



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0074731
(43) 공개일자 2022년06월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08K 9/08 (2006.01) C08F 2/22 (2006.01)
C08F 214/26 (2006.01) C08F 292/00 (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01) C08K 3/36 (2006.01)
C08K 9/06 (2006.01) C08L 27/18 (2006.01)
C08L 79/08 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C08K 9/08 (2013.01)
C08F 2/22 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-0143951

(22) 출원일자 2021년10월26일

심사청구일자 2021년10월26일

(30) 우선권주장

1020200162598 2020년11월27일 대한민국(KR)

(71) 출원인

엘지전자 주식회사

서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)

인하대학교 산학협력단

인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)

(72) 발명자

이준석

서울특별시 서초구 양재대로11길 19 LG전자 특허센터

유동주

서울특별시 서초구 양재대로11길 19 LG전자 특허센터

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인(유한)케이비케이

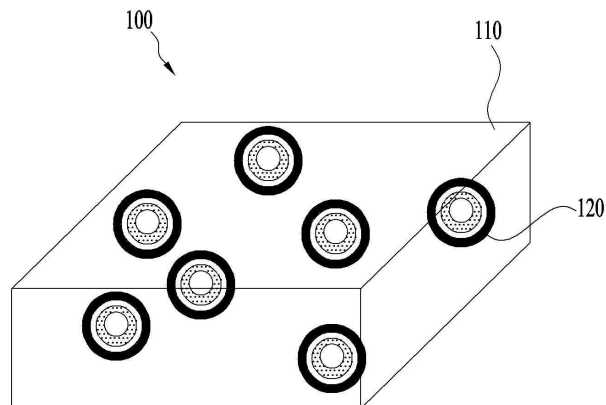
전체 청구항 수 : 총 25 항

(54) 발명의 명칭 복합 폴리이미드 필름, 그 제조 방법, 및 이를 이용한 인쇄 회로 기판

(57) 요약

본 발명은 고주파 회로를 위한 기판 분야에 적용 가능하며, 예를 들어 복합 폴리이미드 필름, 그 제조 방법, 및 이를 이용한 인쇄 회로 기판에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은, 폴리이미드를 포함하는 복합 폴리이미드 필름에 있어서, 폴리이미드를 포함하는 필름 모체; 및 상기 필름 모체에 포함되고, 무기입자 상에 불소 고분자 피막이 형성된 필러 입자를 다수 포함하여 구성될 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08F 214/26 (2013.01)

C08F 292/00 (2013.01)

C08J 5/18 (2021.05)

C08K 3/36 (2013.01)

C08K 9/06 (2013.01)

C08L 27/18 (2013.01)

C08L 79/08 (2013.01)

C08J 2379/08 (2013.01)

C08J 2427/18 (2013.01)

(72) 발명자

조성문

서울특별시 서초구 양재대로11길 19 LG전자 특허센터

이진균

인천광역시 연수구 해돋이로84번길 30, 106동 102호(송도동, 송도금호어울림아파트)

최승수

서울특별시 관악구 호암로 399, 302동 1301호(신림동, 삼성산주공아파트)

명세서

청구범위

청구항 1

폴리이미드를 포함하는 복합 폴리이미드 필름에 있어서,

폴리이미드를 포함하는 필름 모체; 및

상기 필름 모체에 포함되고, 무기입자 상에 불소 고분자 피막이 형성된 필러 입자를 다수 포함하는 것을 특징으로 하는 복합 폴리이미드 필름.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 무기입자는 실리카(SiO_2) 입자인 것을 특징으로 하는 복합 폴리이미드 필름.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 실리카 입자는 중공 실리카 또는 메조포러스 실리카 입자인 것을 특징으로 하는 복합 폴리이미드 필름.

청구항 4

제2항에 있어서, 상기 실리카 입자에 의하여 상기 필름 내에 포함되는 공기의 부피비는 상기 전체 필름 대비 4.8 내지 20.6%인 것을 특징으로 하는 복합 폴리이미드 필름.

청구항 5

제2항에 있어서, 상기 실리카 입자의 기공의 적어도 일부에 상기 불소 고분자가 위치하는 것을 특징으로 하는 복합 폴리이미드 필름.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 불소 고분자 피막은 상기 복합 폴리이미드 필름의 유전률 및 흡습성 중 적어도 어느 하나를 감소시키기 위한 것을 특징으로 하는 복합 폴리이미드 필름.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 불소 고분자는 폴리테트라 플루오로에틸렌(Polytetrafluoroethylene; PTFE)인 것을 특징으로 하는 복합 폴리이미드 필름.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 필러 입자는 상기 전체 필름 대비 10 내지 40 중량비(wt. %)로 포함되는 것을 특징으로 하는 복합 폴리이미드 필름.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 필러 입자는 상기 전체 필름 대비 8 내지 35 부피비로 포함되는 것을 특징으로 하는 복합 폴리이미드 필름.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 필러 입자의 크기는 100 내지 1000 nm인 것을 특징으로 하는 복합 폴리이미드 필름.

청구항 11

제1항에 있어서, 상기 필러 입자는 상기 기판 모체에 분산되어 분포하는 것을 특징으로 하는 복합 폴리이미드

필름.

청구항 12

폴리이미드를 포함하는 필름 모체에 무기입자 상에 불소 고분자 피막이 형성된 필러 입자를 다수 포함하는 복합 폴리이미드 필름; 및

상기 복합 폴리이미드 필름 상에 형성되는 회로 패턴을 포함하여 구성되는 것을 특징으로 하는 인쇄 회로 기판.

청구항 13

폴리이미드를 포함하는 복합 폴리이미드 필름의 제조 방법에 있어서,

무기입자를 표면처리 하는 단계;

상기 무기입자를 용매에 분산시키는 단계;

상기 무기입자에 불소화 고분자 피막을 중합시켜 필러 입자를 형성하는 단계;

상기 필러 입자를 폴리아믹산 용매에 분산시키는 단계; 및

상기 폴리아믹산 용액을 필름으로 제조하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 복합 폴리이미드 필름의 제조 방법.

청구항 14

제13항에 있어서, 상기 무기입자를 표면처리 하는 단계는, 상기 무기입자의 표면을 반응성 실레인(reactive silane)으로 처리하는 것을 특징으로 하는 복합 폴리이미드 필름의 제조 방법.

청구항 15

제13항에 있어서, 상기 무기입자를 표면처리 하는 단계는, 상기 무기입자에 소수성을 부여하는 것을 특징으로 하는 복합 폴리이미드 필름의 제조 방법.

청구항 16

제13항에 있어서, 상기 불소 고분자는 폴리테트라 플루오로에틸렌(Polytetrafluoroethylene; PTFE)인 것을 특징으로 하는 복합 폴리이미드 필름의 제조 방법.

