



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년06월08일
(11) 등록번호 10-1740802
(24) 등록일자 2017년05월22일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 73/10 (2006.01) C08J 5/18 (2006.01)
C08L 79/08 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C08G 73/1042 (2013.01)
C08G 73/1067 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2015-0115427
- (22) 출원일자 2015년08월17일
심사청구일자 2015년08월17일
- (65) 공개번호 10-2017-0006231
- (43) 공개일자 2017년01월17일
- (30) 우선권주장
104121999 2015년07월07일 대만(TW)
- (56) 선행기술조사문헌
WO2013047873 A1*
KR1020130027442 A*
JP2011051203 A
KR1020150065605 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
마이크로코즘 테크놀로지 씨오., 엘티디
대만, 타이난 카운티, 산후아 타운쉽, 타이난 사이언스 파크, 난케 9번가 8번지
- (72) 발명자
후양, 탕 치에
대만 타이난 씨티 741 산후아 디스트릭트 난케 9티에이치 알디. 넘버 8
즈행, 시 치
대만 타이난 씨티 741 산후아 디스트릭트 난케 9티에이치 알디. 넘버 8
- (74) 대리인
조영현

전체 청구항 수 : 총 10 항

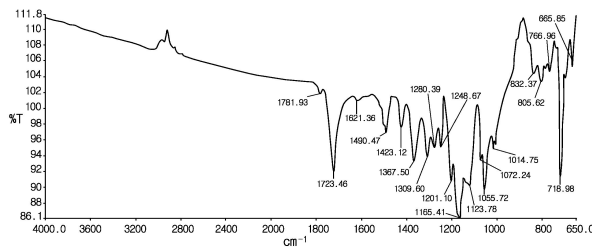
심사관 : 박범용

(54) 발명의 명칭 폴리이미드 수지 및 그 제조 방법과 박막

(57) 요약

본 발명은 적어도 2종의 이무수물 모노머 및 적어도 2종의 디아민 모노머로부터 유도된 폴리이미드 수지에 관한 것이다. 이무수물 모노머는 p-페닐렌비스(트리멜리테이트무수물), 4,4'-(헥사플루오로이소프로필리덴)비스-프탈산무수물 및 4,4'-(4,4'-이소프로필리덴디페녹시)비스(프탈산무수물)로 이루어진 군으로부터 선택된다. 디아민 모노머는 그 중 하나가 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘이고, 그 함량은 디아민 모노머 전체 몰수의 70-90%를 차지하며; 나머지 디아민 모노머는 4,4'-옥시디아닐린, 4,4'-메틸렌디아닐린, 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판, 4,4'-디아미노디페닐술폰, 1,3-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 4,4'-디아미노벤즈아닐리드, p-페닐렌디아민, 4,4'-디아미노-2,2'-디메틸-1,1'-비페닐 및 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

대표도



흡수피크표
1781cm⁻¹: 이מיד & 방향족 에스테르 흡수피크(C=O in plane)
1723cm⁻¹: 이מיד 흡수피크(out of plane)
1367cm⁻¹: 이מיד 흡수피크(C-N-C stretching)
1621, 1490, 1423cm⁻¹: Aromatic C=C stretching
718cm⁻¹: 이מיד 흡수피크(C=O bending)
1280, 1248, 1201, 1165cm⁻¹: 방향족 에스테르 흡수피크(C-O stretching)

(52) CPC특허분류

C08J 5/18 (2013.01)

C08L 79/08 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

폴리이미드 수지로서,

(a) 적어도 2종의 이무수물 모노머; 및 (b) 적어도 2종의 디아민 모노머로부터 유도되며,

상기 (a) 적어도 2종의 이무수물 모노머는 p-페닐렌비스(트리멜리테이트무수물), 4,4'-(헥사플루오로이소프로필리덴)비스-프탈산무수물 및 4,4'-(4,4'-이소프로필리덴디페녹시)비스(프탈산무수물)로 이루어진 군으로부터 선택되며,

상기 (b) 적어도 2종의 디아민 모노머는, 그 중 하나의 디아민 모노머는 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘이고, 그 함량은 디아민 모노머 성분 전체 몰수의 70-90%를 차지하며, 나머지 디아민 모노머는 1,3-비스(4-아미노페녹시)벤젠이고, 그 함량은 디아민 모노머 성분 전체 몰수의 10-30%를 차지하며,

상기 이무수물 모노머의 전체 몰수와 상기 디아민 모노머의 전체 몰수의 비율은 0.85-1.15이며, 상기 폴리이미드 수지의 유전손실인자는 0.007 미만이고, 선형 열팽창계수는 15-35 ppm/K 사이이며; 상기 이무수물 모노머는 p-페닐렌비스(트리멜리테이트무수물)을 포함하고, 그 함량은 상기 이무수물 모노머 전체 몰수의 80-95%를 차지하는, 폴리이미드 수지.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 이무수물 모노머는 4,4'-(헥사플루오로이소프로필리덴)비스-프탈산무수물을 더 포함하고, 그 함량은 최대로 상기 이무수물 모노머 전체 몰수의 15%를 차지하는 폴리이미드 수지.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 이무수물 모노머는 4,4'-(4,4'-이소프로필리덴디페녹시)비스(프탈산무수물)을 더 포함하고, 그 함량은 최대로 상기 이무수물 모노머 전체 몰수의 15%를 차지하는 폴리이미드 수지.

청구항 4

제 1항에 있어서,

나머지 디아민 모노머는 비직선 구조의 디아민 모노머인 폴리이미드 수지.

청구항 5

폴리이미드 수지의 제조 방법으로서,

(a) 용매를 이용하여 적어도 2종의 이무수물 모노머 및 적어도 2종의 디아민 모노머를 용해시키는 단계로서, 상기 이무수물 모노머는 p-페닐렌비스(트리멜리테이트무수물), 4,4'-(헥사플루오로이소프로필리덴)비스-프탈산무수물 및 4,4'-(4,4'-이소프로필리덴디페녹시)비스(프탈산무수물)로 이루어진 군으로부터 선택되고, 상기 디아민 모노머는 그 중 1종이 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘이고, 나머지 디아민 모노머는 1,3-비스(4-아미노페녹시)벤젠이며; 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘의 함량은 상기 디아민 모노머 전체 몰수의 70-90%를 차지하는 단계;

(b) 용해된 상기 이무수물 모노머와 용해된 상기 디아민 모노머를 혼합하여 중합반응을 진행시켜 폴리이미드 수지를 형성하는 단계로서, 상기 이무수물 모노머의 전체 몰수와 상기 디아민 모노머의 전체 몰수의 비율이 0.85-1.15인 단계; 및

(c) 상기 폴리이미드 수지를 이미드화하여 상기 폴리이미드 수지를 형성하는 단계를 포함하는 폴리이미드 수지

의 제조 방법.

청구항 6

제 5항에 있어서,
상기 용매는 비양자성 용매인 제조 방법.

청구항 7

제 6항에 있어서,
상기 용매는 N,N-디메틸아세트아미드, N,N-디에틸아세트아미드, N,N-디메틸포름아미드 및 N-메틸-2-피롤리돈으로 이루어진 군으로부터 선택되는 제조 방법.

청구항 8

제 5항에 있어서,
상기 디아민 모노머, 상기 이무수물 모노머 및 상기 용매의 전체 중량에 대하여, 상기 디아민 모노머 및 상기 이무수물 모노머의 중량은 5-40 wt%를 차지하는 제조 방법.

청구항 9

제 5항에 따른 제조 방법으로 제조된 폴리이미드 수지로서,
상기 폴리이미드 수지는 0.007 미만의 유전손실인자 및 15-35 ppm/K 범위의 선형 열팽창계수를 가지는 폴리이미드 수지.

