
(11) 등록번호 10-2218936  
(24) 등록일자 2021년02월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C09J 179/08 (2006.01) C09J 11/06 (2006.01)  
C09J 163/00 (2006.01) C09J 7/20 (2018.01)  
H05K 1/03 (2006.01) H05K 3/28 (2006.01)

(52) CPC특허분류  
C09J 179/08 (2013.01)  
C09J 11/06 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2016-7019982  
(22) 출원일자(국제) 2015년01월05일  
심사청구일자 2019년11월05일  
(85) 번역문제출일자 2016년07월21일  
(65) 공개번호 10-2017-0012187  
(43) 공개일자 2017년02월02일  
(86) 국제출원번호 PCT/JP2015/050017  
(87) 국제공개번호 WO 2015/182161  
국제공개일자 2015년12월03일

(30) 우선권주장  
JP-P-2014-109776 2014년05월28일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌  
JP2004285112 A  
KR101312754 B1

(73) 특허권자  
도요보 가부시킴가이샤  
일본 오사카후 오사카시 기타쿠 도지마하마 2쵸메 2반 8고  
니혼 메꾸도론 가부시킴가이샤  
일본국 도요쿄오도 미나토구 시바다이몬 1-12-15

(72) 발명자  
야네 다케히사  
일본 5200292 시가켄 오츠시 가타타 2-1-1 도요보 가부시킴가이샤 나이  
고야나기 히데유키  
일본 5200292 시가켄 오츠시 가타타 2-1-1 도요보 가부시킴가이샤 나이  
(뒷면에 계속)

(74) 대리인  
김진희, 김태홍

전체 청구항 수 : 총 11 항

심사관 : 백정임

(54) 발명의 명칭 **폴리아미드이미드 수지를 이용한 접착제 조성물**

**(57) 요약**

플렉시블 프린트 배선판 등의 용도에 적합한 폴리아미드이미드 수지를 이용한 접착제 조성물을 제공한다.

폴리아미드이미드 수지 및 에폭시 수지가 배합되는 접착제 조성물로서, (A) 폴리아미드이미드 수지 85 질량부~60 질량부에 대하여, 에폭시 수지가 15 질량부~40 질량부가 배합되고, (B) 에폭시 수지로서 인 함유 에폭시 수지를 사용하지 않거나, 또는 사용했다고 하더라도, 인 함유 에폭시 수지의 배합량이 매우 적고, (C) 폴리아미드이미드 수지가, 특정의 산 성분에서 유래하는 구성 단위와, 방향환을 갖는 디이소시아네이트 성분 또는 방향환을 갖는 디아민 성분에서 유래하는 구성 단위를 포함하는 폴리아미드이미드 수지이고, 폴리아미드이미드 수지의 전체 산 성분에서 유래하는 구성 단위를 100 mol%로 한 경우의 각 산 성분에서 유래하는 구성 단위가 특정 비율인 것을 특징으로 한다.

(52) CPC특허분류

*C09J 163/00* (2013.01)

*C09J 7/20* (2018.01)

*C09J 7/28* (2018.01)

*H05K 1/03* (2019.01)

*H05K 1/0373* (2013.01)

*H05K 1/0393* (2013.01)

*H05K 3/28* (2013.01)

*C09J 2479/08* (2013.01)

*H05K 2201/012* (2013.01)

(72) 발명자

**하마노 마사미**

일본 5200292 시가켄 오츠시 가타타 2-1-1 도요보  
가부시킴가이샤 나이

**오바 히사에**

일본 1058585 도쿄도 미나토쿠 시바다이몬 1-12-15  
니혼 메꾸도론 가부시킴가이샤 나이

**오카노 고우지**

일본 1058585 도쿄도 미나토쿠 시바다이몬 1-12-15  
니혼 메꾸도론 가부시킴가이샤 나이

**에비하라 사토시**

일본 1058585 도쿄도 미나토쿠 시바다이몬 1-12-15  
니혼 메꾸도론 가부시킴가이샤 나이

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

폴리아미드이미드 수지 및 에폭시 수지가 배합되며, 또한 이하의 (A)~(C)의 특징을 갖는 접착제 조성물:

(A) 폴리아미드이미드 수지 85 질량부~60 질량부에 대하여, 에폭시 수지가 15 질량부~40 질량부가 배합되어 있는 것;

(B) 에폭시 수지로서 인 함유 에폭시 수지를 사용하지 않거나, 또는 사용했다고 하더라도, 인 함유 에폭시 수지의 배합량이 폴리아미드이미드 수지 100 질량부에 대하여 1 질량부 미만인 것;

(C) 폴리아미드이미드 수지가, 하기 (a)~(c)의 산 성분에서 유래하는 구성 단위와, 방향환을 갖는 디이소시아네이트 성분 또는 방향환을 갖는 디아민 성분에서 유래하는 구성 단위를 포함하는 폴리아미드이미드 수지이고, 폴리아미드이미드 수지의 전체 산 성분에서 유래하는 구성 단위를 100 mol%로 한 경우의 각 산 성분에서 유래하는 구성 단위의 비율이, (a) 1~6 mol%, (b) 10~80 mol%, (c) 10~89 mol%인 것:

(a) 카르복실기를 양말단에 갖고, 중량 평균 분자량이 500~5000이고, 아크릴로니트릴 부위의 비율이 10~50 질량% 범위인 아크릴로니트릴-부타디엔 고무;

(b) 탄소수가 4 내지 12인 지방족 디카르복실산;

(c) 방향환을 갖는 폴리카르복실산의 무수물.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 인계 난연제가 더 배합되고, 접착제 조성물의 불휘발 성분 중의 인 함유율이 1.0~5.0 질량% 인 것을 특징으로 하는 접착제 조성물.

#### 청구항 3

제2항에 있어서, 인계 난연제로서, 에폭시와 반응하는 작용기를 갖지 않는 인계 난연제와, 에폭시와 반응하는 작용기를 2개 이상 갖는 인계 난연제가 병용되어 있는 것을 특징으로 하는 접착제 조성물.

#### 청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 에폭시 수지의 전체 염소량이, 접착제 조성물의 불휘발 성분 중 500 ppm 이하인 것을 특징으로 하는 접착제 조성물.

#### 청구항 5

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 유리 전이 온도가 200℃ 이상인 수지가 더 배합된 것을 특징으로 하는 접착제 조성물.

#### 청구항 6

제1항에 기재된 접착제 조성물로 이루어지는 접착제층을 사용한 것을 특징으로 하는 커버레이 필름.

#### 청구항 7

제6항에 있어서, B 스테이지 상태에 있어서의 커버레이 필름 중의 잔류 용제량이 1.5 질량% 미만인 것을 특징으로 하는 커버레이 필름.

#### 청구항 8

제1항에 기재된 접착제 조성물로 이루어지는 접착제층을 사용한 것을 특징으로 하는 접착 필름.

#### 청구항 9

제8항에 있어서, B 스테이지 상태에 있어서의 접착 필름 중의 잔류 용제량이 1.5 질량% 미만인 것을 특징으로 하는 접착 필름.

**청구항 10**

제1항에 기재된 접착제 조성물로 이루어지는 접착제층을 사용한 것을 특징으로 하는 3층 구리 피복 적층판.

**청구항 11**

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 기재된 접착제 조성물, 제6항 또는 제7항에 기재된 커버레이 필름, 제8항 또는 제9항에 기재된 접착 필름, 또는 제10항에 기재된 3층 구리 피복 적층판을 사용한 것을 특징으로 하는 플렉시블 프린트 배선판.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은, 폴리아미드이미드 수지를 이용한 접착제 조성물에 관한 것으로, 더욱 상세하게는, 절연성·유연성·난연성·유동성이 우수하고, 커버레이 필름, 접착 필름, 3층 구리 피복 적층판 등에 적합한 접착제 조성물에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 폴리아미드이미드 수지는, 방향족계의 모노머로부터 중합되고, 높은 내열성, 내약품성, 및 내마모성 등의 특성을 나타내고, 또한 N-메틸-2-피롤리돈 등의 고비점 아미드계의 용제에 용해성을 나타낸다는 점이 있기 때문에, 성형 재료나 내열 절연 도료 등에 이용되고 있다. 그러나, 방향족계의 폴리아미드이미드 수지는, 일반적으로 탄성률이 높고 딱딱하고 취약하며, 또한 저비점 용제에 대한 용해성이 부족하기 때문에, 접착제 등의 유연성과 용제의 건조 용이성을 필요로 하는 용도에 사용하기는 어려웠다.

[0003] 플렉시블 프린트 배선판은, 유연성이나 스페이스 절약성이 요구되는 전자 기기 부품, 예컨대, 액정 디스플레이, 플라즈마 디스플레이 등의 표시 장치용 디바이스 기판이나, 휴대 전화, 디지털 카메라, 휴대형 게임기 등의 기판 중계 케이블, 조작 스위치부 기판 등에 널리 사용되고 있으며, 추가적인 용도의 확대가 전망되고 있다.

[0004] 플렉시블 프린트 배선판에 이용되는 접착제로서는, 커버레이 필름, 접착 필름, 3층 구리 피복 적층판 등의 플렉시블 프린트 배선판을 구성하는 부위 중에서 이용된다. 이들 용도에서 이용되는 접착제로서는, 접착성, 내열성에 더하여, 절연성·유연성·난연성·유동성이 요구된다.