청구항 17

제16항에 있어서, 상기 필러 입자를 형성하는 단계는,

상기 표면 처리된 무기입자와 중합 개시제를 반응기에 투입하는 단계; 및

Tetrafluoroethylene(TFE) 단량체를 투입해 유화중합시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 복합 폴리이미드 필름의 제조 방법.

청구항 18

제13항에 있어서, 상기 무기입자를 용매에 분산시키는 단계는 불소계 유화제를 투입하여 물에 분산시키는 것을 특징으로 하는 복합 폴리이미드 필름의 제조 방법.

청구항 19

제13항에 있어서, 상기 무기입자는 실리카(SiO_2) 입자인 것을 특징으로 하는 복합 폴리이미드 필름의 제조 방법.

청구항 20

제19항에 있어서, 상기 실리카 입자에 의하여 상기 필름 내에 포함되는 공기의 부피비는 상기 전체 필름 대비 4.8 내지 20.6%인 것을 특징으로 하는 복합 폴리이미드 필름의 제조 방법.

청구항 21

제19항에 있어서, 상기 실리카 입자의 기공의 적어도 일부에 상기 불소 고분자가 위치하는 것을 특징으로 하는 복합 폴리이미드 필름의 제조 방법.

청구항 22

제13항에 있어서, 상기 불소 고분자 피막은 상기 복합 폴리이미드 필름의 유전률 및 흡습성 중 적어도 어느 하나를 감소시키기 위한 것을 특징으로 하는 복합 폴리이미드 필름의 제조 방법.

청구항 23

제13항에 있어서, 상기 필러 입자의 크기는 100 내지 1000 nm인 것을 특징으로 하는 복합 폴리이미드 필름의 제조 방법.

청구항 24

제13항에 있어서, 상기 필러 입자는 상기 전체 필름 대비 8 내지 35 부피비로 포함되는 것을 특징으로 하는 복합 폴리이미드 필름의 제조 방법.

청구항 25

제13항에 있어서, 상기 필러 입자는 상기 전체 필름 대비 10 내지 40 중량비(wt. %)로 포함되는 것을 특징으로 하는 복합 폴리이미드 필름의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 고주파 회로를 위한 기판 분야에 적용 가능하며, 예를 들어 복합 폴리이미드 필름, 그 제조 방법, 및 이를 이용한 인쇄 회로 기판에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 사회의 발전과 더불어 가전제품의 소형화가 진행되고 있다. 가전제품의 소형화에는 유연한 인쇄 회로 기판(Flexible Printed Circuit Board; FPCB)의 존재를 빼놓을 수 없다.

[0003] 가전제품의 메인보드에는 리지드 인쇄 회로 기판(PCB)이 사용되는데, 여러가지 기능을 부여하기 위해 많은 부품과 메인보드와 접속해야 할 필요가 있다. 이러한 경우 FPCB는 높은 접속성에 의하여 소형화에 기여할 수 있다.

[0004] 최근에는 옥외에서도 무선을 사용하여 인터넷에 접속하는 것이 가능하며, 노트북 컴퓨터, 스마트폰에는 전파 수신 기능이 표준으로 갖춰져 있다.

[0005] 통신 기술의 발전으로 인터넷 접속 속도가 점점 빨라지고 있다. 현재는 4G에서 5G로 전환되는 시기이며, 향후 기가헤르츠(GHz) 대역을 사용하여 새로운 고속 통신을 사용하는 시대가 열리고 있다. 5G 표준에 의하면 밀리미터 파장(mm Wavelength)을 가지며, 이는 대략 24 내지 100 GHz의 주파수에 해당할 수 있다.

[0006] 지금까지 FPCB의 재료로서 초내열성 고분자 재료인 폴리이미드가 사용되어 왔다. 폴리이미드가 사용되어 온 이유로서는 회로를 형성할 때에 사용하는 동박과의 치수 안정성, 부품 실장 시의 반전 내열성이 우수했던 점이 크다.

[0007] 그러나 폴리이미드에는 전하 이동에 의한 분극의 크기와 흡수율이 크다는 결점이 있었다. 이 결점으로 인해 유전율이나 유전 손실이 커져서 전송 손실이 커진다는 문제가 있다.

[0008] 이러한 문제점은 GHz 대역의 고속 통신을 사용하는 시대(5G 이후)에서는 더 부각되고 있다. 또한, GHz 대역의 고속 통신에 적합한 재료가 개발되기 시작했기 때문에 이러한 폴리이미드의 결점에 대한 개선 요구가 높아지고 있다.

[0009] 이와 같이, 5G 통신이 시작되면 송수신 속도는 급격히 빨라지지만 신호가 직진성이 강하고 또한 손실이 커진다.

이를 극복하기 위해 현재 서브6, 5G 스마트폰에서는 신호 손실이 적은 층간 절연체로 액정의 일종인 LCP나 폴리이미드(PI) 소재를 사용하고 있다.

[0010] LCP의 경우 가격이 고가이고 기판 제조시 가공성 및 동박과의 접착력이 약해 문제가 발생할 소지가 크다.

[0011] 또한, 폴리이미드(PI)의 경우 높은 흡습성으로 인한 유전손실의 증가로 향후 mmWave 주파수대를 사용하는 5G 스마트폰에 적용이 어려운 한계를 가지고 있다.

[0012] 따라서 폴리이미드의 장점을 유지하면서 큰 분극과 흡수율을 해결한 새로운 폴리이미드 재료의 개발을 요구받고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 본 발명의 해결하고자 하는 기술적 과제는 고주파 5G 영역에서 층간 절연체에 복합화되어 신호 손실을 줄일 수 있는 복합 폴리이미드 필름, 그 제조 방법, 및 이를 이용한 인쇄 회로 기판을 제공하고자 한다.

[0014] 또한, 고온에서도 열적으로 안정적이며, 유전율 및 흡습성이 감소한 유/무기 복합 필러 입자를 포함하는 복합 폴리이미드 필름, 그 제조 방법, 및 이를 이용한 인쇄 회로 기판을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0015] 예시적인 실시예에 의하면, 무기입자(일례로, 실리카 입자) 표면에 불소계 모노머의 중합과정을 통해 불소 고분자를 무기입자에 화학적으로 결합시켜 필러 입자를 제조하고, 이 필러 입자를 폴리아믹산 용액과 혼합하여 복합 폴리이미드 박막을 제조할 수 있다.

[0016] 상기 과제를 해결하기 위한 제1관점으로서, 본 발명은, 폴리이미드를 포함하는 복합 폴리이미드 필름에 있어서, 폴리이미드를 포함하는 필름 모체; 및 상기 필름 모체에 포함되고, 무기입자 상에 불소 고분자 피막이 형성된 필러 입자를 다수 포함하여 구성될 수 있다.