청구항 10

제 1항에 따른 폴리이미드 수지를 포함하는 박막.

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 폴리이미드 수지 및 그 제조 방법과 박막에 관한 것으로, 특히 낮은 유전손실인자 및 선형 열팽창계수를 가지며, 고주파 기판의 절연층에 이용될 수 있는 폴리이미드 수지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 연성인쇄회로기판(Flexible Printed Circuit Board, FPCB)은 그 가요성 특성으로 인해 고밀도화, 경량화 및 고기능화된 이동 통신 및 휴대형 전자 제품 등에 광범위하게 이용되고 있다. 무선 전송의 고주파화와 디지털 전송의 고속화에 따라, 고주파 기판은 점차 차세대 발전 중점으로 될 전망이다. 고주파 기판에 대한 하나의 요구로는, 고주파 및 고속 전송에서 디지털 신호의 완전성을 유지해야 하고, 전송 중에 신호 손실과 간섭이 발생하지 않아야 한다는 점이다.

[0003] 폴리이미드((Polyimide) 연성동박기판(Flexible Copper Clad Laminate, FCCL)은 양호한 사이즈 안정성, 내열성, 열팽창계수, 기계적 강도와 저항 절연성을 구비하고 있어, 전자 산업에 대량으로 적용되고 있다. 그러나, 폴리이미드는 높은 유전상수, 높은 손실인자 등의 특성을 가지고 있어 고주파 기판의 절연층에 이용되는데 적합하지 않다. 종래의 일반적인 고주파 연성기판은 액정고분자막(Liquid Crystal Polymer, LCP)에 동박을 압착하여 제작된 것이 많다.

[0004] 그러나, LCP의 독특한 분자 구조 특성으로 인해 과도한 순향성 배열이 발생하여 가로방향의 기계적 성질의 불균형을 초래하기 쉬우며, LCP 박막 가공 및 제품 적용이 심각한 제약을 받는다. 한편, LCP의 독특한 분자 구조 특성으로 인해 그 고분자의 유리전이온도(Tg)와 용융점(Tm)이 근접해져 LCP를 적용한 연성동박기판의 열압착 공정에서 사이즈 안정성을 제어하기 쉽지 않다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 상기 문제점을 감안하여, 본 발명은 폴리아미드 수지, 그 제조 방법과 박막을 제공한다. 본 발명에 따른 폴리아미드 수지는 그 재료 자체가 양호한 사이즈 안정성, 내열성, 열팽창계수, 기계적 강도 및 저항 절연성 등의 특성을 가지며, 이와 동시에 낮은 유전손실인자도 가지므로 고주파 기판에 이용하기에 적합하다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 발명의 한 측면에 따르면, 폴리아미드 수지가 제공된다. 상기 폴리아미드 수지는 (a) 적어도 2종의 이무수물 모노머; 및 (b) 적어도 2종의 디아민 모노머로부터 유도되며,

[0007] 상기 (a) 적어도 2종의 이무수물 모노머는 p-페닐렌비스(트리멜리테이트무수물), 4,4'-(헥사플루오로이소프로필리덴)비스-프탈산무수물 및 4,4'-(4,4'-이소프로필리덴디페녹시)비스(프탈산무수물)로 이루어진 군으로부터 선택되며,

[0008] 상기 (b) 적어도 2종의 디아민 모노머는 그중 하나의 디아민 모노머는 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘으로, 그 함량은 디아민 모노머 성분의 전체 몰수의 70-90%를 차지하며, 나머지 디아민 모노머는 4,4'-옥시디아닐린, 4,4'-메틸렌디아닐린, 2,2'-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판, 4,4'-디아미노디페닐술폰, 1,3-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 4,4'-디아미노벤즈아닐리드, p-페닐렌디아민, 4,4'-디아미노-2,2'-디메틸-1,1'-비페닐 및 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판으로 이루어진 군으로부터 선택되며,

[0009] 상기 이무수물 모노머의 전체 몰수와 상기 디아민 모노머의 전체 몰수의 비율은 0.85-1.15이며, 상기 폴리아미드 수지의 유전손실인자는 0.007 미만이고, 선형 열팽창계수는 15-35 ppm/K 사이이다.

[0010] 본 발명의 다른 측면에 따르면 폴리아미드 수지의 제조 방법이 제공되며, 상기 방법은 아래의 단계를 포함한다.

[0011] (a) 용매를 이용하여 적어도 2종의 이무수물 모노머 및 적어도 2종의 디아민 모노머를 용해시키는 단계. 이무수물 모노머는 p-페닐렌비스(트리멜리테이트무수물), 4,4'-(헥사플루오로이소프로필리덴)비스-프탈산무수물 및 4,4'-(4,4'-이소프로필리덴디페녹시)비스(프탈산무수물)로 이루어진 군으로부터 선택된다. 그중 하나의 디아민 모노머는 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘이고, 나머지 디아민 모노머는 4,4'-옥시디아닐린, 4,4'-메틸렌디아닐린, 2,2'-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판, 4,4'-디아미노디페닐술폰, 1,3-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 4,4'-디아미노벤즈아닐리드, p-페닐렌디아민, 4,4'-디아미노-2,2'-디메틸-1,1'-비페닐 및 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0012] (b) 용해된 이무수물 모노머와 용해된 디아민 모노머를 혼합하여 중합반응을 진행시켜 폴리아믹산 수지를 형성하는 단계. 이무수물 모노머의 전체 몰수와 디아민 모노머의 전체 몰수의 비율은 0.85-1.15이다.

[0013] (c) 폴리아믹산 수지를 이미드화하여 폴리아미드 수지를 형성하는 단계.

[0014] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면 전술한 제조 방법으로 제조된 폴리아미드 수지가 제공된다.

[0015] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면 전술한 폴리아미드 수지를 포함한 박막이 제공된다.

발명의 효과

[0016] 본 발명에 따른 폴리아미드 수지는 그 재료 자체가 양호한 사이즈 안정성, 내열성, 열팽창계수, 기계적 강도 및 저항 절연성 등의 특성을 가지며, 이와 동시에 낮은 유전손실인자도 가지므로 고주파 기판에 이용하기에 적합하다.

도면의 간단한 설명

[0017] 도 1a는 실시예 1에 따른 폴리아미드 수지의 IR 스펙트럼이고, 도 1b는 실시예 1에 따른 폴리아미드 수지의 DSC

(Differential Scanning Calorimeter, 시차주사열량계) 스펙트럼이다.

도 2a는 실시예 2에 따른 폴리이미드 수지의 IR 스펙트럼이고, 도 2b는 실시예 2에 따른 폴리이미드 수지의 DSC 스펙트럼이다.

도 3a는 실시예 3에 따른 폴리이미드 수지의 IR 스펙트럼이고, 도 3b는 실시예 3에 따른 폴리이미드 수지의 DSC 스펙트럼이다.

도 4a는 실시예 4에 따른 폴리이미드 수지의 IR 스펙트럼이고, 도 4b는 실시예 4에 따른 폴리이미드 수지의 DSC 스펙트럼이다.

도 5a는 실시예 5에 따른 폴리이미드 수지의 IR 스펙트럼이고, 도 5b는 실시예 5에 따른 폴리이미드 수지의 DSC 스펙트럼이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018] 본 발명의 상술한 측면 및 기타 측면을 더 명확하고도 알기 쉽도록 하기 위해 이하 실시예와 도면을 결부하여 상세히 설명한다.

[0019] 본 발명에 따른 폴리이미드 수지는 먼저 이무수물 모노머 및 디아민 모노머를 폴리아믹산 수지(폴리이미드 수지 전구체)가 되도록 중합한 후 다시 폴리아믹산 수지에 대해 이미드화 절차를 진행하여 형성한다.