[0005] 플렉시블 프린트 배선판에 이용되는 접착제로서, 종래는 에폭시계 수지나 아크릴계 수지가 사용되어 왔지만, 최근의 배선의 고밀도화나 무연 땀납 지향에 대응하기에는 내열성이 불충분하여, 이들을 대신할 내열성을 가진 접착제로서 폴리아미드계 수지가 검토되어 왔다. 종래의 폴리아미드계 수지의 탄성률이 높고 딱딱하고 취약하여 접착성 발현이 어려우며 또한 고비점의 용제에밖에 용해되지 않는다는 결점의 해결을 위해, 장쇄의 모노머나 올리고머를 폴리아미드계 수지에 공중합하는 검토가 이루어지고 있다. 예컨대, 특허문헌 1, 2에는, 유연성 부여의 수법으로서, 폴리실록산 변성 폴리아미드계 수지가 제안되어 있다.

[0006] 그러나, 폴리실록산 변성 폴리아미드계 수지는, 유연성 부여를 위해 매우 고가의 실록산 결합을 갖는 출발 원료를 이용할 필요가 있어, 경제성이 뒤떨어진다. 또한, 폴리실록산의 공중합량의 증가에 따라, 수지의 접착성이 저하될 우려가 있다. 용제에 관해서는, 가용의 것이더라도 고비점의 N-메틸-2-피롤리돈을 이용하고 있어, 건조가 곤란하다.

[0007] 또한, 특허문헌 3 및 4에 있어서는, 폴리아미드계 수지에 분자 양말단에 반응성 작용기를 갖는 아크릴로니트릴 부타디엔을 공중합하는 방법이 제안되어 있다. 이 방법에 의해서도 어느 정도의 유연성 부여와 접착성의 향상이 가능하지만, 이 방법으로 충분한 접착성을 발현시키기 위해서는, 아크릴로니트릴부타디엔의 공중합량을 많게 할 필요가 있고, 그 결과로서 절연 신뢰성이 저하될 우려가 있다.

[0008] 플렉시블 프린트 배선판의 용도에서는, 접착성, 내열성, 유연성, 절연성, 접착성 및 저비점 용제 용해성의 모두에 있어서 우수한 수지의 출현이 요망되고 있다. 그러나, 상기한 바와 같이, 종래의 기술로서는, 내열성, 유연성, 접착성, 절연성, 용제 용해성을 동시에 만족하는, 플렉시블 프린트 배선판 등의 용도에 이용할 수 있는 내

열성 접착제로서 적합한 수지는 얻어지지 않았다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

- [0009] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 일본 특허 공개 제2004-250577호 공보
- (특허문헌 0002) 특허문헌 2: 일본 특허 공개 제2005-179513호 공보
- (특허문헌 0003) 특허문헌 3: 일본 특허 공개 제2003-289594호 공보
- (특허문헌 0004) 특허문헌 4: 일본 특허 제3931387호

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0010] 본 발명은, 상기한 종래 기술의 문제점을 해소하기 위해 이루어진 것으로, 그 목적은, 플렉시블 프린트 배선판 등의 용도에 적합한 폴리아미드이미드 수지를 이용한 접착제 조성물을 제공하는 것에 있다.

**과제의 해결 수단**

- [0011] 본 발명자들은, 상기 목적을 달성하기 위해 예의 검토한 결과, 특정 조성의 폴리아미드이미드 수지와 에폭시 수지를 조합함으로써, 본 발명의 완성에 이르렀다.
- [0012] 즉 본 발명은, 이하의 (1)~(10)의 구성으로 이루어지는 것이다.
- [0013] (1) 폴리아미드이미드 수지 및 에폭시 수지가 배합되며, 또한 이하의 (A)~(C)의 특징을 갖는 접착제 조성물:
- [0014] (A) 폴리아미드이미드 수지 85 질량부~60 질량부에 대하여, 에폭시 수지가 15 질량부~40 질량부가 배합되어 있는 것;
- [0015] (B) 에폭시 수지로서 인 함유 에폭시 수지를 사용하지 않거나, 또는 사용했다고 하더라도, 인 함유 에폭시 수지의 배합량이 폴리아미드이미드 수지 100 질량부에 대하여 1 질량부 미만인 것;
- [0016] (C) 폴리아미드이미드 수지가, 하기 (a)~(c)의 산 성분에서 유래하는 구성 단위와, 방향환을 갖는 디이소시아네이트 성분 또는 방향환을 갖는 디아민 성분에서 유래하는 구성 단위를 포함하는 폴리아미드이미드 수지이고,
- [0017] 폴리아미드이미드 수지의 전체 산 성분에서 유래하는 구성 단위를 100 mol%로 한 경우의 각 산 성분에서 유래하는 구성 단위의 비율이, (a) 1~6 mol%, (b) 10~80 mol%, (c) 10~89 mol%인 것:
- [0018] (a) 카르복실기를 양말단에 갖고, 중량 평균 분자량이 500~5000이고, 아크릴로니트릴 부위의 비율이 10~50 질량% 범위인 아크릴로니트릴-부타디엔 고무;
- [0019] (b) 탄소수가 4 내지 12인 지방족 디카르복실산;
- [0020] (c) 방향환을 갖는 폴리카르복실산의 무수물.
- [0021] (2) 인계 난연제가 더 배합되고, 접착제 조성물의 불휘발 성분 중의 인 함유율이 1.0~5.0 질량%인 것을 특징으로 하는 (1)에 기재된 접착제 조성물.
- [0022] (3) 인계 난연제로서, 에폭시와 반응하는 작용기를 갖지 않는 인계 난연제와, 에폭시와 반응하는 작용기를 2개 이상 갖는 인계 난연제가 병용되어 있는 것을 특징으로 하는 (2)에 기재된 접착제 조성물.
- [0023] (4) 에폭시 수지의 전체 염소량이, 접착제 조성물의 불휘발 성분 중 500 ppm 이하인 것을 특징으로 하는 (1)~(3) 중 어느 하나에 기재된 접착제 조성물.
- [0024] (5) 유리 전이 온도가 200℃ 이상인 수지가 더 배합된 것을 특징으로 하는 (1)~(4) 중 어느 하나에 기재된 접착제 조성물.
- [0025] (6) (1)~(5) 중 어느 하나에 기재된 접착제 조성물로 이루어지는 접착제층을 사용한 것을 특징으로 하는 커버

레이 필름.

- [0026] (7) B 스테이지 상태에 있어서의 커버레이 필름 중의 잔류 용제량이 1.5 질량% 미만인 것을 특징으로 하는 (6)에 기재된 커버레이 필름.
- [0027] (8) (1)~(5) 중 어느 하나에 기재된 접착제 조성물로 이루어지는 접착제층을 사용한 것을 특징으로 하는 접착 필름.
- [0028] (9) B 스테이지 상태에 있어서의 접착 필름 중의 잔류 용제량이 1.5 질량% 미만인 것을 특징으로 하는 (8)에 기재된 접착 필름.
- [0029] (10) (1)~(5) 중 어느 하나에 기재된 접착제 조성물로 이루어지는 접착제층을 사용한 것을 특징으로 하는 3층 구리 피복 적층판.
- [0030] (11) (1)~(5) 중 어느 하나에 기재된 접착제 조성물, (6)~(7) 중 어느 하나에 기재된 커버레이 필름, (8)~(9) 중 어느 하나에 기재된 접착 필름, 또는 (10)에 기재된 3층 구리 피복 적층판을 사용한 것을 특징으로 하는 플렉시블 프린트 배선판.