[0017] 예시적인 실시예에 의하면, 상기 무기입자는 실리카(SiO_2) 입자일 수 있다.

[0018] 예시적인 실시예에 의하면, 상기 실리카 입자는 중공 실리카 또는 메조포러스 실리카 입자일 수 있다.

[0019] 예시적인 실시예에 의하면, 상기 실리카 입자에 의하여 상기 필름 내에 포함되는 공기의 부피비는 상기 전체 필름 대비 4.8 내지 20.6%일 수 있다.

[0020] 예시적인 실시예에 의하면, 상기 실리카 입자의 기공의 적어도 일부에 상기 불소 고분자가 위치할 수 있다.

[0021] 예시적인 실시예에 의하면, 상기 불소 고분자 피막은 상기 복합 폴리이미드 필름의 유전율 및 흡습성 중 적어도 어느 하나를 감소시키기 위한 것일 수 있다.

[0022] 예시적인 실시예에 의하면, 상기 불소 고분자는 폴리테트라 플루오로에틸렌(Polytetrafluoroethylene; PTFE)일 수 있다.

[0023] 예시적인 실시예에 의하면, 상기 필러 입자는 상기 전체 필름 대비 10 내지 40 중량비(wt. %)로 포함될 수 있다.

[0024] 예시적인 실시예에 의하면, 상기 필러 입자는 상기 전체 필름 대비 8 내지 35 부피비로 포함될 수 있다.

[0025] 예시적인 실시예에 의하면, 상기 필러 입자의 크기는 100 내지 1000 nm일 수 있다.

[0026] 예시적인 실시예에 의하면, 상기 필러 입자는 상기 기판 모체에 분산되어 분포할 수 있다.

[0027] 상기 과제를 해결하기 위한 제2관점으로서, 본 발명은, 폴리이미드를 포함하는 필름 모체에 무기입자 상에 불소 고분자 피막이 형성된 필러 입자를 다수 포함하는 복합 폴리이미드 필름; 및 상기 복합 폴리이미드 필름 상에 형성되는 회로 패턴을 포함하여 구성될 수 있다.

[0028] 상기 과제를 해결하기 위한 제3관점으로서, 본 발명은, 폴리이미드를 포함하는 복합 폴리이미드 필름의 제조 방법에 있어서, 무기입자를 표면처리 하는 단계; 상기 무기입자를 용매에 분산시키는 단계; 상기 무기입자에 불소화 고분자 피막을 중합시켜 필러 입자를 형성하는 단계; 상기 필러 입자를 폴리아믹산 용매에 분산시키는 단계;

및 상기 폴리아믹산 용액을 필름으로 제조하는 단계를 포함할 수 있다.

- [0029] 예시적인 실시예에 의하면, 상기 무기입자를 표면처리 하는 단계는, 상기 무기입자의 표면을 반응성 실레인(reactive silane)으로 처리할 수 있다.
- [0030] 예시적인 실시예에 의하면, 상기 무기입자를 표면처리 하는 단계는, 상기 무기입자에 소수성을 부여할 수 있다.
- [0031] 예시적인 실시예에 의하면, 상기 불소 고분자는 폴리테트라 플루오로에틸렌(Polytetrafluoroethylene; PTFE)일 수 있다.
- [0032] 예시적인 실시예에 의하면, 상기 필리 입자를 형성하는 단계는, 상기 표면 처리된 무기입자와 중합 개시제를 반응기에 투입하는 단계; 및 Tetrafluoroethylene (TFE) 단량체를 투입해 유화중합시키는 단계를 포함할 수 있다.
- [0033] 예시적인 실시예에 의하면, 상기 무기입자를 용매에 분산시키는 단계는 불소계 유화제를 투입하여 물, 또는 N,N-dimethylformamide (DMF), N,N-diethylacetamide (DEAc), N,N-dimethylacetamide (DMAc), N-methyl-2-pyrrolidinone (NMP) 등에 분산시킬 수 있다.

발명의 효과

- [0034] 본 발명의 예시적인 실시예에 의하면, 고주파 5G 영역에서 층간 절연체에 복합화되어 신호 손실을 줄일 수 있는 저유전 고분자-무기입자 복합 필러 입자 및 이 필러 입자가 모체 내에 다수 분산된 복합 폴리이미드 필름을 제공할 수 있다.
- [0035] 이와 같은 필러 입자는 통신 기관 소재의 층간 절연체로 널리 사용되고 있는 폴리이미드와의 복합화를 통해 5G 스마트폰 기관 및 IF 케이블에 적용시 유전특성을 향상시켜 전송 손실을 최소화할 수 있다. 또한, 향후 5G 통신이 활용될 자동차, 건축, IOT 제품으로 확대 적용이 가능할 것으로 기대될 수 있다.
- [0036] 또한, 본 발명의 예시적인 실시예에 의하면, 무기입자 표면에 불소계 모노머의 중합과정을 통해 불소 고분자를 무기입자에 화학적으로 결합시켜 고온에서도 열적으로 안정적이며, 유전을 및 흡습성이 감소한 유/무기 복합 필러 입자를 제공할 수 있다.
- [0037] 또한, 불소화 고분자 피막은 친수성 무기입자에 소수성을 부여하여 흡습성을 낮추고, 불소화 고분자 고유의 낮은 유전특성이 적용되어 피막이 형성된 무기입자도 낮은 유전상수를 가질 수 있다.
- [0038] 나아가, 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따르면, 여기에서 언급하지 않은 추가적인 기술적 효과들도 있다. 당업자는 명세서 및 도면의 전취지를 통해 이해할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0039] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 복합 폴리이미드 필름을 나타내는 개념도이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 복합 폴리이미드 필름의 실리카 입자의 일례를 나타내는 개략도이다.
- 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 복합 폴리이미드 필름의 실리카 입자의 다른 예를 나타내는 개략도이다.
- 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 복합 폴리이미드 필름의 제조 과정을 나타내는 순서도이다.
- 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 복합 폴리이미드 필름의 제조 과정을 도식화하여 나타내는 도식도이다.
- 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 복합 폴리이미드 필름의 사진이다.
- 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 복합 폴리이미드 필름의 필러 입자의 사진이다.
- 도 8 및 도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 복합 폴리이미드 필름의 필러 입자의 예들을 나타내는 사진이다.
- 도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 복합 폴리이미드 필름의 필러 입자의 다른 예를 나타내는 사진이다.
- 도 11은 본 발명의 일 실시예에 따른 복합 폴리이미드 필름의 필러 입자의 원소 매핑을 나타내는 사진이다.
- 도 12는 본 발명의 일 실시예에 따른 복합 폴리이미드 필름의 무기입자의 열중량분석 결과의 일례를 나타내는 그래프이다.
- 도 13은 본 발명의 일 실시예에 따른 복합 폴리이미드 필름의 무기입자의 열중량분석 결과의 다른 예를 나타내는 그래프이다.