[0020] 중합 방법으로는, 용매를 이용하여 이무수물 모노머 및 디아민 모노머를 용해시킨 후, 용해된 이무수물 모노머와 디아민 모노머에 대해 혼합 반응을 진행시켜 폴리아믹산 수지(폴리이미드 수지 전구체)를 얻을 수 있다.

[0021] 상기 용매는, 예를 들어 N,N-디메틸아세트아미드, N,N-디에틸아세트아미드, N,N-디메틸포름아미드 및 N-메틸-2-피롤리돈 등의 비양자성 용매일 수 있으나, 이에 한정되지 않으며, 다른 적절한 비양자성 용매를 선택할 수도 있다.

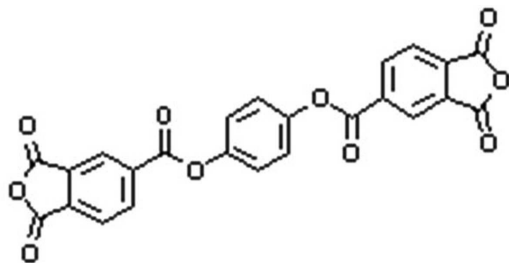
[0022] 일실시예에 따른 중합반응에서, 디아민 모노머, 이무수물 모노머 및 용매의 전체 중량에 대하여, 디아민 모노머 및 이무수물 모노머의 중량은 대략 5-40 wt%를 차지한다.

[0023] 이미드화 방법은 고온 노화를 이용할 수 있으며, 예를 들어 연속 또는 단계별로 폴리아믹산 수지(폴리이미드 수지 전구체)를 가열할 수 있다. 폴리이미드 수지를 박막 또는 절연층으로 제조하고자 할 경우, 먼저 폴리아믹산 수지(폴리이미드 수지 전구체)를 기재에 도포하고, 다시 전체 기재를 오븐에 이송 및 가열하여 노화시킬 수 있다. 그리고 종래의 이미드화 방법을 이용할 수도 있으며, 본 발명은 이에 한정되지 않는다.

[0024] 본 발명에 따른 폴리이미드 수지에 사용되는 이무수물 모노머는 방향족 이무수물 모노머이며, 분자량은 400-600인 것이 바람직하다. 분자량이 작은(약 200-350) 방향족 이무수물 모노머(예를 들어, 피로멜리트산 이무수물(PMDA), 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산 이무수물(BPDA), 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복실산 이무수물(BTDA) 등)는 폴리이미드 수지의 극성 이미드기의 밀도 함량을 높여, 그 유전상수 특성이 증가하도록 한다.

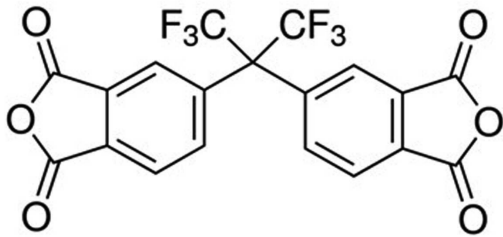
[0025] 본 발명에 사용되는 방향족 이무수물 모노머는 아래 구성을 포함할 수 있다.

[0026] TAHQ: p-페닐렌비스(트리멜리테이트무수물)/ p-phenylenebis(trimellitate anhydride)



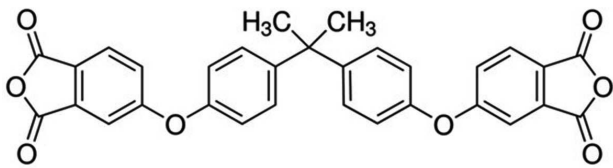
[0027]

[0028] 6FDA: 4,4'-(hexafluoroisopropylidene)비스-프탈산무수물/4,4'-(hexafluoroisopropylidene)diphthalic anhydride



[0029]

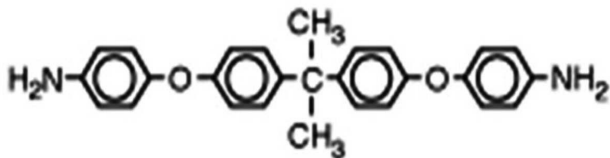
[0030] PBADA: 4,4'-(4,4'-이소프로필리덴디페녹시)비스(프탈산무수물)/4,4'-(4,4'-isopropylidenediphenoxy)bis(phthalic anhydride)



[0031]

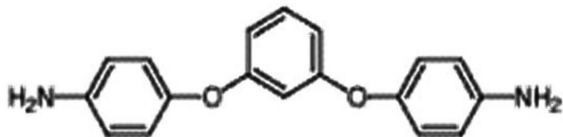
[0032] 본 발명에 따른 폴리이미드 수지에 사용되는 디아민 모노머는 방향족 디아민 모노머이며, 예를 들어 아래 구성일 수 있다.

[0033] BAPP: 2,2'-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판/2,2-bis[4-(4-aminophenoxy)phenyl]propane



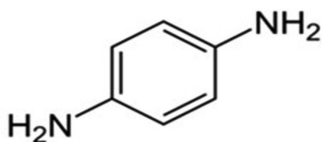
[0034]

[0035] TPE-R: 1,3-비스(4-아미노페녹시)벤젠/1,3-bis(4-aminophenoxy)benzene



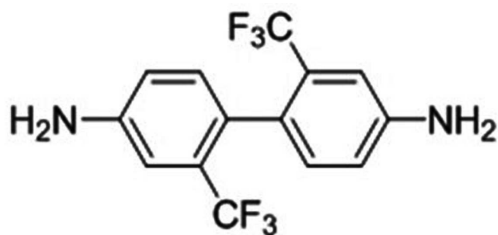
[0036]

[0037] PDA: p-페닐렌디아민/p-phenylenediamine



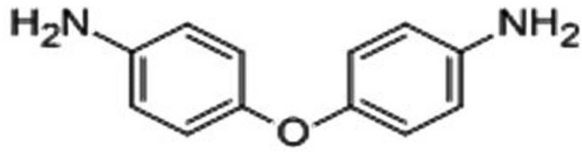
[0038]

[0039] TFMB: 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘/ 2,2'-bis(trifluoromethyl) benzidine



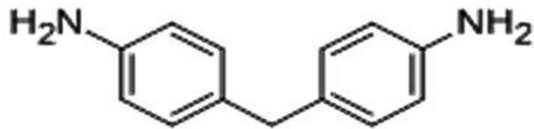
[0040]

[0041] 4,4'-옥시디아닐린/4,4'-oxydianiline



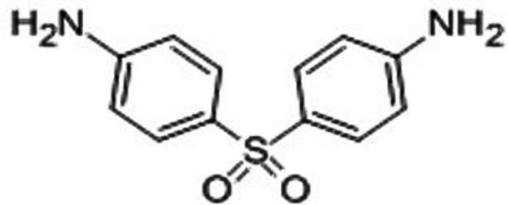
[0042]

[0043] 4,4'-메틸렌디아닐린/4,4'-methylenedianiline



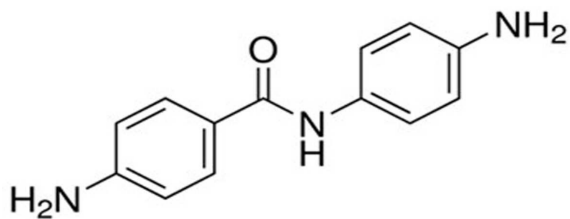
[0044]

[0045] 4,4'-디아미노디페닐술폰/4,4'-diaminodiphenylsulfone



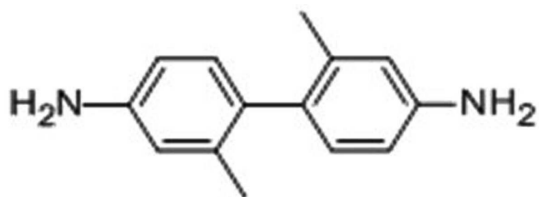
[0046]