**발명의 효과**

- [0031] 본 발명의 접착제 조성물에 이용되는 폴리아미드이미드 수지는, 아크릴로니트릴-부타디엔 고무와 지방족 디카르복실산을 특정 비율로 도입하고 있기 때문에, 폴리아미드이미드 수지가 종래 갖고 있는 내열성을 저해하지 않고, 유연성, 절연성을 발현하는 것이 가능하다. 또한, 특성의 에폭시 수지와 조합함으로써, 플렉시블 프린트 배선판에 사용되는 접착제를 이용한 구성 부품에 매우 적합한 접착제 조성물을 제공할 수 있다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0032] 본 발명의 접착제 조성물에 이용되는 폴리아미드이미드 수지는, 하기 (a)~(c)의 산 성분에서 유래하는 구성 단위와, 방향환을 갖는 디이소시아네이트 성분 또는 방향환을 갖는 디아민 성분에서 유래하는 구성 단위를 포함하는 폴리아미드이미드 수지이고,
- [0033] 폴리아미드이미드 수지의 전체 산 성분에서 유래하는 구성 단위를 100 mol%로 한 경우의 각 산 성분에서 유래하는 구성 단위의 비율이, (a) 1~6 mol%, (b) 10~80 mol%, (c) 10~89 mol%이다:
- [0034] (a) 카르복실기를 양말단에 갖고, 중량 평균 분자량이 500~5000이고, 아크릴로니트릴 부위의 비율이 10~50 질량% 범위인 아크릴로니트릴-부타디엔 고무;
- [0035] (b) 탄소수가 4 내지 12인 지방족 디카르복실산;
- [0036] (c) 방향환을 갖는 폴리카르복실산의 무수물.
- [0037] 본 발명에 있어서의 (a) 카르복실기를 양말단에 갖고, 중량 평균 분자량이 500~5000이고, 아크릴로니트릴 부위의 비율이 10~50 질량% 범위인 아크릴로니트릴-부타디엔 고무는, 폴리아미드이미드 수지에 유연성이나 접착성을 부여하기 위해 사용되는 것이고, 폴리아미드이미드의 전체 산 성분에 대하여 1~6 mol% 도입 즉 공중합한다. (a) 성분은, 카르복실기를 갖고 있음으로써, 후술하는 폴리아미드이미드 수지의 중합에 있어서 공중합하는 것이 가능해진다. 분자량에 관해서는, 지나치게 낮으면 유연성이나 접착성을 부여할 수 없고, 지나치게 높으면 공중합이 곤란해진다. 또한, 아크릴로니트릴 부위가 지나치게 적으면, 상용성이 저하되어 공중합이 곤란하고, 한편 지나치게 많으면 절연성이 저해된다. 따라서, (a) 성분 단독으로 아크릴로니트릴의 비율은 10~50 중량%인 것이 바람직하고, 또한 폴리아미드이미드 수지에의 공중합량은 1~6 mol%가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 1~3 mol%이고, 특히 바람직하게는 3 mol% 미만이다. 또한, 본 발명에 있어서는, 폴리아미드이미드 수지의 중합에 있어서, 전체 산 성분 및 전체 이소시아네이트 성분 각각을 100 mol%로 하여, 각 원료의 도입 비율을 설명한다.
- [0038] (a) 성분의 상기 조건을 만족하는 시판되는 카르복실기를 양말단에 갖는 아크릴로니트릴부타디엔 고무로서는, 예컨대 에메랄드 퍼포먼스 마테리얼즈사의 Hypro(상표명)의 CTBN 시리즈 등을 들 수 있다. 그러나, (a) 성분을 공중합하는 것만으로 유연성이나 접착성을 부여하려면 도입량을 많게 할 필요가 있고, 그 경우에는 절연성이 저해되기 때문에, 특성의 밸런스를 취하는 것이 곤란하여, 후술하는 (b) 성분이 필요해진다.
- [0039] 본 발명에 있어서의 (b) 탄소수가 4 내지 12인 지방족 디카르복실산은, 폴리아미드이미드 수지에 접착성이나 용



제 용해성을 부여하기 위해 사용되는 것이고, 폴리아미드이미드의 전체 산 성분에 대하여 10~80 mol% 공중합한다. (b) 성분의 공중합의 비율이 지나치게 적으면 충분한 효과를 얻을 수 없고, 또한 지나치게 많으면 폴리아미드이미드 수지 중의 방향족 성분의 비율이 저하됨으로써 내열성이 저하된다. 따라서, (b) 성분의 도입량은 10~80 mol%가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 30~55 mol%이다. 여기서, (b) 성분의 탄소수는, 카르복실산 부분의 탄소도 포함시킨 수이고, 따라서, 예컨대 세바스산의 경우에는 10인 것으로 한다. 또한, 이 탄소수가 12보다 큰 경우에는, 폴리아미드이미드 수지 중에 극성이 낮은 부분이 많아져, 수지의 용해성이나 접착성이 저하된다는 문제가 생긴다. 또한, (b) 성분만으로는 분자쇄가 짧기 때문에 유연성 부여가 곤란하다. 얻어지는 폴리아미드이미드 수지의 내열성, 유연성, 접착성, 저비점 용제에 대한 용해성의 모두를 만족하기 위해서는, (a), (b) 양성분이 특정 비율로 공중합되어 있는 것이 필요하다.

[0040] (b) 성분으로서는, 직쇄의 지방족 디카르복실산이나 분기 구조를 갖는 지방족 디카르복실산을 들 수 있다. 예컨대, 직쇄 구조의 것으로서는, 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 헵탄산, 옥탄산, 아젤라산, 세바스산, 운데칸산, 도데칸산 등을, 분기 구조를 갖는 것으로서는, 2-메틸숙신산 등 상기 디카르복실산에 탄화수소의 치환기를 갖는 것을 들 수 있고, 이들은 단독으로 사용해도 좋고, 복수를 조합하여 사용해도 상관없다.

[0041] 본 발명에 있어서의 (c) 방향환을 갖는 폴리카르복실산의 산무수물은, 종래부터 폴리아미드이미드 수지에 이용되고 있던 원료이고, 방향환을 갖는 점에서, 얻어지는 수지에 내열성을 부여하는 성분이다. (c) 성분은, 폴리아미드이미드의 전체 산 성분에 대하여 10~89 mol%, 바람직하게는 30~70 mol% 공중합한다. (c) 성분으로서는, 예컨대, 트리멜리트산 무수물, 피로멜리트산 이무수물, 에틸렌글리콜비스안히드로트리멜리테이트, 프로필렌글리콜비스안히드로트리멜리테이트, 1,4-부탄디올비스안히드로트리멜리테이트, 헥사메틸렌글리콜비스안히드로트리멜리테이트, 폴리에틸렌글리콜비스안히드로트리멜리테이트, 폴리프로필렌글리콜비스안히드로트리멜리테이트 등의 알킬렌글리콜비스안히드로트리멜리테이트, 트리멜리트산 무수물, 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복실산 이무수물, 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산 이무수물, 1,2,5,6-나프탈렌테트라카르복실산 이무수물, 1,4,5,8-나프탈렌테트라카르복실산 이무수물, 2,3,5,6-피리딘테트라카르복실산 이무수물, 3,4,9,10-페릴렌테트라카르복실산 이무수물, 3,3',4,4'-디페닐술폰테트라카르복실산 이무수물, 4,4'-옥시디프탈산 이무수물, 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2,2-비스(2,3- 또는 3,4-디카르복시페닐)프로판 이무수물, 2,2-비스(2,3- 또는 3,4-디카르복시페닐)프로판 이무수물, 2,2-비스[4-(2,3- 또는 3,4-디카르복시페녹시)페닐]프로판 이무수물, 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2,2-비스[4-(2,3- 또는 3,4-디카르복시페녹시)페닐]프로판 이무수물, 1,3-비스(3,4-디카르복시페닐)-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 이무수물 등을 들 수 있고, 이들은 단독으로 사용해도 좋고, 복수를 조합하여 사용해도 상관없다.

[0042] 본 발명의 산 성분으로서, 이미 설명한 (a)~(c) 성분 외에, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 정도로 그 밖의 산 성분으로서, 지방족 혹은 지환족의 산무수물이나, 방향족 혹은 지환족의 디카르복실산을 이용할 수 있다. 예컨대, 전항에서 예시한 성분 중 어느 것을 수소 첨가한 것, meso-부탄-1,2,3,4-테트라카르복실산 이무수물, 펜탄-1,2,4,5-테트라카르복실산 이무수물, 시클로부탄테트라카르복실산 이무수물, 시클로헥산테트라카르복실산 이무수물, 시클로헥사-1-엔-2,3,5,6-테트라카르복실산 이무수물, 3-에틸시클로헥사-1-엔-3-(1,2),5,6-테트라카르복실산 이무수물, 1-메틸-3-에틸시클로헥사-3-(1,2),5,6-테트라카르복실산 이무수물, 1-메틸-3-에틸시클로헥사-1-엔-3-(1,2),5,6-테트라카르복실산 이무수물, 1-에틸시클로헥사-1-(1,2),3,4-테트라카르복실산 이무수물, 1-프로필시클로헥사-1-(2,3),3,4-테트라카르복실산 이무수물, 1,3-디프로필시클로헥사-1-(2,3),3-(2,3)-테트라카르복실산 이무수물, 디시클로헥실-3,4,3',4'-테트라카르복실산 이무수물, 비시클로[2.2.1]헵탄-2,3,5,6-테트라카르복실산 이무수물, 1-프로필시클로헥사-1-(2,3),3,4-테트라카르복실산 이무수물, 1,3-디프로필시클로헥사-1-(2,3),3-(2,3)-테트라카르복실산 이무수물, 디시클로헥실-3,4,3',4'-테트라카르복실산 이무수물, 비시클로[2.2.1]헵탄-2,3,5,6-테트라카르복실산 이무수물, 비시클로[2.2.2]옥탄-2,3,5,6-테트라카르복실산 이무수물, 비시클로[2.2.2]옥트-7-엔-2,3,5,6-테트라카르복실산 이무수물, 시클로헥사디카르복실산, 테레프탈산, 이소프탈산, 오르토프탈산, 나프탈렌디카르복실산, 옥시디벤조산 등을 들 수 있고, 이들은 단독으로 사용해도 좋고, 복수를 조합하여 사용해도 상관없다. 이들 성분은, 얻어지는 폴리아미드이미드 수지의 내열성 및 그것을 이용한 접착제 조성물의 난연성의 관점에서, 전체 산 성분 중에서 20 mol% 이하인 것이 바람직하다.