도 14는 본 발명의 일 실시예에 따른 복합 폴리이미드 기판이 적용된 인쇄 회로 기판의 일례를 나타내는 단면 개략도이다.

도 15는 본 발명의 일 실시예에 따른 복합 폴리이미드 기판이 적용된 인쇄 회로 기판의 다른 예를 나타내는 단면 개략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0040] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 명세서에 개시된 실시 예를 상세히 설명하되, 도면 부호에 관계없이 동일하거나 유사한 구성요소는 동일한 참조 번호를 부여하고 이에 대한 중복되는 설명은 생략하기로 한다. 이하의 설명에서 사용되는 구성요소에 대한 접미사 "모듈" 및 "부"는 명세서 작성의 용이함만이 고려되어 부여되거나 혼용되는 것으로서, 그 자체로 서로 구별되는 의미 또는 역할을 갖는 것은 아니다. 또한, 본 명세서에 개시된 실시 예를 설명함에 있어서 관련된 공지기술에 대한 구체적인 설명이 본 명세서에 개시된 실시 예의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다. 또한, 첨부된 도면은 본 명세서에 개시된 실시 예를 쉽게 이해할 수 있도록 하기 위한 것일 뿐, 첨부된 도면에 의해 본 명세서에 개시된 기술적 사상이 제한되는 것으로 해석되어서는 아니 됨을 유의해야 한다.
- [0041] 나아가, 설명의 편의를 위해 각각의 도면에 대해 설명하고 있으나, 당업자가 적어도 2개 이상의 도면을 결합하여 다른 실시예를 구현하는 것도 본 발명의 권리범위에 속한다.
- [0042] 또한, 층, 영역 또는 기판과 같은 요소가 다른 구성요소 "상(on)"에 존재하는 것으로 언급될 때, 이것은 직접적으로 다른 요소 상에 존재하거나 또는 그 사이에 중간 요소가 존재할 수도 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다.
- [0043] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 복합 폴리이미드 필름을 나타내는 개념도이다.
- [0044] 도 1을 참조하면, 복합 폴리이미드 필름(100)은 폴리이미드를 포함하는 필름 모체(110), 그리고 이 필름 모체(110)에 포함되고, 무기입자 상에 불소 고분자(또는 불소화 고분자) 피막이 형성된 필러 입자(120)를 다수 포함하여 구성될 수 있다.
- [0045] 이러한 필러 입자(120)를 이루는 무기입자는 실리카 입자(SiO_2 ; 122 또는 125)일 수 있다. 예시적인 실시예에 의하면, 실리카 입자는 중공 실리카 또는 메조포러스 실리카 입자일 수 있다.
- [0046] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 복합 폴리이미드 필름의 실리카 입자의 일례를 나타내는 개략도이다. 또한, 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 복합 폴리이미드 필름의 실리카 입자의 다른 예를 나타내는 개략도이다.
- [0047] 먼저, 도 2를 참조하면, 필러 입자(120)의 무기입자로서 중공 실리카(122)가 이용된 예를 나타내고 있다. 도 2는 구형 입자의 일부분을 도식적으로 나타내고 있다. 중공 실리카(122)는 구형 입자의 내부에 중공(123)이 위치하는 실리카 입자이다. 중공(123)에는 공기가 채워져 있다.
- [0048] 이러한 중공 실리카(122)의 외측에는 불소 고분자 피막(121)이 형성될 수 있다. 이러한 불소 고분자 피막(121)은 중공 실리카(122) 입자의 외측을 전체적으로 코팅한 상태를 이룰 수 있다.
- [0049] 즉, 도 2를 참조하면, 중공 실리카(122)는 구형의 내부 공간인 중공(123)에 공기가 채워져 있고, 이 중공(123)의 외측에는 실질적으로 균일한 두께의 실리카(SiO_2) 셸이 위치할 수 있다. 이러한 실리카 셸의 외측에는 불소 고분자 피막(121)이 실질적으로 균일한 두께를 이루어 위치할 수 있다.
- [0050] 다음, 도 3을 참조하면, 필러 입자(120)의 무기입자로서 메조 포러스 실리카(125)가 이용된 예를 나타내고 있다. 도 2와 마찬가지로, 도 3은 구형 입자의 일부분을 도식적으로 나타내고 있다. 메조 포러스 실리카(125)는 구형 입자의 내부에 기공(126)이 서로 연결되어 위치하는 형태의 실리카 입자이다.
- [0051] 자연 상태의 메조 포러스 실리카(125)의 기공(126)에는 공기가 채워져 있을 수 있으나, 본 발명의 일 실시예에 따라 필러 입자(120)로 이용된 메조 포러스 실리카(125)의 기공(126)에는 불소 고분자 피막(124)에 연결된 불소 고분자가 위치할 수 있다.
- [0052] 즉, 메조 포러스 실리카(125)의 기공(126)에는 불소 고분자 피막(124)의 형성 과정에서 불소 고분자가 적어도 일부분에 채워져 있을 수 있다. 도 3에서는 메조 포러스 실리카(125)의 기공(126)의 전체에 불소 고분자가 채워진 상태를 도시하고 있다.
- [0053] 예시적인 실시예에 의하면, 불소 고분자 및 불소 고분자 피막(121, 124)는 폴리테트라 플루오로에틸렌

(Polytetrafluoroethylene; PTFE)일 수 있다.