[0047] 4,4'-디아미노벤즈아닐리드/4,4'-diaminobenzanilide



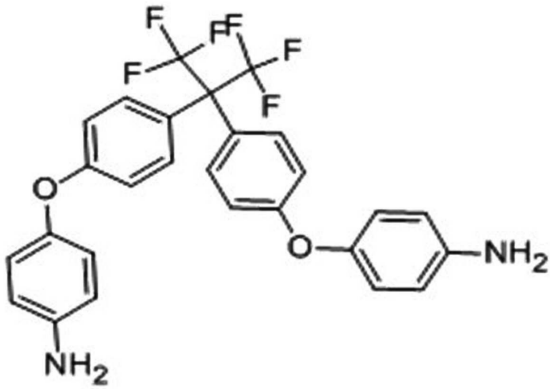
[0048]

[0049] 4,4'-디아미노-2,2'-디메틸-1,1'-비페닐/m-tolidine



[0050]

[0051] 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판/2,2-bis[4-(4-aminophenoxy)phenyl]hexafluoropropane



- [0052]
- [0053] 특히 유의해야 할 점은, 본 발명은 2종 이상(2종 포함)의 이무수물 모노머 및 2종 이상의 디아민 모노머를 사용하여 폴리이미드 수지가 되도록 중합한다는 점이다.
- [0054] 본 발명에 따른 폴리이미드 수지에서, 이무수물 모노머 성분의 전체 몰수와 디아민 모노머 성분의 전체 몰수의 비율은 대략 0.85-1.15이다.
- [0055] 일실시예에서, 이무수물 모노머 성분이 p-페닐렌비스(트리멜리테이트무수물)을 포함하는 경우, 그 함량은 이무수물 모노머 성분 전체 몰수의 80-95%를 차지한다.
- [0056] 일실시예에서, 이무수물 모노머 성분이 4,4'-(헥사플루오로이소프로필리덴)비스-프탈산무수물을 포함하는 경우, 그 함량은 최대 이무수물 모노머 성분 전체 몰수의 15%를 차지한다.
- [0057] 일실시예에서, 이무수물 모노머 성분은 4,4'-(4,4'-이소프로필리덴디페녹시)비스(프탈산무수물)을 포함하는 경우, 그 함량은 최대 이무수물 모노머 성분 전체 몰수의 15%를 차지한다.
- [0058] 일실시예에서, 디아민 모노머 성분이 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘을 포함하는 경우, 그 함량은 디아민 모노머 성분 전체 몰수의 70-90%를 차지한다.
- [0059] 상기 특정의 2종 이상의 디아민 모노머 및 2종 이상의 이무수물 모노머를 특정 비율로 혼합하여 제조한 폴리이미드 수지는 그 유전손실인자가 0.007 미만이고 선형 열팽창계수가 15-35 ppm/K이다.
- [0060] 이하, 다수의 실시예를 들어 본 발명에 따른 폴리아믹산 수지 및 그 제조 방법을 설명하고, 그 특성을 측정하였다.
- [0061] 폴리아믹산 용액(폴리이미드 수지 전구체)의 제조
- [0062] 실시예 1
- [0063] 24.20 g (0.076 mole)의 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘(TFMB), 1.85 g (0.017 mole)의 p-페닐렌디아민(PDA), 2.36 g (0.008 mole)의 1,3-비스(4-아미노페녹시)벤젠(TPE-R) 및 244.37 g의 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)을 3구 플라스크에 넣었다. 30℃에서 교반하여 완전히 용해시킨 후, 다시 41.75 g (0.091 mole)의 p-페닐렌비스(트리멜리테이트무수물)(TAHQ) 및 2.83g (0.005mole)의 4,4'-(4,4'-이소프로필리덴디페녹시)비스(프탈산무수물)(PBADA)을 넣고, 계속 교반하여 25℃에서 24시간 반응시켜 실시예 1에 따른 폴리아믹산 용액을 얻었다. 본 실시예에서, 이무수물 모노머 및 디아민 모노머의 중량은 반응 용액 전체 중량의 약 23 wt%를 차지했다. [(24.20+1.85+2.36+41.75+2.83)/(24.20+1.85+2.36+41.75+2.83+244.37)×100%=23%].
- [0064] 실시예 2
- [0065] 26.28 g (0.082 mole)의 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘(TFMB), 3.74 g (0.009 mole)의 2,2'-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판(BAPP) 및 215.78 g의 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)을 3구 플라스크에 넣고, 30℃에서 교반하여 완전히 용해시킨 후, 다시 39.88 g (0.087 mole)의 p-페닐렌비스(트리멜리테이트무수물)(TAHQ) 및 2.02 g (0.005 mole)의 4,4'-(헥사플루오로이소프로필리덴)비스-프탈산무수물(6FDA)을 넣고, 계속 교반하여 25℃에서 24시간 반응시켜 실시예 2에 따른 폴리아믹산 용액을 얻었다. 본 실시예에서, 이무수물 모노머 및 디아민 모노머의 중량은 반응 용액 전체 중량의 약 25 wt%를 차지했다. [(26.28+3.74+39.88+2.02)/(26.28+3.74+39.88+2.02+215.78)×100%=25%].

[0066] 실시예 3

[0067] 29.13 g (0.091 mole)의 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘(TFMB), 1.84 g (0.017 mole)의 p-페닐렌디아민(PDA), 1.66 g (0.006 mole)의 1,3-비스(4-아미노페녹시)벤젠(TPE-R) 및 271.31 g의 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)을 3구 플라스크에 넣고, 30℃에서 교반하여 완전히 용해시킨 후, 다시 47.12 g (0.102 mole)의 p-페닐렌비스(트리멜리테이트무수물)(TAHQ) 및 5.92 g (0.011 mole)의 4,4'-(4,4'-이소프로필리덴디페녹시)비스(프탈산무수물)(PBADA)을 넣고, 계속 교반하여 25℃에서 24시간 반응시켜 실시예 3에 따른 폴리아믹산 용액을 얻었다. 본 실시예에서, 이무수물 모노머 및 디아민 모노머의 중량은 반응 용액 전체 중량의 약 24 wt%를 차지했다. $[(29.13+1.84+1.66+47.12+5.92)/(29.13+1.84+1.66+47.12 + 5.92+271.31) \times 100\%=24\%]$.

[0068]

[0069] 실시예 4

[0070] 23.56 g (0.074 mole)의 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘(TFMB), 1.49 g (0.014 mole)의 p-페닐렌디아민(PDA), 1.89 g (0.005 mole)의 2,2'-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판(BAPP) 및 260.06 g의 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)을 3구 플라스크에 넣고, 30℃에서 교반하여 완전히 용해시킨 후, 다시 38.10 g (0.083 mole)의 p-페닐렌비스(트리멜리테이트무수물)(TAHQ) 및 4.09 g (0.009 mole)의 4,4'-(헥사플루오로이소프로필리덴)비스-프탈산무수물(6FDA)을 넣고, 계속 교반하여 25℃에서 24시간 반응시켜 실시예 4에 따른 폴리아믹산 용액을 얻었다. 본 실시예에서, 이무수물 모노머 및 디아민 모노머의 중량은 반응 용액 전체 중량의 약 21 wt%를 차지했다. $[(23.56+1.49+1.89+38.10+4.09)/(23.56+1.49+1.89+38.10+4.09+260.06) \times 100\%=21\%]$.