[0043] 본 발명에서 이용하는 방향환을 갖는 디이소시아네이트로서는, 예컨대, 디페닐메탄-2,4'-디이소시아네이트, 디페닐메탄-4,4'-디이소시아네이트, 3,2'- 또는 3,3'- 또는 4,2'- 또는 4,3'- 또는 5,2'- 또는 5,3'- 또는 6,2'- 또는 6,3'-디메틸디페닐메탄-2,4'-디이소시아네이트, 3,2'- 또는 3,3'- 또는 4,2'- 또는 4,3'- 또는 5,2'- 또는 5,3'- 또는 6,2'- 또는 6,3'-디에틸디페닐메탄-2,4'-디이소시아네이트, 3,2'- 또는 3,3'- 또는 4,2'- 또는 4,3'- 또는 5,2'- 또는 5,3'- 또는 6,2'- 또는 6,3'-디메톡시디페닐메탄-2,4'-디이소시아네이트, 디페닐메탄-

4,4'-디이소시아네이트, 디페닐메탄-3,3'-디이소시아네이트, 디페닐메탄-3,4'-디이소시아네이트, 디페닐에테르-4,4'-디이소시아네이트, 벤조페논-4,4'-디이소시아네이트, 디페닐술폰-4,4'-디이소시아네이트, 톨릴렌-2,4-디이소시아네이트, 톨릴렌-2,6-디이소시아네이트, m-크실릴렌디이소시아네이트, p-크실릴렌디이소시아네이트, 나프탈렌-2,6-디이소시아네이트, 4,4'-[2,2비스(4-페녹시페닐)프로판]디이소시아네이트, 3,3' 또는 2,2'-디메틸비페닐-4,4'-디이소시아네이트, 3,3'- 또는 2,2'-디에틸비페닐-4,4'-디이소시아네이트, 3,3'-디메톡시비페닐-4,4'-디이소시아네이트, 3,3'-디에톡시비페닐-4,4'-디이소시아네이트 등을 들 수 있고, 방향환을 갖는 디아민 성분으로서, 이들 디이소시아네이트에 대응하는 디아민을 들 수 있고, 이들은 단독으로 사용해도 좋고, 복수를 조합하여 사용해도 상관없다.

[0044] 본 발명의 효과를 저해하지 않는 정도로, 디이소시아네이트 성분 또는 디아민 성분으로서 지방족 혹은 지환족 구조를 이용할 수 있다. 예컨대, 전항에서 예시한 성분 중 어느 것을 수소 첨가한 디이소시아네이트 혹은 디아민을 이용할 수 있다. 또한, 이소포론디이소시아네이트, 1,4-시클로헥산디이소시아네이트, 1,3-시클로헥산디이소시아네이트, 4,4'-디시클로헥실메탄디이소시아네이트, 에틸렌디이소시아네이트, 프로필렌디이소시아네이트, 헥사메틸렌디이소시아네이트 및 이들에 대응하는 디아민 등도 들 수 있고, 이들은 단독으로 사용해도 좋고, 복수를 조합하여 사용해도 상관없다. 이들 성분은, 얻어지는 폴리아미드이미드 수지의 내열성 및 그것을 이용한 접착제 조성물의 난연성의 관점에서, 이소시아네이트 성분 또는 아민 성분 중에서 20 mol% 이하인 것이 바람직하다.

[0045] 본 발명의 폴리아미드이미드 수지에는, 에폭시 수지와 반응점을 증가시켜 얻어지는 접착제 조성물의 내열성 향상을 목적으로 하여 작용기를 3개 이상 갖는 화합물을 공중합하는 것이 가능하다. 예컨대 트리메산 등의 다작용 카르복실산, 5-히드록시이소프탈산 등의 수산기를 갖는 디카르복실산, 5-아미노이소프탈산 등의 아미노기를 갖는 디카르복실산, 글리세린, 폴리글리세린 등의 수산기를 3개 이상 갖는 것, 트리스(2-아미노에틸)아민 등의 아미노기를 3개 이상 갖는 것을 들 수 있고, 이들 중에서 반응성, 용해성의 면에서 5-히드록시이소프탈산 등의 수산기를 갖는 디카르복실산, 트리스(2-아미노에틸)아민 등의 아미노기를 3개 이상 갖는 것이 바람직하고, 그 양은, 산 성분 또는 아민 성분에 대하여 20 mol% 이하가 바람직하다. 20 mol%를 초과하면 폴리아미드 제조시에 겔화되거나, 불용물을 생성하거나 할 우려가 있다.

[0046] 본 발명의 폴리아미드이미드 수지에는, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 정도로, 아크릴로니트릴-부타디엔 고무나 탄소수가 4~12인 지방족 디카르복실산 이외의 가요성이나 접착성 부여 성분으로서, 폴리에스테르, 폴리에테르, 폴리카보네이트, 다이머산, 폴리실록산 등을 이용할 수 있다. 그 경우, 폴리아미드이미드 수지에 대한 공중합량이 많으면, 내열성이나 용해성, 접착성이라는 본 발명의 효과가 저해될 우려가 있기 때문에, 이들 성분은, 전체 산 성분 혹은 이소시아네이트 성분에 대하여 10 mol% 이하인 것이 바람직하다.

[0047] 본 발명의 폴리아미드이미드 수지는, 산 성분과 이소시아네이트 성분으로부터 제조하는 방법(이소시아네이트법), 또는, 산 성분과 아민 성분을 반응시켜 아믹산을 형성시킨 후, 폐환시키는 방법(직접법), 또는, 산무수물 및 산클로라이드를 갖는 화합물과 디아민을 반응시키는 방법 등의 공지된 방법으로 제조될 수 있다. 공업적으로는 이소시아네이트법이 유리하다.

[0048] 이하, 폴리아미드이미드 수지의 제조법에 관해서는, 대표적으로 이소시아네이트법에 관해서 서술하지만, 각각 대응하는 아민이나 산·산클로라이드를 이용함으로써 상기한 산클로라이드법, 직접법으로도 동일하게 폴리아미드이미드 수지를 제조할 수 있다.

[0049] 본 발명의 폴리아미드이미드 수지의 중합 반응은, 종래 공지된 바와 같이 산 성분 및 이소시아네이트 성분을 용제 중에서 60℃~200℃로 가열하면서 교반함으로써 행할 수 있다. 이 때, 산 성분/이소시아네이트 성분의 mol 비율은, 90/100~100/90의 범위인 것이 바람직하다. 또, 일반적으로는, 폴리아미드이미드 수지 중의 산 성분 및 이소시아네이트 성분의 함유량은, 중합시의 각각의 성분의 비율과 동일하다. 또한, 반응을 촉진하기 위해, 불화나트륨, 불화칼륨, 나트륨메톡사이드 등의 알칼리 금속류, 트리에틸렌디아민, 트리에틸아민, 1,8-디아자비스클로[5,4,0]-7-운데센, 1,5-디아자비스클로[4,3,0]-5-노넨 등의 아민류나 디부틸주석디아우레이트 등의 촉매를 이용할 수 있다. 이들 촉매는, 지나치게 적으면 촉매 효과가 얻어지지 않고, 지나치게 많으면 부반응이 일어날 가능성이 있기 때문에, 산 성분 혹은 이소시아네이트 성분의 각각의 mol 수가 많은 쪽을 100 mol%로 하여, 0.01~5 mol%를 사용하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.1~3 mol%이다.

[0050] 본 발명의 폴리아미드이미드 수지의 중합에 이용할 수 있는 용제로서는, 예컨대 N-메틸-2-피롤리돈, γ-부티로락톤, 디메틸이미다졸리돈, 디메틸술폰, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 시클로헥산, 시클로펜타논 등을 들 수 있고, 이 중에서는, 비점의 낮음과 중합 효율의 높음으로부터, 디메틸아세트아미드가 바람직하다.



다. 또한, 중합 후에는 중합에 이용한 용제 혹은 다른 저비점 용제로 희석하여 불휘발분 농도나 용액 점도를 조정할 수 있다.