- [0054] 예시적인 실시예에 의하면, 필러 입자(120)는 필름 모체(110)에 분산되어 분포할 수 있다.
- [0055] 이러한 불소 고분자 피막(121)은 복합 폴리이미드 필름(100)의 유전률 및 흡습성 중 적어도 어느 하나를 감소시키기 위한 것일 수 있다.
- [0056] 예시적인 실시예에 의하면, 필러 입자(120)는 전체 필름(100) 대비 10 내지 40 중량비(wt. %)로 포함될 수 있다.
- [0057] 필러 입자(120)의 성분비가 10 중량비(wt. %)보다 낮을 경우에는 필러 입자(120)가 유전율 향상에 미치는 영향이 미비할 수 있다.
- [0058] 또한, 필러 입자(120)의 성분비가 40 중량비(wt. %)보다 클 경우에는 필름(100)의 기계적 물성이 급격히 저하될 가능성이 있다.
- [0059] 위와 같이 무기입자로서 실리카 입자(122)가 사용된 경우, 실리카 입자(122)에 의하여 복합 폴리이미드 필름(100) 내에 포함되는 공기의 부피비는 전체 필름(100) 대비 4.8 내지 20.6%일 수 있다.
- [0060] 일례로, 실리카 입자(122)에 의하여 복합 폴리이미드 필름(100) 내에 포함되는 공기의 부피비가 전체 필름(100) 대비 4.8%인 경우는 필러 입자(120)가 전체 필름(100) 대비 10 중량비(wt. %) 포함된 경우에 해당할 수 있다.
- [0061] 또한, 실리카 입자(122)에 의하여 복합 폴리이미드 필름(100) 내에 포함되는 공기의 부피비가 전체 필름(100) 대비 20.6%인 경우는 필러 입자(120)가 전체 필름(100) 대비 40 중량비(wt. %) 포함된 경우에 해당할 수 있다.
- [0062] 한편, 예시적인 실시예에 의하면, 필러 입자(120)는 전체 필름(100) 대비 8 내지 35%의 부피비로 포함될 수 있다.
- [0063] 마찬가지로, 필러 입자(120) 부피비가 전체 필름(100) 대비 8%인 경우는 필러 입자(120)가 전체 필름(100) 대비 10 중량비(wt. %) 포함된 경우에 해당할 수 있다.
- [0064] 또한, 필러 입자(120) 부피비가 전체 필름(100) 대비 35%인 경우는 필러 입자(120)가 전체 필름(100) 대비 40 중량비(wt. %) 포함된 경우에 해당할 수 있다.
- [0065] 예시적인 실시예에 의하면, 필러 입자(120)의 크기는 100 내지 1000 nm일 수 있다. 여기서 필러 입자(120)의 크기는 필러 입자(120)의 직경을 의미할 수 있다.
- [0066] 필러 입자(120)의 크기가 100 nm보다 작을 경우에는 불소 고분자의 코팅 후 입자 응집현상이 커져서 필름 모체(110) 내부에서 균일한 분산이 어려울 수 있다.
- [0067] 또한, 필러 입자(120)의 크기가 1000 nm보다 클 경우에는 복합 폴리이미드 필름(100)을 일반적으로 많이 사용되는 인쇄 회로 기판 소재용 폴리이미드 필름의 두께(일례로, 25 μm 또는 50 μm)로 제조 시 박막의 표면상태가 저하될 가능성이 존재할 수 있다.
- [0068] 한편, 예시적인 실시예에 의하면, 불소 고분자 피막(121, 124)의 두께는 10 내지 60 nm일 수 있다.
- [0069] 일례로, 복합 폴리이미드 필름(100)의 제조시 사용되는 계면활성제, 개시제, 불소 단량체의 함량에 따라 불소 고분자 피막(121, 124)의 코팅 두께는 달라질 수 있다.
- [0070] 이때, 불소 고분자 피막(121, 124)의 코팅 두께가 10 nm보다 작을 경우, 실리카의 흡습율을 저감시키는 효과가 현저히 감소할 수 있다.
- [0071] 또한, 불소 고분자 피막(121, 124)의 코팅 두께가 60 nm보다 클 경우, 과도한 중합반응으로 인해 불소끼리만 중합되어 생성되는 호모폴리머의 양이 증가할 수 있다. 아울러 필러 입자(120)의 응집이 발생하는 정도가 커질 수 있다.
- [0072] 한편, 예시적인 실시예에 의하면, 불소 고분자 피막(121, 124)의 함량은 필러 입자(120) 전체의 10 내지 30 중량비(wt. %)에 해당할 수 있다.
- [0073] 통신 기술의 발전으로 인터넷 접속 속도가 점점 빨라지고 있다. 현재는 4G에서 5G로 전환되는 시기이며, 향후 기가헤르츠(GHz) 대역을 사용하여 새로운 고속 통신을 사용하는 시대가 열리고 있다. 5G 표준에 의하면 밀리미터 파장(mm Wavelength)을 가지며, 이는 대략 24 내지 100 GHz의 주파수에 해당할 수 있다.

- [0074] 지금까지 FPCB의 재료로서 초내열성 고분자 재료인 폴리이미드가 사용되어 왔다. 폴리이미드가 사용되어 온 이 유로서는 회로를 형성할 때에 사용하는 동박과의 치수 안정성, 부품 실장 시의 반전 내열성이 우수했던 점이 크 다.
- [0075] 그러나 폴리이미드에는 전하 이동에 의한 분극의 크기와 흡수율이 크다는 결점이 있었다. 이 결점으로 인해 유 전율이나 유전 손실이 커져서 전송 손실이 커진다는 문제가 있다.
- [0076] 이러한 문제점은 GHz 대역의 고속 통신을 사용하는 시대(5G 이후)에서는 더 부각되고 있다. 또한, GHz 대역의 고속 통신에 적합한 재료가 개발되기 시작했기 때문에 이러한 폴리이미드의 결점에 대한 개선 요구가 높아지고 있다.
- [0077] 이와 같이, 5G 통신이 시작되면 송수신 속도는 급격히 빨라지지만 신호가 직진성이 강하고 또한 손실이 커진다. 이를 극복하기 위해 현재 서브6, 5G 스마트폰에서는 신호 손실이 적은 층간 절연체로 액정의 일종인 LCP나 폴리 이미드(PI) 소재를 사용하고 있다.
- [0078] LCP의 경우 가격이 고가이고 기판 제조시 가공성 및 동박과의 접착력이 약해 문제가 발생할 소지가 크다.
- [0079] 또한, 폴리이미드(PI)의 경우 높은 흡습성으로 인한 유전손실의 증가로 향후 mmWave 주파수대를 사용하는 5G 스 마트폰에 적용이 어려운 한계를 가지고 있다.
- [0080] 따라서, 본 발명의 예시적인 실시예에 의하면, 고주파 5G 영역에서 층간 절연체에 복합화되어 신호 손실을 줄일 수 있는 저유전 고분자-무기입자 복합 필러 입자(120) 및 이 필러 입자(120)가 모체(110) 내에 다수 분산된 복 합 폴리이미드 필름(100)을 제공할 수 있다.
- [0081] 이와 같은 필러 입자(120)는 통신 기판 소재의 층간 절연체로 널리 사용되고 있는 폴리이미드와의 복합화를 통 해 5G 스마트폰 기판 및 IF 케이블에 적용시 유전특성을 향상시켜 전송 손실을 최소화할 수 있다. 또한, 향후 5G 통신이 활용될 자동차, 건축, IOT 제품으로 확대 적용이 가능할 것으로 기대될 수 있다.
- [0082] 이상과 같이, 본 발명의 예시적인 실시예에 의하면, 무기입자 표면에 불소계 모노머의 중합과정을 통해 불소 고 분자를 무기입자에 화학적으로 결합시켜 고온에서도 열적으로 안정적이며, 유전율 및 흡습성이 감소한 유/무기 복합 필러 입자(120)를 제공할 수 있다.
- [0083] 또한, 이러한 필러 입자(120)가 폴리이미드 필름 모체에 분산시켜, 이러한 특성을 가지는 복합 폴리이미드 필름 (100)을 제조할 수 있다.
- [0084] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 복합 폴리이미드 필름의 제조 과정을 나타내는 순서도이다. 또한, 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 복합 폴리이미드 필름의 제조 과정을 도식화하여 나타내는 도식도이다.
- [0085] 이하, 도 4 및 도 5를 참조하여, 본 발명의 일 실시예에 따른 복합 폴리이미드 필름의 제조 과정을 자세히 설명 한다.
- [0086] 이러한 제조 과정에 의하면, 무기입자(일례로, 실리카 입자) 표면에 불소계 모노머의 중합과정을 통해 불소 고 분자를 무기입자에 화학적으로 결합시켜 필러 입자(120)를 제조하고, 이 필러 입자(120)를 폴리이미드 용액과 혼합하여 복합 폴리이미드 박막을 제조할 수 있다.
- [0087] 이하, 무기입자는 실리카 입자인 경우를 예로 들어 설명한다. 즉, 이하의 설명에서 무기입자는 실리카 입자를 의미할 수 있다. 그러나 본 발명은 여기에 제한되지 않음은 물론이다.
- [0088] 일반적으로 중공 실리카 또는 다공성 무기입자는 친수성을 가지므로, 저유전 필러(filler)로 사용할 경우 흡습 성이 커지는 단점을 가질 수 있다. 본 발명이 실시예에 의하면, 이러한 단점을 억제하기 위해 중공 실리카 또는 다공성 무기입자의 표면에 불소 고분자 피막을 형성할 수 있다.
- [0089] 이와 같은 불소 고분자 피막이 형성된 무기입자를 폴리이미드 용액과 혼합하여 폴리이미드 필름을 제작하는 과 정에서 400 ℃에 이르는 높은 온도에서의 열처리 과정(imidization 공정)이 필요할 수 있다. 이때 불소 고분자 피막은 높은 열적 안정성을 기반으로 무기입자 표면에 결합되어 위에서 설명한 바와 같은 언급한 낮은 유전상수 및 낮은 흡습성을 유지할 수 있다.
- [0090] 도 4 및 도 5를 참조하여 본 발명의 일 실시예에 의한 복합 폴리이미드 필름의 구체적인 제조 과정을 설명하면 다음과 같다.