[0071] 실시예 5

[0072] 25.00 g (0.078 mole)의 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘(TFMB), 1.49 g (0.014 mole)의 p-페닐렌디아민(PDA) 및 244.32 g의 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)을 3구 플라스크에 넣고, 30℃에서 교반하여 완전히 용해시킨 후, 다시 35.94 g (0.078 mole)의 p-페닐렌비스(트리멜리테이트무수물)(TAHQ), 4.08 g (0.009 mole)의 4,4'-(헥사플루오로이소프로필리덴)비스-프탈산무수물(6FDA) 및 2.39 g (0.005 mole)의 4,4'-(4,4'-이소프로필리덴디페녹시)비스(프탈산무수물)(PBADA)을 넣고, 계속 교반하여 25℃에서 24시간 반응시켜 실시예 5에 따른 폴리아믹산 용액을 얻었다. 본 실시예에서, 이무수물 모노머 및 디아민 모노머의 중량은 반응 용액 전체 중량의 약 22 wt%를 차지했다. $[(25.00+1.49+35.94+4.08+2.39)/(25.00+ 1.49+35.94+4.08+2.39+244.32) \times 100\%=22\%]$.

[0073] 이하 비교예 1-3을 별도로 제시한다. 비교예와 실시예는, 비교예에서는 1종의 이무수물 모노머와 1종의 디아민 모노머만을 이용하여 반응시켰으나, 상기 실시예 1-5에서는 모두 2종 이상의 이무수물 모노머와 2종 이상의 이무수물 모노머를 이용하여 반응시켰다는 점에서 서로 다르다.

[0074] 비교예 1

[0075] 31.25 g (0.098 mole)의 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘(TFMB) 및 227.16 g의 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)을 3구 플라스크에 넣고, 30℃에서 교반하여 완전히 용해시킨 후, 다시 44.47 g (0.097 mole)의 p-페닐렌비스(트리멜리테이트무수물)(TAHQ)을 넣고, 계속 교반하여 25℃에서 24시간 반응시켜 비교예 1에 따른 폴리아믹산 용액을 얻었다. 이 비교예에서, 이무수물 모노머 및 디아민 모노머의 중량은 반응 용액 전체 중량의 약 25 wt%를 차지했다. $[(31.25+44.47)/(31.25+44.47+227.16) \times 100\%=25\%]$.

[0076] 비교예 2

[0077] 13.78 g (0.127 mole)의 p-페닐렌디아민(PDA) 및 250.58 g의 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)을 3구 플라스크에 넣고, 30℃에서 교반하여 완전히 용해시킨 후, 다시 56.90 g (0.124 mole)의 p-페닐렌비스(트리멜리테이트무수물)(TAHQ)을 넣고, 계속 교반하여 25℃에서 24시간 반응시켜 비교예 2에 따른 폴리아믹산 용액을 얻었다. 이 비교예에서, 이무수물 모노머 및 디아민 모노머의 중량은 반응 용액 전체 중량의 약 22 wt%를 차지했다. $[(13.78+56.90)/(13.78+56.90+250.58) \times 100\%=22\%]$.

[0078] 비교예 3

[0079] 25.74 g (0.088 mole)의 1,3-비스(4-아미노페녹시)벤젠(TPE-R) 및 260.28 g의 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)을 3구 플라스크에 넣고, 30℃에서 교반하여 완전히 용해시킨 후, 다시 39.33 g (0.085 mole)의 p-페닐렌비스(트리멜리테이트무수물)(TAHQ)을 넣고, 계속 교반하여 25℃에서 24시간 반응시켜 비교예 3에 따른 폴리아믹산 용액을 얻었다. 이 비교예에서, 이무수물 모노머 및 디아민 모노머의 중량은 반응 용액 전체 중량의 약 20 wt%를 차지했다.

다. $[(25.74+39.33)/(25.74+39.33+260.28) \times 100\% = 20\%]$.

[0080] 폴리이미드 수지의 특성 측정

[0081] 상기 실시예 및 비교예에 따른 폴리아믹산 용액의 조성 성분과 비율을 하기 표 1에 정리했다. 실시예 및 비교예에 따른 폴리아믹산 용액(폴리이미드 수지 전구체)을 이미드화하여 폴리이미드 박막을 제조한 후, 그 IR 스펙트럼, 유전상수(Dk), 유전손실인자(Df), 선형 열팽창계수(CTE), 유리전이온도(Tg) 및 결정화 온도(Tc)를 측정했다. 도 1a, 도 2a, 도 3a, 도 4a 및 도 5a는 각각 실시예 1-5에 따른 폴리이미드 수지의 IR 스펙트럼이고, 도 1b, 도 2b, 도 3b, 도 4b 및 도 5b는 각각 실시예 1-5에 따른 폴리이미드 수지의 DSC(Differential Scanning Calorimeter, 시차주사열량계) 스펙트럼이다. 그리고 데이터 측정 결과를 하기 표 2에 정리했다.

[0082] [표 1] 실시예 및 비교예에 따른 폴리이미드 박막의 조성

	이무수물 모노머			디아민 모노머				이무수물+디아민 모노머 (wt%)	이무수물 모노머/디아민 모노머 (몰비)
	TAHQ (몰수)	6FDA (몰수)	PEADA (몰수)	TMB (몰수)	PDA (몰수)	TPE-R (몰수)	BAPP (몰수)		
실시예1	0.091		0.005	0.076	0.017	0.008		23	0.95
실시예2	0.087	0.005		0.082			0.009	25	1.01
실시예3	0.102		0.011	0.091	0.017	0.006		24	0.99
실시예4	0.083	0.009		0.074	0.014		0.005	21	0.99
실시예5	0.078	0.009	0.005	0.078	0.014			22	1.00
비교예1	0.097			0.098				25	0.99
비교예2	0.124				0.127			22	0.98
비교예3	0.085					0.088		20	0.97

[0083] [표 2] 실시예 및 비교예에 따른 폴리이미드 박막의 특성

	Dk	Df	CTE	Tg	Tc
실시예 1	3.18	0.005	27	207	266
실시예 2	3.08	0.004	29	200	252
실시예 3	3.14	0.005	31	211	278
실시예 4	3.11	0.005	32	213	270
실시예 5	3.20	0.006	28	206	245
비교예 1	3.17	0.011	28	N/A	N/A
비교예 2	3.30	0.015	15	N/A	N/A
비교예 3	3.09	0.007	56	233	N/A

[0084]

[0085] 표 2의 각 특성은, 폴리아믹산 용액을 이용하여 박막을 제조한 후 다시 아래 방법으로 측정하였다.

[0086] 유전상수(dielectric constant, Dk):

[0087] 측정기(브랜드: Agilent; 모델: HP4291)를 이용하여, 10GHz 조건에서 IPC-TM-650-2.5.5.9 표준 방법으로 측정했다.

[0088] 유전손실인자(dissipation factor, Df):

[0089] 측정기(브랜드: Agilent; 모델: HP4291)를 이용하여, 10GHz 조건에서 IPC-TM-650-2.5.5.9 표준 방법으로 측정했다.

[0090] 선형 열팽창계수(Coefficient of thermal expansion, CTE):

[0091] 열역학 분석에 의해, 무게 3g/막두께 20 μm, 승온 속도 10℃/분에서 시편을 연장시키는 것에 의해 50 내지 200℃ 범위에서의 평균값을 산출하여 선형 열팽창계수로 하였다. 선형 열팽창이 작은 재료는 회로기판 제조시 가열 베이킹 공정에서 과도하게 변형되는 것을 방지하여 생산 라인의 고 수율을 유지할 수 있다.