- [0051] 저비점 용제로서는, 톨루엔, 크실렌 등의 방향족계 용제, 헥산, 헵탄, 옥탄 등의 지방족계 용제, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 이소프로판올 등의 알콜계 용제, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥사논, 시클로펜타논 등의 케톤계 용제, 디에틸에테르, 테트라히드로푸란 등의 에테르계 용제, 아세트산에틸, 아세트산부틸, 아세트산이소부틸 등의 에스테르계 용제 등을 들 수 있다.
- [0052] 본 발명의 폴리아미드이미드 수지에는 열경화 성분으로서 에폭시 수지가 특정 비율로 혼합된다. 이에 따라, 플렉시블 프린트 배선판에 적합한 접착제 조성물로서 이용할 수 있다. 플렉시블 프린트 배선판에 있어서 접착제 조성물로 이루어지는 접착제가 사용되는 부위로서는, 커버레이 필름, 접착 필름, 3층 구리 피복 적층판을 들 수 있다.
- [0053] 커버레이 필름은, 절연성 플라스틱 필름/접착제층 혹은 절연성 플라스틱 필름/접착제층/보호 필름으로 이루어진다. 절연성 플라스틱 필름이란, 폴리이미드, 폴리아미드이미드, 폴리에스테르, 폴리페닐렌술폰, 폴리에테르에테르케톤, 아라미드, 폴리카보네이트, 폴리아릴레이트 등의 플라스틱으로 이루어지는 두께 1~200  $\mu\text{m}$ 의 필름이고, 이들로부터 선택되는 복수의 필름을 적층해도 좋다. 보호 필름은, 접착제의 특성을 저해하지 않고 박리 가능하면 특별히 제한은 없지만, 예컨대, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리올레핀, 폴리에스테르, 폴리메틸렌, 폴리염화비닐, 폴리불화비닐리덴, 폴리페닐렌술폰 등의 플라스틱 필름, 및 이들을 실리콘 혹은 불화물 혹은 그 밖의 이형제를 코팅 처리한 필름, 이들을 라미네이트한 종이, 박리성이 있는 수지를 함침 혹은 코팅한 종이 등을 들 수 있다.
- [0054] 접착 필름은, 접착제 조성물로 이루어지는 접착제층의 적어도 한 면에 보호 필름을 형성한 구조이고, 보호 필름/접착제층 혹은 보호 필름/접착제/보호 필름의 구성이다. 접착제층 중에 절연성 플라스틱 필름층을 형성하는 경우도 있다. 접착 필름은 다층 프린트 기판에 사용될 수 있다.
- [0055] 3층 구리 피복 적층판은, 접착제 조성물로 이루어지는 접착제에 의해 절연성 플라스틱 필름의 적어도 한 면에 동박을 접합한 구성이다. 동박은, 특별히 제한되지 않지만, 플렉시블 프린트 배선판에 종래 이용되고 있는 압연 동박, 전해 동박을 사용할 수 있다.
- [0056] 상기 어떠한 용도에 있어서도, 접착제 조성물의 용액을 기체가 되는 필름 혹은 동박의 위에 도포, 용제 건조를 행하고, 피착체와 열압착, 열경화 처리를 행하여 사용한다. 또한, 열압착시의 접착제의 유동성을 조정할 목적으로, 용제 건조 후에 가열 처리를 행하여 폴리아미드이미드 수지와 에폭시 수지를 일부 반응시키는 경우도 있다. 또한, 열압착 전의 상태를 B 스테이지라고 한다.
- [0057] 상기 어떠한 용도에 있어서도, 열경화 후에 내열성, 접착성, 유연성, 절연성이 요구되고, 난연성을 갖고 있는 것이 바람직하다. 또한, 커버레이 필름 및 접착 필름에 있어서는, B 스테이지 상태에서 권취하고, 보존, 절단, 펀칭 등의 가공을 행하는 것이 일반적이어서, B 스테이지 상태에서의 유연성도 필요하다. 한편, 3층 구리 피복 적층판에 있어서는, B 스테이지 상태 형성 후에 즉시 열압착 및 열경화를 행하는 것이 일반적이어서, 커버레이 필름 및 접착 필름만큼은 B 스테이지 상태에서의 유연성이 요구되지 않는다.
- [0058] 본 발명의 접착제 조성물에 있어서, 폴리아미드이미드 수지 85 질량부~60 질량부에 대하여, 에폭시 수지가 15 질량부~40 질량부인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 폴리아미드이미드 수지 80 질량부~65 질량부에 대하여, 에폭시 수지가 20 질량부~35 질량부이다. 에폭시 수지의 혼합 비율이 지나치게 적으면, 폴리아미드이미드 수지와 반응하여 충분한 가교 구조를 형성할 수 없고, 접착제 경화 후의 내열성이나 절연성을 만족할 수 없고, 또한, 에폭시 수지가 지나치게 많으면, 내열성이 우수한 폴리아미드이미드 수지의 비율이 저하되고, 에폭시 수지가 미반응으로 남기 때문에, 접착제 경화 후의 내열성이 저하된다.
- [0059] 본 발명의 접착제 조성물에 이용되는 에폭시 수지로서는, 실리콘, 우레탄, 폴리이미드, 폴리아미드 등으로 변성되어 있어도 좋고, 또한 분자 골격 내에 황 원자, 질소 원자 등을 포함하고 있어도 좋다. 예컨대, 비스페놀 A형 에폭시 수지, 비스페놀 F형 에폭시 수지, 비스페놀 S형, 또는 이들에 수소 첨가한 것, 페놀 노볼락형 에폭시 수지, 크레졸 노볼락형 에폭시 수지 등의 글리시딜에테르계 에폭시 수지, 헥사히드로프탈산글리시딜에스테르, 다이머산글리시딜에스테르 등의 글리시딜에스테르계 에폭시 수지, 에폭시화 폴리부타디엔, 에폭시화 대두유 등의 선형 지방족 에폭시 수지 등을 들 수 있다. 이들의 시판품으로서, 예컨대, 미즈비시 화학(주) 제조의 상품명 jER 828, 1001 등의 비스페놀 A형 에폭시 수지, 신닛테츠 스미킨 화학(주) 제조의 상품명 ST-2004, 2007 등의 수소 첨가 비스페놀 A형 에폭시 수지, DIC(주) 제조의 EXA-9726, 신닛테츠 스미킨 화학(주) 제조의 상품명 YDF-

170, 2004 등의 비스페놀 F형 에폭시 수지, 미즈비시 화학(주) 제조의 상품명 jER 152, 154, 다우케미컬사 제조의 상품명 DEN-438, DIC(주) 제조의 상품명 HP7200, HP7200H 등의 페놀 노블락형 에폭시 수지, 신닛테츠 스미킨 화학(주) 제조의 상품명 YDCN-700 시리즈, 닛폰 카야쿠(주) 제조의 상품명 EOCN-125S, 103S, 104S 등의 크레졸 노블락형 에폭시 수지, 신닛테츠 스미킨 화학(주) 제조의 상품명 YD-171 등의 가요성 에폭시 수지, 미즈비시 화학(주) 제조의 상품명 Epon1031S, 치바·스페셜티·케미컬즈(주) 제조의 상품명 아랄다이트 0163, 나가세 캄테크(주) 제조의 상품명 테나콜 EX-611, EX-614, EX-622, EX-512, EX-521, EX-421, EX-411, EX-321 등의 다작용 에폭시 수지, 미즈비시 화학(주) 제조의 상품명 에피코트 604, 도토 화성(주) 제조의 상품명 YH-434, 치바·스페셜티·케미컬즈(주) 제조의 상품명 아랄다이트 PT810 등의 복소환 함유 에폭시 수지, 다이셀 화학 공업(주) 제조의 상품명 셀록사이드 2021, EHPE3150, UCC사 제조의 ERL4234 등의 지환식 에폭시 수지, DIC(주) 제조의 상품명 에피클론 EXA-1514 등의 비스페놀 S형 에폭시 수지, 닛산 화학 공업(주) 제조의 TEPIC 등의 트리글리시딜 이소시아누레이트, 미즈비시 화학(주) 제조의 상품명 YX-4000 등의 비크실레놀형 에폭시 수지, 미즈비시 화학(주) 제조의 상품명 YL-6056 등의 비스페놀형 에폭시 수지 등을 들 수 있고, 이들은 단독으로 사용해도 좋고, 복수를 조합하여 사용해도 상관없다.

[0060] 본 발명의 접착제 조성물에 이용되는 에폭시 수지로서는, 인 함유 에폭시 수지를 사용하지 않거나, 또는 사용했다고 하더라도, 인 함유 에폭시 수지의 배합량이 폴리아미드이미드 수지 100 질량부에 대하여 1 질량부 미만이다. 인 함유 에폭시 수지의 배합량이 상기 비율을 초과하면, B 스테이지 상태에서의 접착제 조성물 도포막의 유연성이 저해되기 때문에 바람직하지 않다. 인 함유 에폭시 수지는, 반응성 인 화합물을 이용하여 인 원자를 화학 결합으로 도입한 에폭시 수지이고, 1 분자 중에 에폭시기를 1개 이상 갖는 것을 말한다.

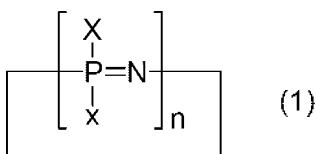
[0061] B 스테이지 상태에서의 접착제 조성물 도막의 유연성이 별로 요구되지 않지만, 높은 난연성이 요구되는 3층 구리 피복 적층판 등의 용도에 있어서는, 인계 난연제가 배합될 수 있다.

[0062] 본 발명의 접착제 조성물의 불휘발 성분 중의 바람직한 인 함유율은 1.0~5.0 질량%이고, 보다 바람직하게는 1.0~3.0 질량%이다. 인 함유율이 적으면 양호한 난연성이 얻어지지 않고, 반대로 많으면 내열성, 접착성, 전기 절연성이 저하되는 경향이 있다.

[0063] 본 발명에서 이용되는 인계 난연제로서는, 구조 중에 인 원자를 포함하는 것이면 특별히 한정되지 않지만, 내가수 분해성, 내열성, 블리드 아웃이라는 점에서, 포스파젠, 포스핀산 유도체가 바람직하다. 이들은 단독으로 또는 2종류 이상 조합하여 이용해도 상관없다.

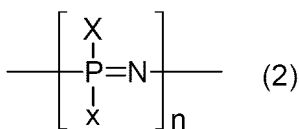
[0064] 포스파젠 화합물은 하기 화학식(1) 또는 (2)로 표시된다(식 중 X는 동일 또는 상이하고, 수소, 수산기, 아미노기, 알킬기, 아릴기, 유기기를 나타내고, 유기기로서는, 예컨대, 알콜기, 페녹시기, 알릴기, 시아노페녹시기, 히드록시페녹시기 등을 들 수 있고, n은 3~25의 정수이다).

[0065] [화학식 1]



[0066]

[0067] [화학식 2]



[0068]

[0069] 이들 포스파젠의 시판품으로서, 예컨대, 환형 페녹시포스파젠(오즈카 화학(주) 제조, 상품명: SPB-100, SPE-100), 환형 시아노페녹시포스파젠((주)후시미 제약소 제조, 상품명: FP-300), 환형 히드록시페녹시포스파젠(오즈카 화학(주) 제조, 상품명: SPH-100) 등을 들 수 있다. 이들은, n=3의 것이 주성분이고, 에폭시기와 반응하는 작용기를 3개 갖는 것이다. 또한, 에폭시 수지와 반응성 작용기를 갖지 않는 포스파젠은, 경시적으로 블리드 아웃을 발생시키고, 가혹한 사용 조건하에서 가수 분해 등의 영향을 받아 유리 인을 용출시키고, 전기 절연성이 저하되는 경우가 있다. 따라서, 바람직하게는 에폭시 수지와 반응하는 작용기를 갖는 반응형 포스파젠을 선택한

다. 구체적으로는 페놀성 수산기를 갖는 환형 히드록시페녹시포스파젠 등을 들 수 있다.