- [0091] 먼저, 필러 입자(120)로서 사용될 무기입자를 표면처리 하는 단계(S10)가 수행될 수 있다. 이러한 무기입자의 예로서 실리카 입자(121, 124)를 이용할 수 있다.
- [0092] 도 5(a)를 참조하면, 표면처리가 이루어지기 전의 실리카 입자(SiO_2)에는 하이드록시기(hydroxy group, 또는 히드록시기)가 부여된 상태일 수 있다.
- [0093] 하이드록시기는 작용기끼리 수소결합이 가능한 것이 큰 특징인데, 수소결합에 의하여 물과 친화성을 띠게 될 수 있다.
- [0094] 예시적인 실시예에 의하면, 이러한 무기입자를 표면처리 하는 단계(S10)는, 무기입자의 표면을 반응성 실레인(reactive silane)으로 처리하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0095] 예시적인 실시예에 의하면, 무기입자를 표면처리 하는 단계(S10)는, 무기입자에 소수성을 부여할 수 있다.
- [0096] 보다 구체적인 예로, 무기입자를 표면처리 하는 단계(S10)는, 기공을 가지는 실리카 또는 무기입자 표면을 비닐(vinyl)기 또는 메타크릴레이트(methacrylate)기 가지는 반응성 실레인(reactive silane)으로 처리할 수 있다(비닐 및 메타크릴레이트 실레인 처리).
- [0097] 즉, 기공을 가지는 실리카 또는 무기입자를 methanol, tetrahydrofuran, ethanol, dichloromethane 등 유기용제에 투입한 이후, Vinyl silane(vinyl triethoxysilane, 3-(Trimethoxysilyl)propyl methacrylate 등)을 투입하여 표면에 실레인(silane) 처리를 행할 수 있다.
- [0098] 이로 인하여 불소 고분자(일례로, PTFE)의 유화중합 시 실리카 입자와 TFE 단량체 사이의 상용성을 확보할 수 있고, 더불어 실리카 입자의 표면에 anchoring site를 구축할 수 있다.
- [0099] 즉, 예시적인 실시예에 의하면, 불소 고분자는 폴리테트라 플루오로에틸렌(Polytetrafluoroethylene; PTFE)일 수 있다.
- [0100] 다음, 표면처리된 무기입자를 용매에 분산시킬 수 있다(S20). 여기서 용매는 물일 수 있다. 즉, 표면처리된 무기입자를 용매에 분산시키는 과정은 수분산 과정일 수 있다(도 5(b)).
- [0101] 이러한 무기입자를 용매에 분산시키는 단계(S20)는 불소계 유화제를 투입하여 무기입자를 물에 분산시킬 수 있다.
- [0102] 구체적인 예로, 비닐 실레인(Vinylsilane) 처리된 실리카 입자(일례로 중공 실리카)를 PTFE의 유화중합에 사용되는 소량의 불소계 유화제에 투입하여 물에 분산시킬 수 있다.
- [0103] 즉, 중공 실리카 및 불소계 유화제를 탈이온수(Di-water)에 투입하고 소니케이터를 이용하여 실리카 입자를 수분산시킬 수 있다.
- [0104] 여기서, 불소계 유화제는 PFOA(Perfluorooctanoic acid), Perfluoro-3,6,9-trioxadecanoic acid, Perfluoro(2,5-dimethyl-3,6-dioxanonanoic acid 등을 이용할 수 있다.
- [0105] 이후, 무기입자에 불소화 고분자 피막을 중합시켜 필러 입자(120)를 형성할 수 있다(S30).
- [0106] 예시적인 실시예에 의하면, 필러 입자(120)를 형성하는 단계(S30)는, 표면 처리된 무기입자와 중합 개시제를 반응기에 투입하는 단계 및 Tetrafluoroethylene (TFE) 단량체를 투입해 유화중합시키는 단계를 포함할 수 있다.
- [0107] 비닐 실레인(Vinylsilane) 처리된 무기입자와, 중합 개시제(Ammonium persulfate; APS)를 고압 반응기에 투입하고 및 일정 온도(예로, 80°C)로 승온시킬 수 있다. 이후, 가스제거 과정(Degassing)을 진행 후 Tetrafluoroethylene(TFE) 단량체를 투입하여 유화중합을 진행할 수 있다(도 5(c)).
- [0108] 유화중합 결과물에서 불소화 고분자 피막이 형성된 실리카 입자는 스스로 상분리되어 회수가능할 수 있다.
- [0109] 이와 같은 과정을 통하여 불소 고분자 피막이 형성된 무기입자를 제조할 수 있다.
- [0110] 다음, 이와 같이 유화중합을 통하여 제조된 불소 고분자 피막이 형성된 무기입자를 포함하는 필러 입자(120)를 이용하여 복합 폴리이미드 필름을 제조할 수 있다(S40, S50).
- [0111] 이를 위하여, 먼저, 필러 입자(120)를 폴리아미산 용매에 분산시킬 수 있다(S40).
- [0112] 유화중합 결과물에서 불소 고분자 피막이 형성된 실리카 또는 무기입자를 분리하고, 이를 폴리아미산 용액과 혼

합할 수 있다.