[0092] 유리전이온도(glass transition temperature, Tg) 및 결정화 온도(Tc):

[0093] SII Nano Technology에서 제조한 시차주사열량계(DSC-6220)를 이용하여 측정하였다. 질소가스 분위기에서 폴리이미드 수지가 하기 조건의 열 이력을 받도록 한다. 열 이력 조건은, 1차 승온(승온 속도 10℃/min)을 한 후 냉각시키고(냉각 속도 30℃/min), 그후 2차 승온(승온 속도 10℃/min)을 하는 것이다. 본 발명에서의 유리전이온도는 1차 승온, 또는 2차 승온시 관측된 값을 판독하여 결정하는 것이다. 결정화 온도는 1차 강온시 관측된 방열 피크의 피크값을 판독하여 결정하는 것이다.

[0094] 고주파 회로는 신호 전송 속도와 품질을 필요로 하며, 이 두 가지에 영향을 미치는 요인은 전송 재료의 전기적 특성, 즉 재료의 유전상수(Dk)와 유전손실인자(Df)이다. 이하 신호 전송 공식을 이용하여 설명한다.

$$\alpha_d = 0.9106 \times \sqrt{\epsilon_R} \times F_{GHz} \times \tan\delta$$

[0095] α_d : 전송 손실(transmission loss)

[0097] ϵ_R : 유전상수(Dk)

[0098] F_{GHz} : 주파수(frequency)

[0099] $\tan \delta$: 유전손실인자(Df)

[0100] 상기 식으로부터 알 수 있듯이, Df의 영향은 Dk보다 크므로, Df 값이 작을 수록 그 전송 손실도 작으며, 고주파 재료로서 더욱 적합하다.

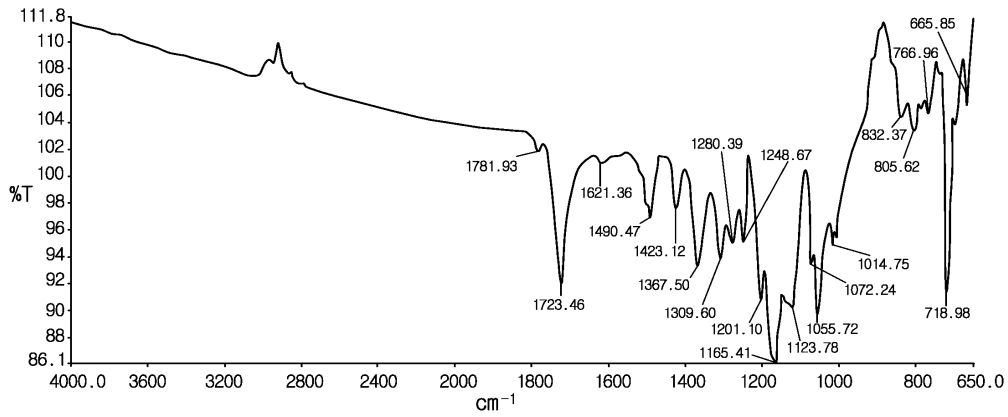
[0101] 표 1, 표 2로부터 알 수 있듯이, 본 발명의 실시예 1-5에서 2종 이상의 이무수물 모노머 및 2종 이상의 디아민 모노머를 이용하여 제조한 폴리이미드 수지는, 비교예에서 1종 이무수물 및 1종 디아민 모노머를 이용하여 제조한 폴리이미드 수지에 비해, 낮은 유전손실인자(Df) 및 선형 열팽창계수(CTE)를 가진다. 이는 단일 이무수물 모노머(예를 들어 TAHQ)의 방향족 에스테르 관능기와 이미드 관능기가 거대한 평면 공진 구조를 형성하고, 이 거대한 평면 구조가 폴리아믹산 용액(폴리이미드 수지 전구체)이 폴리이미드 고분자의 배열을 형성하는 상황에 영향을 미쳐, 배열이 불규칙적이 되고 결정도가 낮아졌기 때문이다. 이에 반해, 본 실시예는 TAHQ를 주된 이무수물 모노머로 하는 것 외에, 분자량 400-600인 다른 이무수물 모노머를 추가로 도입하여, 수지 속의 이미드기의 함량을 유지하여 유전상수의 상승을 방지하는 한편, 방향족 폴리에스테르 관능기의 배열을 유도하여, 형성된 폴리이미드 수지의 결정성이 향상하고, 나아가 유전손실인자가 낮은 폴리이미드 수지를 얻을 수 있다. 실험 결과로부터 볼 때, 비교예 1-3은 다른 이무수물 모노머, 예를 들어 6FDA와 PBADA를 이용하지 않는 경우에, 그로부터 형성된 폴리이미드 박막은 무결정성의 투명막이다. 그러나 실시예 1-5와 같이 적정량의 6FDA와 PBADA를 넣은 후, 그 고분자의 Tg와 Tc는 큰 변화가 있으며, 제조된 폴리이미드 박막은 모두 결정성의 반투명막이다.

[0102] 한편, 비교예를 이용하여 폴리이미드 수지 특성에 대한 서로 다른 디아민 모노머의 영향을 분석할 수 있다. 비교예 1을 실시예와 비교하면, 그 CTE의 차이는 크지 않으나, 실시예의 Df값은 비교적 작다. 비교예 2는 PDA 디아민 모노머를 이용하였으며, 그 CTE는 현저히 작으나 Df값은 높았다. 비교예 3은 TPE-R 디아민 모노머를 이용하였으며, Df는 낮았으나, 실시예 1-5의 결정성 고분자에는 미치지 못했다. 이는 비직선 구조의 디아민 모노머, 예를 들어 TPE-R, BAPP 등은 그 결합각 회전 입체 배치 변화 장애가 작아 낮은 Df값을 갖지만 CTE값이 크기 때문이다. 직선 구조의 디아민 모노머, 예를 들어 PDA, TFMB 등은 Df가 높았으나 CTE값이 낮았다. 본 발명의 실시예는 2종 이상의 디아민 모노머를 혼합함으로써(예를 들어, 직선 구조와 비직선 구조의 디아민 모노머를 혼합 가능), 낮은 Df값과 낮은 CTE의 양자 사이에서 밸런스를 찾아 고주파 기판에 적용하는데 적합한 폴리이미드 수지를 얻을 수 있다.

[0103] 본 발명은 실시예를 이용하여 상기와 같이 설명하였으나, 이들 실시예는 본 발명을 한정하는 것은 아니다. 본 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 본 발명의 기술 사상을 벗어나지 않는 범주에서 이들 실시예에 대해 등가적 실시 또는 변경을 할 수 있다. 따라서, 본 발명의 보호 범위는 후술하는 특허청구범위를 기준으로 한다.