- [0070] 포스핀산 유도체로서는, 페난트렌형의 포스핀산 유도체가 바람직하고, 예컨대, 9,10-디히드로-9-옥사-10포스파페난트렌-10-옥사이드(산코(주) 제조, 상품명: HCA), 10-벤질-10-히드로-9-옥사-10-포스파페난트렌-10-옥사이드(산코(주) 제조, 상품명: BCA) 10-(2,5-디히드록시페닐)-10-H-9-옥사-10-포스파페난트렌-10-옥사이드(산코(주) 제조, 상품명 HCA-HQ) 등을 들 수 있다. 전술한 포스핀산 유도체 중, HCA는 에폭시 수지와와의 반응성을 갖지만, 블리드 아웃을 발생시키고, 내고온고습성이 뒤떨어지는 경우가 있기 때문에, 성능을 고려하여 적절히 그 배합량을 선택한다. 상기한 인 화합물 외에, 난연성, 땀납 내열성, 블리드 아웃을 저해하지 않는 범위에서 필요에 따라 다른 인 화합물을 단독 또는 2종 이상 조합하여 이용해도 상관없다.
- [0071] 인계 난연제로서는, (i) 에폭시와 반응하는 작용기를 갖지 않는 인계 난연제와, (ii) 에폭시와 반응하는 작용기를 2개 이상, 특히 3개 갖는 인계 난연제를 병용하는 것이 바람직하다. (i)과 (ii)의 인계 난연제의 비율은, 질량비로 바람직하게는 1:9~9:1, 보다 바람직하게는 2:8~8:2이다. (i)의 인계 난연제가 많으면 내습열성이 뒤떨어지고, (ii)의 인계 난연제가 많으면 접착성이 뒤떨어질 가능성이 있다.
- [0072] (i) 에폭시와 반응하는 작용기를 갖지 않는 인계 난연제는, 열경화시에 가교 구조에 도입되지 않기 때문에 열경화 후의 접착제 조성물에 유연성을 부여하는 역할을 갖는다. 예컨대, 전술한 환형 페녹시포스파젠(오즈카 화학(주) 제조, 상품명: SPB-100, SPE-100), 환형 시아노페녹시포스파젠((주)후시미 제약소 제조, 상품명: FP-300), 10-벤질-10-히드로-9-옥사-10-포스파페난트렌-10-옥사이드(산코(주) 제조, 상품명: BCA)나, 인산에스테르계(다이하치 화학 제조, 상품명: PX-200) 등이 이것에 해당한다. (ii) 에폭시와 반응하는 작용기를 2개 이상 갖는 인계 난연제는, 열경화시에 가교 구조에 도입됨으로써 블리드 아웃이 억제됨과 동시에 내열성을 저하시키지 않는 역할을 갖는다. 예컨대, 전술한 환형 히드록시페녹시포스파젠(오즈카 화학(주) 제조, 상품명: SPH-100), 10-(2,5-디히드록시페닐)-10-H-9-옥사-10-포스파페난트렌-10-옥사이드(산코(주) 제조, 상품명 HCA-HQ) 등이 이것에 해당한다. 여기서, 에폭시와 반응하는 작용기가 1개인 것에 관해서는, 가교 구조의 말단이 되고, 네트워크를 절단해 버리기 때문에 (ii)의 내열성을 저하시키지 않는 효과를 충분히 얻지 못할 가능성이 있다.
- [0073] 에폭시 수지는, 일반적으로 그 제조 과정에서 불순물로서 염소를 포함한다. 그러나, 환경 부하 저감의 관점에서 할로겐량을 저하할 것이 요구되고 있고, 또한, 염소, 특히 가수 분해성 염소가 많으면 절연성이 저하되는 것이 알려져 있다. 따라서, 접착제 조성물의 불휘발 성분 중의 전체 염소량은 500 ppm 이하인 것이 바람직하다.
- [0074] 본 발명의 커버레이 필름은, B 스테이지 상태에 있어서의 커버레이 필름 중의 잔류 용제량이 1.5 질량% 미만인 것이 바람직하다. 또한, 본 발명의 접착 필름은, B 스테이지 상태에 있어서의 접착 필름 중의 잔류 용제량이 1.5 질량% 미만인 것이 바람직하다. 잔류 용제는, B 스테이지화 공정에서 제거하지 못한 접착제 조성물에서 이용되고 있었던 용제이고, 복수 조합하여 이용하는 경우에는, 보다 고비점의 용제가 잔류한다. 예컨대, 본 발명의 실시예에 있어서의 주된 성분은 디메틸아세트아미드이다. 잔류 용제량이 많으면 절연성이 저하되기 때문에, 잔류 용제량으로서는, 전술한 바와 같이 B 스테이지 상태에서 1.5 질량% 미만인 것이 바람직하다.
- [0075] 본 발명의 접착제 조성물에는, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에서, 보다 높은 레벨에서의 고온 고습하에서의 절연 신뢰성을 높이기 위해, 고내열성 수지를 첨가할 수 있다. 고내열성 수지로서는, 유리 전이 온도가 200℃ 이상의 수지인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 250℃ 이상의 수지이다. 구체적으로는, 특별히 한정되지 않지만, 폴리이미드 수지, 폴리아미드이미드 수지, 폴리에테리미드 수지, 폴리에테르에테르케톤 수지 등을 들 수 있다. 또한, 고내열성 수지는, 용체에 용해되는 것이 바람직하다. 이들 조건을 만족하는 것으로서는, 전체 산 성분에서 유래하는 구성 단위를 100 mol%로 한 경우에 방향환을 갖는 폴리카르복실산의 무수물이 90 mol% 이상인 수지가 바람직하고, 그 중에서도 폴리아미드이미드 수지가 가장 바람직하다. 구체적인 원료에 관해서는 전술한 바와 같다. 이들 고내열성 수지의 배합량으로서는, 상기 (a)~(c)를 만족하는 폴리아미드이미드 수지 100 질량부에 대하여, 10~80 질량부가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 20~60 질량부이다. 배합량이 지나치게 적은 경우에는 경화가 얻어지기 어렵고, 또한 지나치게 많은 경우에는 B 스테이지 도막이 딱딱해지고 라미네이트하기 어려워져, 접착 강도가 발현되기 어려워지는 경우가 있다.
- [0076] 본 발명의 접착제 조성물에는, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에서, 라미네이트시의 접착제 조성물의 유동성 억제를 목적으로 전술한 에폭시 수지에 더하여 글리시딜아민을 첨가할 수 있다. 첨가하는 글리시딜아민의 양은, 접착제 조성물 중의 폴리아미드이미드와 에폭시 수지의 합계 중량에 대하여, 0.01 질량%~5 질량%가 바람직하고, 0.05 질량%~2 질량%가 더욱 바람직하다. 글리시딜아민의 첨가량이 지나치게 많으면 라미네이트시의 접착제 조성물의 유동성이 지나치게 적어져 회로의 매립성이 저하될 가능성이 있고, 첨가량이 지나치게 적으면 충분한 유동성 억제의 효과를 얻지 못할 가능성이 있다. 글리시딜아민으로서는, 미츠비시 가스 화학(주) 제

조의 상품명 TETRAD-X, TETRAD-C, 닛폰 카야쿠(주) 제조의 상품명 GAN, 스미토모 화학(주) 제조의 상품명 ELM-120 등을 들 수 있고, 이들은 단독으로 사용해도 좋고, 복수를 조합하여 사용해도 상관없다.