- [0113] 특히, 불소 고분자(PTFE) 피막이 형성된 무기입자는 추가적인 분산제의 투입없이 바로 폴리아믹산을 용해시키는 용제인 N,N-dimethylformamide (DMF), N,N-diethylacetamide (DEAc), N,N-dimethylacetamide (DMAc) 및 N-Methyl-2-pyrrolidone (NMP)에 분산되는 특성을 가질 수 있음이 확인되었다.
- [0114] 이후, 폴리아믹산 용액을 필름으로 제조할 수 있다(S50).
- [0115] 즉, 무기입자-폴리아믹산 혼합액을 코팅하고, 이미드화 반응(imidization) 공정을 이용하여 불소 고분자 피막이 형성된 무기입자를 포함하는 필러 입자(120)를 포함하는 복합 폴리이미드 필름을 제조할 수 있다.
- [0116] 이하, 구체적인 실시예를 각 단계별로 자세히 설명한다.
- [0117] <실시예 1> 표면 처리된 중공 실리카 제조
- [0118] 용기(플라스크)에 기공을 가지는 메조포러스 실리카 또는 중공 실리카(일례로, 30 g)를 투입하고 에탄올(ethanol)(일례로, 500 mL)을 반응 용매로 사용하여 균일한 분산상을 얻기 위해 1시간 동안 교반 및 20분 동안 초음파 분산 (ultrasonication)을 진행하였다.
- [0119] 이 후, 암모니아 수용액, VTS(vinyl triethoxysilane)을 투입하여 상온, 질소 조건하에서 24 시간 동안 교반을 진행하였다.
- [0120] 처리된 실리카를 원심분리기를 이용하여 침전 시킨 후, 에탄올에 소니케이션(sonication)을 통한 재분산, 원심분리기를 이용한 재침전 과정을 3회 진행 후, 진공 오븐에서 24 시간동안 건조하여 수득하였다.
- [0121] <실시예 2> 유화중합 전 표면 처리된 중공 실리카 수분산 용액 제조
- [0122] 용기(비커)에 증류수 및 불소계 유화제인 PFOA (Perfluorooctanoic acid)을 투입 후, 30분 동안 교반 진행하였다.
- [0123] 이후, <실시예 1>에서 수득한 표면 처리된 기공을 가지는 실리카 또는 중공실리카 입자를 투입하고, 초음파 분산(sonication) 과정과 균질기(Homogenizer)를 이용한 분산 과정을 통해 침전되어 가라앉은 입자가 없을 때까지 분산시켜 수분산 용액을 제조하였다.
- [0124] <실시예 3> 불소화 고분자 피막이 형성된 중공 실리카 제조
- [0125] <실시예 2>에서 제조한 기공을 가지는 실리카 또는 중공실리카 입자 분산액과 개시제인 ammonium persulfate를 교압반응기에 투입한 후, 200 rpm으로 교반하였다.
- [0126] 잔존 산소를 제거하기 위해 N₂ bubbling 과정을 20 분 동안 진행하여 반응기 내부를 질소 조건으로 치환하고, 진공 펌프를 이용하여 감압 상태를 형성하였다.
- [0127] 또한, 추가적인 degassing을 위해 N₂, TFE(tetrafluoroethylene) 가스 조건으로 반응기를 치환하고 감압 상태로 만들어주는 과정을 진행하였다.
- [0128] 반응기 온도를 80 ℃, 교반 속도를 500 rpm으로 올린 후 TFE 가스를 충전하여 반응을 시작하였다.
- [0129] 이후, 반응기 압력이 2.66 bar로 떨어질 때까지 중합을 진행하고, TFE 가스를 배기시킴으로써 반응을 종결하였다.
- [0130] 중합체가 침전된 용액을 상온까지 냉각시킨 후 여과하여 70 ℃에서 12 시간, 150 ℃에서 12 시간 건조하여 불소 고분자가 코팅된 기공을 가지는 실리카 또는 중공 실리카를 수득하였다.
- [0131] <실시예 4> 기공을 가지는 PTFE-중공 실리카가 분산된 폴리이미드 박막 제조
- [0132] 25 mL vial에 <실시예 3>에서 제조한 PTFE-중공 실리카 복합체와 DEAc를 넣고 초음파 분산기를 이용하여 10분 동안 분산 진행하였다.
- [0133] 이후, PAA vanish를 투입하고, 초음파 분산기를 이용하여 10분 동안 분산을 진행하였다.
- [0134] PTFE-중공 실리카가 균일하게 분산된 PAA vanish 용액을 기관 상부에 스핀 코팅하고, N₂로 치환된 상자에서 hot plate를 이용하여 승온시키며 이미드화 반응 (imidization) 과정을 진행하였다.