도면

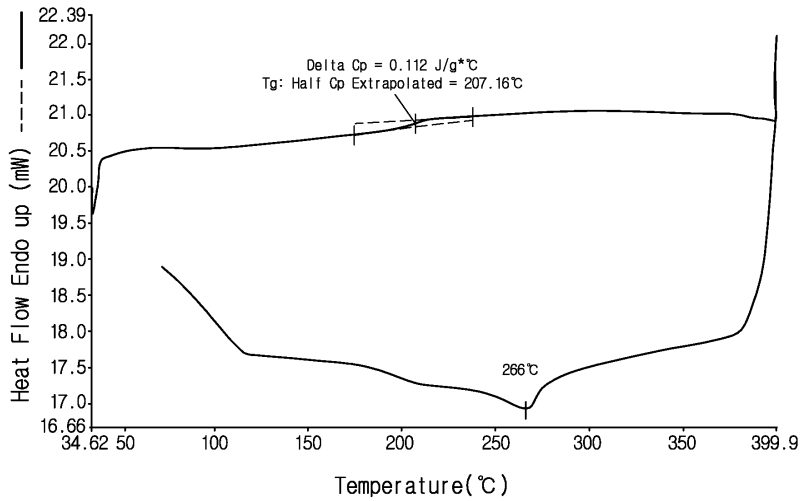
도면1a



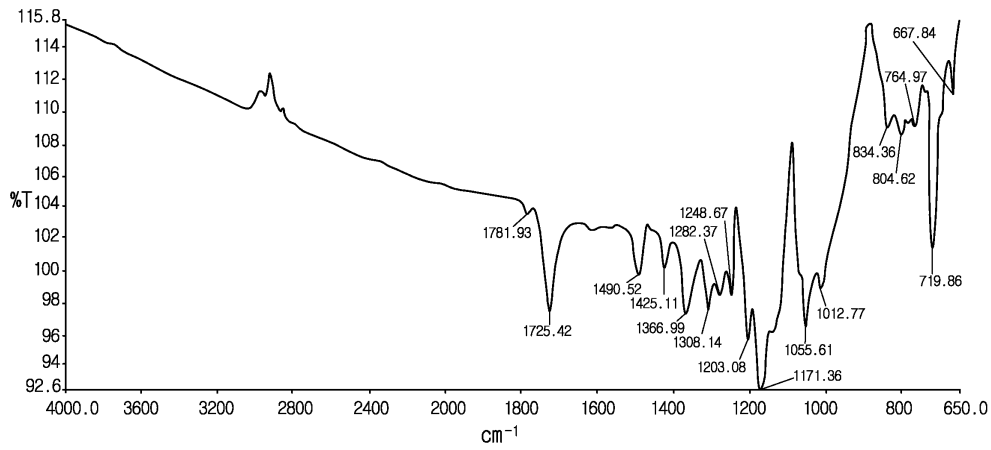
흡수피크표

- 1781cm⁻¹ : 이מיד & 방향족 에스테르 흡수피크(C=O in plane)
- 1723cm⁻¹ : 이מיד 흡수피크(out of plane)
- 1367cm⁻¹ : 이מיד 흡수피크(C-N-C stretching)
- 1621, 1490, 1423cm⁻¹ : Aromatic C=C stretching
- 718cm⁻¹ : 이מיד 흡수피크(C=O bending)
- 1280, 1248, 1201, 1165cm⁻¹ : 방향족 에스테르 흡수피크(C-O stretching)

도면1b

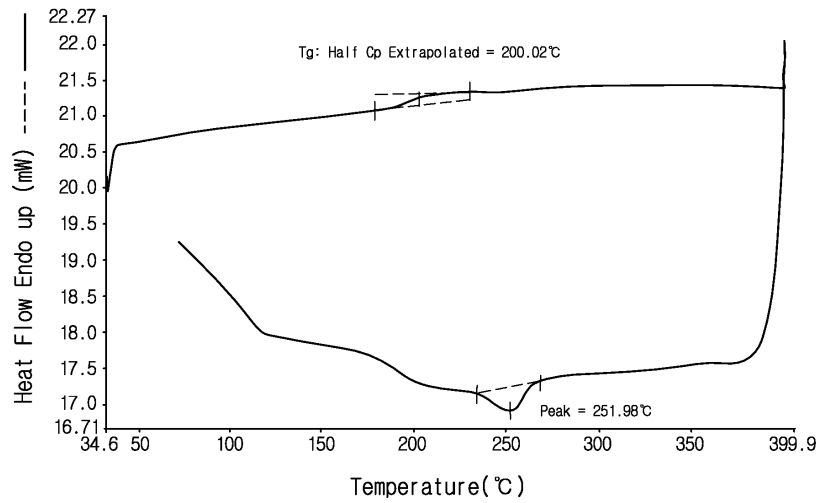


도면2a

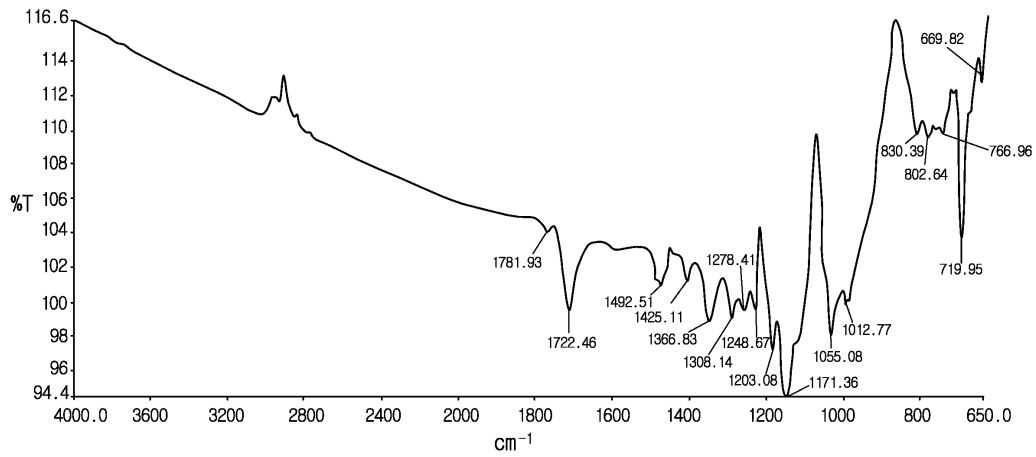


- 흡수피크표
- 1781 cm⁻¹ : 이מיד & 방향족 에스테르 흡수피크(C=O in plane)
 - 1725 cm⁻¹ : 이מיד 흡수피크(out of plane)
 - 1366 cm⁻¹ : 이מיד 흡수피크(C-N-C stretching)
 - 1490, 1425 cm⁻¹ : Aromatic C=C stretching
 - 719 cm⁻¹ : 이מיד 흡수피크(C=O bending)
 - 1282, 1248, 1203, 1171 cm⁻¹ : 방향족 에스테르 흡수피크(C-O stretching)