[0077] 본 발명의 접착제 조성물에는, 특성을 저해하지 않는 범위에서 에폭시 수지의 경화제나 경화 촉진제를 첨가할 수 있다. 경화제로서는, 에폭시 수지와 반응하는 화합물이면 특별히 제한은 없지만, 예컨대, 아민계 경화제, 페놀성 수산기를 갖는 화합물, 카르복실산을 갖는 화합물, 산무수물을 갖는 화합물 등을 들 수 있다. 경화 촉매로서는, 에폭시 수지와 폴리아미드이미드 수지 및 상기 경화제와의 반응을 촉진하는 것이면 특별히 제한되지 않지만, 예컨대, 시코쿠 카세이 공업(주) 제조, 2MZ, 2E4MZ, C<sub>11</sub>Z, C<sub>17</sub>Z, 2PZ, 1B2MZ, 2MZ-CN, 2E4MZ-CN, C<sub>11</sub>Z-CN, 2PZ-CN, 2PHZ-CN, 2MZ-CNS, 2E4MZ-CNS, 2PZ-CNS, 2MZ-AZINE, 2E4MZ-AZINE, C<sub>11</sub>Z-AZINE, 2MA-OK, 2P4MHZ, 2PHZ, 2P4BHZ 등의 이미다졸 유도체, 아세트구아나민, 벤조구아나민 등의 구아나민류, 디아미노디페닐메탄, m-페닐렌디아민, m-크실렌디아민, 디아미노디페닐술폰, 디시안디아미드, 우레아, 우레아 유도체, 멜라민, 다염기 히드라지드 등의 폴리아민류, 이들의 유기산염 및/또는 에폭시 어덕트, 삼불화붕소의 아민 착체, 에틸디아미노-S-트리아진, 2,4-디아미노-S-트리아진, 2,4-디아미노-6-크실렌-S-트리아진 등의 트리아진 유도체류, 트리메틸아민, 트리에탄올아민, N,N-디메틸옥틸아민, N-벤질디메틸아민, 피리딘, N-메틸모르폴린, 헥사(N-메틸)멜라민, 2,4,6-트리스(디메틸아미노페놀), 테트라메틸구아니딘, DBU(1,8-디아자비시클로[5,4,0]-7-운데센), DBN(1,5-디아자비시클로[4,3,0]-5-노넨) 등의 3급 아민류, 이들의 유기산염 및/또는 테트라페닐보로에이트, 폴리비닐페놀, 폴리비닐페놀브롬화물, 트리부틸포스핀, 트리페닐포스핀, 트리스-2-시아노에틸포스핀 등의 유기 포스핀류, 트리-n-부틸(2,5-디히드록시페닐)포스포늄브로마이드, 헥사테실트리부틸포스포늄클로라이드, 테트라페닐포스포늄테트라페닐보로에이트 등의 4급 포스포늄염류, 벤질트리메틸암모늄클로라이드, 페닐트리부틸암모늄클로라이드 등의 4급 암모늄염류, 상기 폴리카르복실산 무수물, 디페닐요오드늄테트라플루오로보로에이트, 트리페닐술포늄헥사플루오로안티모네이트, 2,4,6-트리페닐티오피릴륨헥사플루오로포스페이트, 이트가큐어 261(치바·스페셜티·케미컬즈(주) 제조), 옵터머 SP-170(ADEKA(주) 제조) 등의 광양이온 중합 촉매, 스티렌-무수 말레산 수지, 페닐이소시아네이트와 디메틸아민의 등몰 반응물이나, 톨릴렌디이소시아네이트, 이소포론디이소시아네이트 등의 유기 폴리이소시아네이트와 디메틸아민의 등몰 반응물 등을 들 수 있다. 이들 경화제 및 경화 촉진제는, 단독으로 이용할 수도 있고, 또는 2종류 이상 조합하여 이용해도 상관없다.

[0078] 본 발명의 접착제 조성물에는, 접착성 향상을 목적으로 실란 커플링제를 첨가할 수 있고, 종래 공지된 실란 커플링제이면 특별히 한정되지 않는다. 그 구체예로서는, 아미노실란, 머캅토실란, 비닐실란, 에폭시실란, 메타크릴실란, 이소시아네이트실란, 케티민실란 혹은 이들의 혼합물 혹은 반응물, 또는, 이들과 폴리이소시아네이트의 반응에 의해 얻어지는 화합물 등을 들 수 있다. 이러한 실란 커플링제로서는, 예컨대, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리에톡시실란, 3-아미노프로필메틸디메톡시실란, 3-아미노프로필에틸디에톡시실란, 비스트리에톡시실릴프로필아민, 비스트리에톡시실릴프로필아민, 비스메톡시디메톡시실릴프로필아민, 비스메톡시디에톡시실릴프로필아민, N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필트리메톡시실란, N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필메틸디메톡시실란, N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필트리에톡시실란, N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필에틸디에톡시실란 등의 아미노실란,  $\gamma$ -머캅토프로필트리메톡시실란,  $\gamma$ -머캅토프로필트리에톡시실란,  $\gamma$ -머캅토프로필메틸디메톡시실란,  $\gamma$ -머캅토프로필에틸디에톡시실란 등의 머캅토실란, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 트리스-(2-메톡시에톡시)비닐실란 등의 비닐실란,  $\gamma$ -글리시독시프로필트리메톡시실란,  $\gamma$ -글리시독시프로필디메틸에톡시실란,  $\gamma$ -글리시독시프로필메틸디에톡시실란,  $\beta$ -(3,4-에폭시시클로헥실)에틸메틸디메톡시실란,  $\gamma$ -글리시독시프로필트리메톡시실란,  $\beta$ -(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란 등의 에폭시실란, 3-메타크릴옥시프로필메틸디메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필메틸디에톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리에톡시실란 등의 메타크릴실란, 이소시아네이트프로필트리에톡시실란, 케티민화프로필트리메톡시실란, 케티민화프로필트리에톡시실란 등의 케티민실란을 들 수 있고, 이들을 1종 단독, 또는 2종류 이상 병용하여 이용해도 상관없다. 이들 실란 커플링제 중 에폭시실란은, 반응성의 에폭시기를 갖기 때문에, 폴리아미드이미드 수지와 반응할 수 있기 때문에, 내열성, 내습열성 향상의 면에서 바람직하다. 실란 커플링제의 배합량은, 수지 조성물의 불휘발분 전체를 100 질량%로 한 경우, 바람직하게는 0~3 질량%이고, 보다 바람직하게는 0~2 질량%이다. 배합량이 상기 범위를 초과하면 내열성이 저하되는 경향이 있다.

[0079] 본 발명의 접착제 조성물에는, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에서, 땀납 내열성을 향상시킬 목적으로 유기·무기 필러를 첨가할 수 있다. 유기 필러로서는, 내열성 수지인 폴리아미드, 폴리아미드이미드 등의 분말을 들 수 있다. 또한, 무기 필러로서는, 예컨대, 실리카(SiO<sub>2</sub>), 알루미늄(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 티타니아(TiO<sub>2</sub>), 산화탄탈(Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>),



지르코니아( $ZrO_2$ ), 질화규소( $Si_3N_4$ ), 티탄산바륨( $BaO \cdot TiO_2$ ), 탄산바륨( $BaCO_3$ ), 티탄산납( $PbO \cdot TiO_2$ ), 티탄산지르콘산납(PZT), 티탄산지르콘산란탄납(PLZT), 산화갈륨( $Ga_2O_3$ ), 스피넬( $MgO \cdot Al_2O_3$ ), 멀라이트( $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ), 코디에라이트( $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ ), 탈크( $3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$ ), 티탄산알루미늄( $TiO_2-Al_2O_3$ ), 이트리아 함유 지르코니아( $Y_2O_3-ZrO_2$ ), 규산바륨( $BaO \cdot 8SiO_2$ ), 질화붕소(BN), 탄산칼슘( $CaCO_3$ ), 황산칼슘( $CaSO_4$ ), 산화아연( $ZnO$ ), 티탄산마그네슘( $MgO \cdot TiO_2$ ), 황산바륨( $BaSO_4$ ), 유기 벤트나이트, 클레이, 마이카, 수산화알루미늄, 수산화마그네슘 등을 들 수 있고, 이 중에서는 분산 용이성이나 내열성 향상 효과로부터 실리카가 바람직하다. 이들은 단독이어도 좋고 2종 이상을 조합하여 이용해도 상관없다. 또한, 이들 유기·무기 필러의 첨가량은, 접착제 조성물의 불휘발 성분에 대하여, 1~30 질량%가 바람직하고, 3~15 질량%가 더욱 바람직하다. 유기·무기 필러의 첨가량이 지나치게 많으면 접착제 도막이 취화되고, 첨가량이 지나치게 적으면 충분한 내열성 향상의 효과를 얻지 못할 가능성이 있다.

[0080] 본 발명의 폴리아미드이미드 수지와 에폭시 수지를 포함하는 접착제 조성물은, 접착성이 우수하여, 폴리아미드 필름과 동박을 강고히 접착할 수 있다. 얻어지는 구리폴리아미드 필름 적층체는, 내열성이 우수하고, 절연성이 우수하다. 그 이유는, 아크릴로니트릴-부타디엔 고무와 탄소수가 4~12인 지방족 디카르복실산을 특정 범위에서 공중합한 폴리아미드이미드 수지에 있어서, 지방족기의 도입이 용제 용해성을 높임과 동시에, 지방족기의 사슬 길이가 짧지도 길지도 않고, 폴리아미드이미드 중에 적절히 분포하고 있기 때문에, 아크릴로니트릴-부타디엔 고무에 의한 접착성과 지방족 디카르복실산의 유연성과 극성이 높은 아미드기의 도입에 의해, 상승적으로 접착성이 향상되는 것으로 생각된다. 또한, 폴리아미드이미드 수지와 에폭시 수지의 비율이 특정 범위 내이기 때문에, 열경화에 의해 적정히 가교를 형성할 수 있었던 점도 상기 특성에 기여하고 있다.

[0081] **실시예**

[0082] 이하, 본 발명의 효과를 실시예에 의해 실증하지만, 본 발명은 이들에 한정되지 않는다. 또, 실시예 중의 특성의 평가는 이하의 방법으로 행했다.

[0083] **접착성**

[0084] 접착제 조성물의 용액을 폴리아미드 필름(가네카 제조 아피칼 12.5NPI)에 건조 후의 두께가 20  $\mu m$ 가 되도록 도포하고, 140℃에서 3분간 열풍 건조기로 건조시켜, B 스테이지 상태의 샘플을 얻었다. 이 B 스테이지 샘플의 접착제 도포면과 동박(JX 닛코넛세키 제조의 BHY 두께 18  $\mu m$ )의 광택면을 진공 프레스 라미네이트기를 이용하여, 160℃, 3 MPa, 30초간 감압하에서 열압착시켰다. 그 후, 150℃에서 4시간 가열 경화시켰다. 경화 후의 샘플을, 인장 시험기(시마즈 제조 오토그래프 AG-X plus)를 이용하여 25℃의 분위기하에서 폴리아미드 필름을 90°의 방향으로 50 mm/min의 속도로 벗겨내어, 접착 강도를 측정했다.