도면2b



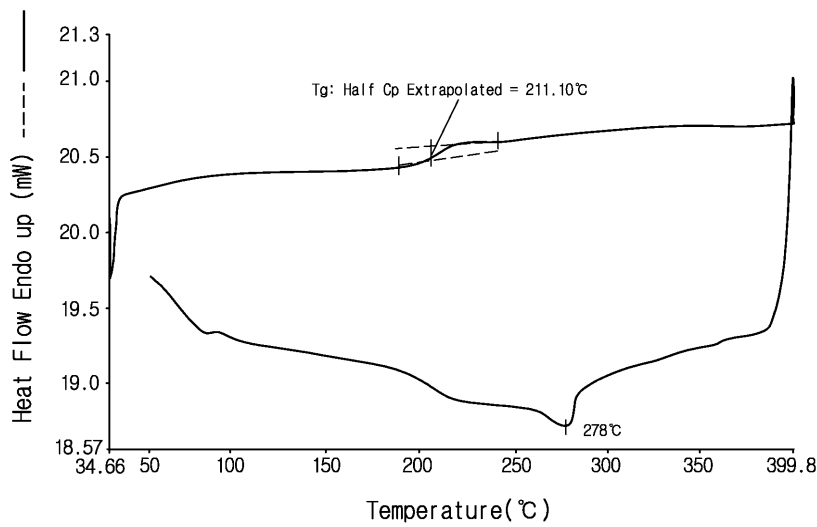
도면3a



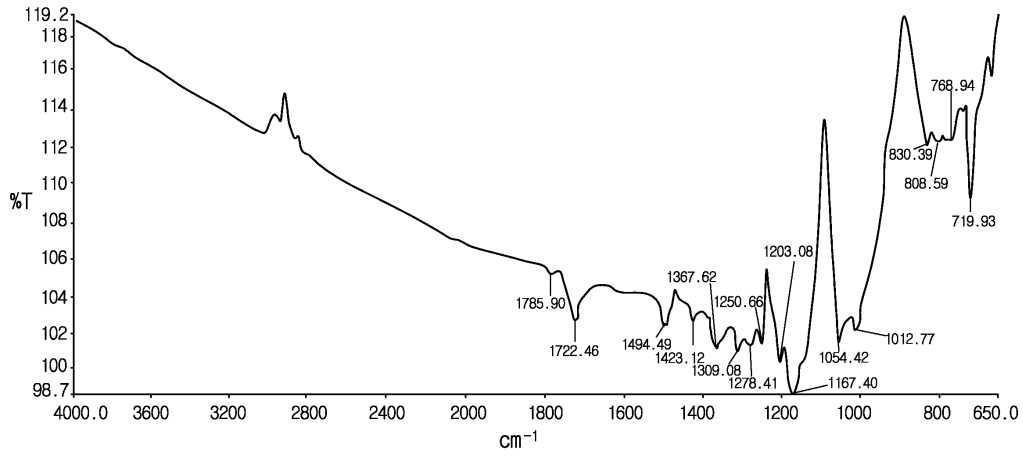
흡수피크표

- 1781 cm⁻¹ : 이מיד & 방향족 에스테르 흡수피크(C=O in plane)
- 1722 cm⁻¹ : 이מיד 흡수피크(out of plane)
- 1366 cm⁻¹ : 이מיד 흡수피크(C-N-C stretching)
- 1492, 1425 cm⁻¹ : Aromatic C=C stretching
- 719 cm⁻¹ : 이מיד 흡수피크(C=O bending)
- 1278, 1248, 1203, 1171 cm⁻¹ : 방향족 에스테르 흡수피크(C-O stretching)

도면3b

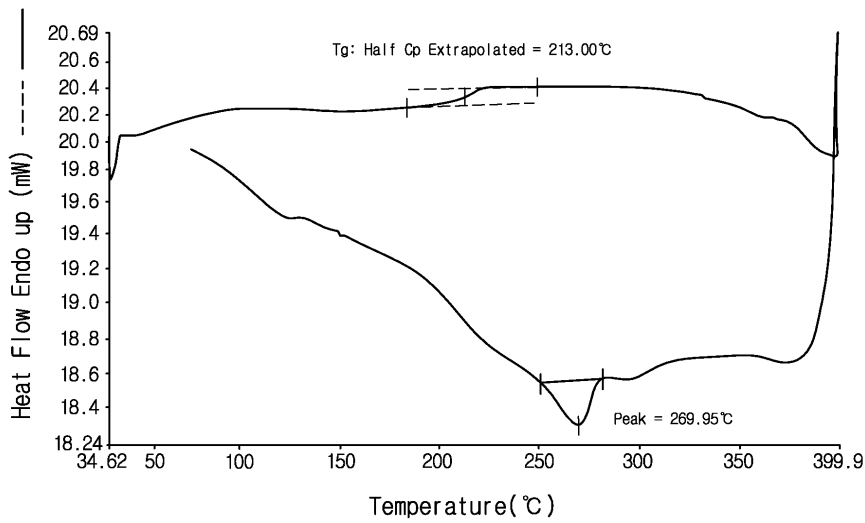


도면4a

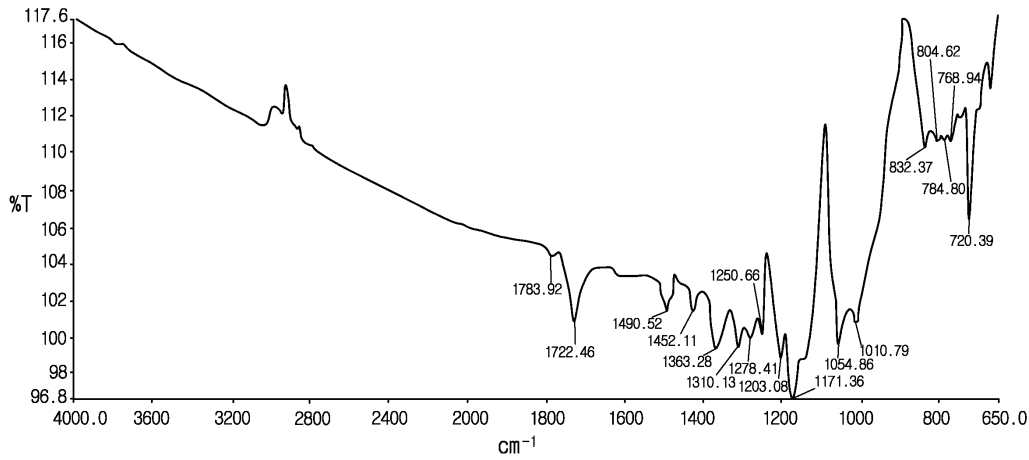


- 흡수피크표
- 1785 cm^{-1} : 이מיד & 방향족 에스테르 흡수피크(C=O in plane)
 - 1722 cm^{-1} : 이מיד 흡수피크(out of plane)
 - 1367 cm^{-1} : 이מיד 흡수피크(C-N-C stretching)
 - 1494, 1423 cm^{-1} : Aromatic C=C stretching
 - 719 cm^{-1} : 이מיד 흡수피크(C=O bending)
 - 1278, 1250, 1203, 1167 cm^{-1} : 방향족 에스테르 흡수피크(C-O stretching)

도면4b

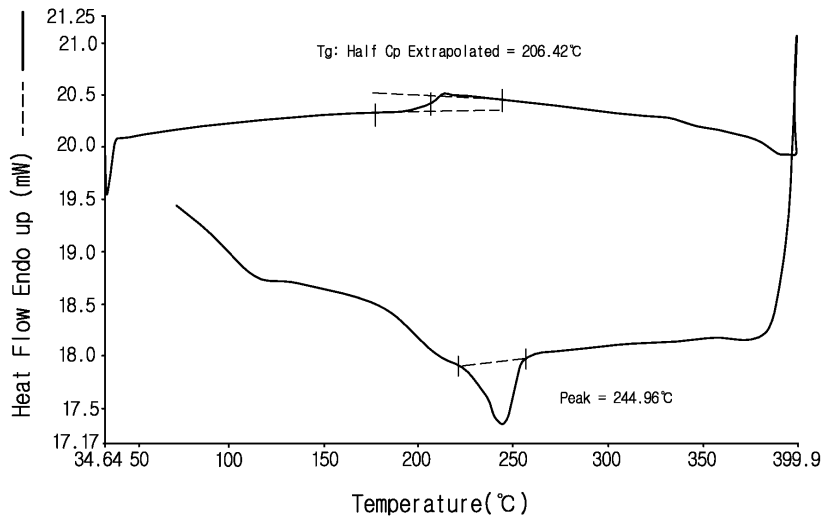


도면5a



흡수피크표
 1783cm⁻¹ : 이미드 & 방향족 에스테르 흡수피크(C=O in plane)
 1722cm⁻¹ : 이미드 흡수피크(out of plane)
 1363cm⁻¹ : 이미드 흡수피크(C-N-C stretching)
 1490, 1425cm⁻¹ : Aromatic C=C stretching
 720cm⁻¹ : 이미드 흡수피크(C=O bending)
 1278, 1250, 1203, 1171cm⁻¹ : 방향족 에스테르 흡수피크(C-O stretching)

도면5b



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 제3항

【변경전】

4,4'-(4,4'-이소프로필리덴디페녹시)비스(프탈산무 수물)을 포함하고,

【변경후】

4,4'-(4,4'-이소프로필리덴디페녹시)비스(프탈산무 수물)을 더 포함하고,

【직권보정 2】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 제2항

【변경전】

4,4'-(헥사플루오로이소프로필리덴)비스-프탈산무수 물을 포함하고,

【변경후】

4,4'-(헥사플루오로이소프로필리덴)비스-프탈산무수 물을 더 포함하고,