[0085] 접착 강도가 0.5 N/mm 이상인 것을 ○, 0.5 N/mm 미만인 것을 ×로 했다.

[0086] **난연성**

[0087] 접착성의 평가와 동일하게 B 스테이지 샘플을 제작하고, 접착제 도포면과 폴리아미드 필름(가네카 제조 아피칼 12.5NPI)을 진공 프레스 라미네이트기를 이용하여, 160℃, 3 MPa, 30초간 감압하에서 열압착시켰다. 그 후, 150℃에서 4시간 가열 경화시켰다. 경화 후의 샘플을 UL-94VTM 규격에 준거하여, 난연성을 평가했다.

[0088] VTM-0 상당의 것을 ○, VTM-0을 만족하지 않는 것을 ×로 했다.

[0089] **B 스테이지 취화**

[0090] 접착제 조성물의 용액을 PET 필름(도요보 제조의 E5101 두께 50  $\mu m$ )에 건조 후의 두께가 20  $\mu m$ 가 되도록 도포하고, 140℃에서 3분간 열풍 건조기로 건조시켜, B 스테이지 상태의 샘플을 얻었다.

[0091] 샘플을 절곡하여, 접착제의 도포·건조 직후에 접착제층이 갈라진 것을 ×, 실온 1주일 후에 접착제층이 갈라진 것을 △, 실온 1주일 후에도 접착제층이 갈라지지 않은 것을 ○로 했다.

[0092] **절연 신뢰성**

[0093] 접착성의 평가와 동일하게 B 스테이지 샘플을 제작하고, L/S = 50/50  $\mu m$ 의 빗형 패턴에 진공 프레스 라미네이트기를 이용하여, 160℃, 3 MPa, 30초간 감압하에서 열압착시켰다. 그 후, 150℃에서 4시간 가열 경화시켰다. 온도 85℃, 습도 85%의 환경하, 200 V의 전압을 250시간 인가했다.

- [0094] 250시간 후의 저항치가  $1 \times 10^9$   $\Omega$  이상이고 텐드라이트가 없는 것을  $\odot$ , 250시간 후의 저항치가  $1 \times 10^8$   $\Omega$  이상  $1 \times 10^9$   $\Omega$  미만이고 텐드라이트가 없는 것을  $\circ$ , 250시간 후의 저항치가  $1 \times 10^8$   $\Omega$  미만 혹은 텐드라이트가 발생되어 있는 것을  $\times$ 로 했다.
- [0095] 땀납 내열성
- [0096] 접착성의 평가와 동일하게 가열 경화시킨 샘플을 제작하여, 가로세로 20 mm로 절단하고, 300℃의 땀납욕에 폴리이미드면을 위로 하여 플로트시켰다.
- [0097] 팽창이나 박리가 없는 것을  $\circ$ , 팽창 혹은 박리가 있는 것을  $\times$ 로 했다.
- [0098] 폴리아미드이미드 수지 1~9의 중합
- [0099] 표 1에 나타내는 원료의 수지 조성(mol%)으로, 폴리아미드이미드 수지의 중합을 행했다. 구체적으로는, 폴리아미드이미드 수지 1의 경우에는 이하와 같이 중합을 행했다.
- [0100] 교반기, 냉각관, 질소 도입관 및 온도계를 구비한 4구 세퍼러블 플라스크에, 무수 트리멜리트산 105.67 g(0.55 mol), 세바스산 80.90 g(0.40 mol), 양말단이 카르복실산의 아크릴로니트릴부타디엔 고무 175 g(0.05 mol), 4,4'-디페닐메탄디이소시아네이트 250.25 g(1.00 mol) 및 탈탄산 후의 수지분의 농도가 40 중량%가 되도록 디메틸아세트아미드 785.7 g을 첨가하고, 질소하에서 100℃까지 승온하여 2시간 반응시키고, 또한 150℃로 승온하여 5시간 반응시켰다. 그 후, 수지분의 농도가 30 중량%가 되도록 디메틸아세트아미드 436.5 g을 첨가하고 희석하여, 폴리아미드이미드 수지 1의 용액을 얻었다. 또한, 다른 폴리아미드이미드 수지 2~9에 있어서도 표 1에 나타내는 원료의 수지 조성으로 상기와 동일한 순서로 수지의 중합을 행하여, 용액을 얻었다.
- [0101] 고내열성 수지(폴리아미드이미드 수지 10)의 중합
- [0102] 고내열 수지로서, 방향환을 갖는 원료(무수 트리멜리트산)만으로부터 얻어진 폴리아미드이미드 수지 10을 상기 폴리아미드이미드 수지 1과 동일하게 중합했다. 얻어진 폴리아미드이미드 수지 10의 용액을, 동박에 건조 후의 두께가 15  $\mu\text{m}$ 가 되도록 도포하고, 100℃에서 5분간 건조시킨 후, 또한 250℃에서 1시간 열풍 건조를 행했다. 그 후, 염화제2철의 용액에 침지하여 동박을 제거하고, 폴리아미드이미드 수지 10의 필름을 얻었다. 얻어진 폴리아미드이미드 수지 10 필름의 유리 전이 온도는, 아이티 계측 제어사 제조의 동적 점탄성 측정 장치 DVA-220을 이용하여, 주파수 110 Hz, 승온 속도 4℃/min로 동적 점탄성의 측정을 행하고, 그 저장 탄성률의 변곡점으로부터 구한 바, 280℃였다.
- [0103] 접착제 조성물의 용액의 제작
- [0104] 표 2에 나타내는 접착제 배합(고형분(질량%))에 따라 실시예 1~11 및 비교예 1~7의 접착제 조성물의 디메틸아세트아미드 용액을 제작하고, 상기한 특성의 평가를 행했다.



표 1

원료	폴리아미드	폴리아미드	폴리아미드	폴리아미드	폴리아미드	폴리아미드	폴리아미드	폴리아미드	폴리아미드	폴리아미드	폴리아미드	고내열 수지
	이미드 수지1	이미드 수지2	이미드 수지3	이미드 수지4	이미드 수지5	이미드 수지6	이미드 수지7	이미드 수지8	이미드 수지9	이미드 수지10	이미드 수지	
NBR	2.5	1.5	2	2.5	5	2.5	2.5	0.5	10	-	-	
세바코산	40	40	35	50	40	-	40	40	40	-	-	
도데칸이산	-	-	-	-	-	40	-	-	-	-	-	
TMA	57.5	58.5	63	47.5	55	57.5	-	59.5	50	100		
H-TMA	-	-	-	-	-	-	57.5	-	-	-		
MDI	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100		

NBR: 양말단 카르복실기 변형 아크릴로니트릴부타디엔 고무  
 TMA: 무수 트리멜리트산  
 H-TMA: 시클로헥산-1,2,4-트리카르복실산-1,2-무수물  
 MDI: 디페닐메탄-4,4'-다이소시아네이트

표 2

		실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8	실시예 9	실시예 10	실시예 11	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5	비교예 6	비교예 7
(합합제) (조형제) 폴리이미드이미드 수지1 폴리이미드이미드 수지2 폴리이미드이미드 수지3 폴리이미드이미드 수지4 폴리이미드이미드 수지5 폴리이미드이미드 수지6 폴리이미드이미드 수지7 폴리이미드이미드 수지8 폴리이미드이미드 수지9 폴리이미드이미드 수지10	60	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	60	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	60	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	60	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	60	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	60	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	60	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	60	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	60	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	60	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
인 함유물	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	1.3	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	3.0	2.7
단열성	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△
B 스테이지 취화	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
절연성	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
열안정성	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
뾰족 내열성	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

JER 152: 에폭시 수지(인 함유물 함유하지 않음)  
 EKA-9726: DIC 제조, 에폭시 수지  
 BKA-9726: DIC 제조, 인 함유물 함유하지 않는 인계 단열제  
 BKA-9726: DIC 제조, 에폭시 수지(인 함유물 함유하지 않는 인계 단열제)  
 BKA-9726: DIC 제조, 에폭시 수지(인 함유물 함유하지 않는 인계 단열제)  
 BKA-9726: DIC 제조, 에폭시 수지(인 함유물 함유하지 않는 인계 단열제)  
 BKA-9726: DIC 제조, 에폭시 수지(인 함유물 함유하지 않는 인계 단열제)

[0106]

[0107]

표 2로부터 알 수 있는 바와 같이, 본 발명의 조건을 만족하는 실시예 1~11의 접착제 조성물은, 접착성, 난연성, B 스테이지 취화, 절연 신뢰성, 뾰족 내열성의 특성에 있어서 우수한 결과를 나타내는 반면, 본 발명의 조건을 만족하지 않는 폴리이미드이미드 수지를 사용하는 비교예 1~3, 폴리이미드이미드 수지와 에폭시 수지의 배합 비율이 본 발명의 범위 밖인 비교예 4, 5, 인 함유 에폭시 수지를 특정량 이상 사용하는 비교예 6, 7은 어느 특성에 있어서도 불만족스러운 결과였다.

[0108]

산업상 이용 가능성

[0109]

본 발명의 접착제 조성물은, 절연성·유연성·난연성·유동성이 우수하고, 커버레이 필름, 접착 필름, 3층 구리 피복 적층판 등에 적합하고, 매우 유용하다.