- [0135] 이를 통해 폴리이미드 필름을 형성하였다. 이후, 폴리이미드 필름을 물에 3시간 이상 침지하여, 박리하고 잔존 수분을 제거하기 위해 진공 오븐에서 6 시간 동안 건조시켰다.
- [0136] 이와 같은 본 발명의 제조 방법에 의하면, 기공을 가지는 실리카 또는 무기입자 표면에 불소화 고분자 피막을 형성할 수 있다.
- [0137] 즉, 친수성을 가지는 실리카 또는 무기입자 표면에서 불소화 고분자 중합과정을 통해 피막을 형성할 수 있다.
- [0138] 불소화 고분자 피막은 친수성 무기입자에 소수성을 부여하여 흡습성을 낮추고, 불소화 고분자 고유의 낮은 유전 특성이 적용되어 피막이 형성된 무기입자도 낮은 유전상수를 가질 수 있다.
- [0139] 불소화 고분자 피막이 형성된 무기입자는 추가적인 분산제의 투입없이 폴리아믹산을 용해시키는 용제인 N,N-dimethylformamide (DMF), N,N-diethylacetamide (DEAc), N,N-dimethylacetamide (DMAc) 및 N-Methyl-2-pyrrolidone (NMP)에 분산되는 특성을 가질 수 있다.
- [0140] 무기입자 표면에 형성된 불소화 고분자 피막은 높은 열적 안정성을 가지고 있어 폴리이미드와의 복합 필름 제조 시 400 °C에 이르는 높은 열처리 온도에서도 안정적으로 입자 표면의 결착상태 유지하여 위와 같은 특성의 손실이 발생하지 않을 수 있다.
- [0141] 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 복합 폴리이미드 필름의 사진이다.
- [0142] 도 6을 참조하면, 불소 고분자 피막이 형성된 무기입자(중공 실리카)를 포함하는 필터 입자(120)이 이용하여 제작된 복합 폴리이미드 필름의 SEM(Scanning Electron Microscopy) 사진을 나타낸다.
- [0143] 도 6에서는 필터 입자(120)가 필름 모체(110)에 10 중량비(wt. %)로 포함된 상태의 복합 폴리이미드 필름의 SEM 사진을 나타내고 있다.
- [0144] 도시하는 바와 같이, 필름 모체(110)의 전체 영역에 있어서 필터 입자(120)가 고르게 분산되어 있는 것을 알 수 있다.
- [0145] 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 복합 폴리이미드 필름의 필터 입자의 사진이다.
- [0146] 도 7(A)는 불소 고분자 피막이 형성되기 전의 중공 실리카의 사진을 나타내고 있고, 도 7(B) 및 도 7(C)는 불소 고분자 피막이 형성된 후의 중공 실리카의 사진을 나타내고 있다.
- [0147] 도 7(B) 및 도 7(C)를 도 7(A)와 비교하면 불소 고분자 피막이 형성된 상태를 확인할 수 있다.
- [0148] 도 8 및 도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 복합 폴리이미드 필름의 필터 입자의 예들을 나타내는 사진이다. 도 8 및 도 9는 변경 유화제의 특성을 확인하기 위한 사진으로서, 도 8은 표면 이미지를 나타내고 있고, 도 9는 단면 이미지를 나타내고 있다.
- [0149] 도 8(A) 및 도 9(A)는 불소 고분자 피막이 형성되기 전의 중공 실리카의 사진을 나타내고 있다. 또한, 도 8(B) 및 도 9(B) 내지 도 8(E) 및 도 9(E)는 각각 유화제 함량 변경에 따른 필터 입자의 상태를 나타내고 있다.
- [0150] 도 8(B) 및 도 9(B)의 상태는 유화제가 0.2 중량비(wt. %) 이용되어 불소 고분자 피막이 53.0 ± 13.3 nm의 두께로 형성된 상태를 나타내고 있다.
- [0151] 도 8(C) 및 도 9(C)의 상태는 유화제가 0.2 중량비(wt. %) 이용되어 불소 고분자 피막이 40.5 ± 0.5 nm의 두께로 형성된 상태를 나타내고 있다.
- [0152] 도 8(D) 및 도 9(D)의 상태는 유화제가 0.4 중량비(wt. %) 이용되어 불소 고분자 피막이 47.6 ± 2.2 nm의 두께로 형성된 상태를 나타내고 있다.
- [0153] 도 8(E) 및 도 9(E)의 상태는 다른 종류의 유화제가 0.2 중량비(wt. %) 이용되어 불소 고분자 피막이 45.8 ± 2.1 nm의 두께로 형성된 상태를 나타내고 있다.
- [0154] 이와 같이, 변경 유화제를 사용하여 불소 고분자(PTFE)가 코팅된 중공 실리카의 합성이 가능함을 확인할 수 있다(FIB-SEM 사진).
- [0155] 변경 유화제를 사용하여 합성한 불소 고분자(PTFE)가 코팅된 중공 실리카의 FIB 형상 분석 결과, 불소 고분자 피막이 형성되기 전의 중공 실리카인 참조 시료인 도 8(A) 및 도 9(A) 대비 중공 실리카 직경은 약 5%, 피막의 두께는 약 37.7% 증가된 것으로 확인된다.

- [0156] 여기서 변경 유화제는 무기입자 또는 필러 입자(120)를 분산시키면서 추가적인 분산제의 투입없이 폴리아믹산을 용해시키는 용제에 분산되는 특성을 가지는 유화제를 의미할 수 있다.
- [0157] 도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 복합 폴리이미드 필름의 필러 입자의 다른 예를 나타내는 사진이다. 도 10은 무기입자로서 메조 포러스 실리카를 이용한 경우 형성된 필러 입자의 사진을 나타내고 있다.
- [0158] 도 10(A)는 불소 고분자 피막이 형성되기 전의 메조 포러스 실리카의 사진을 나타내고 있다. 또한, 도 10(B) 및 도 10(C)는 각각 분산 함량 변경에 따른 필러 입자의 상태를 나타내고 있다.
- [0159] 도 10(A)는 불소 고분자 피막이 형성되기 전의 메조포러스 실리카는 17.4 ± 2.6 nm의 입자 크기를 가진다.
- [0160] 도 10(B)는 분산제 0.2 중량비(wt. %)가 이용된 경우의 필러 입자의 사진으로서, 18.3 ± 0.5 nm의 입자 크기를 가진다.
- [0161] 또한, 도 10(C)는 분산제 0.4 중량비(wt. %)가 이용된 경우의 필러 입자의 사진으로서, 21.3 ± 2.5 nm의 입자 크기를 가진다.
- [0162] 이와 같은 결과는 불소 고분자(PTFE)가 코팅된 메조 포러스 실리카의 합성 후 PTFE 코팅 유무 확인을 위해 입자 크기와 EDS 조성분석 진행한 결과를 나타낸다.
- [0163] PTFE 코팅 유무를 확인하기 위해 SEM/EDS 분석결과, 도 10(A)의 시료와 도 10(B)의 시료의 입자 크기가 유사하며, 도 10(C)의 시료의 경우 도 10(A)의 시료 대비 입자크기가 약 22.4% 증가됨을 알 수 있다.
- [0164] 도 11은 본 발명의 일 실시예에 따른 복합 폴리이미드 필름의 필러 입자의 원소 매핑을 나타내는 사진이다.
- [0165] 또한, 아래의 표 1은 EDS 원소 매핑 결과를 나타낸다.

표 1

	at. %	
Spectrum Label	Spectrum 3	Spectrum 4
C	43.30	31.25
O	23.39	26.77
F	5.10	4.30
Si	28.21	37.67
Total	100.00	100.00

- [0166]
- [0167] 이와 같이, EDS 조성분석 결과, 탄소(C), 산소(O), 실리콘(Si), 불소(F)가 검출됨을 알 수 있다. 이에 따라, 필러 입자에서 불소 고분자 코팅이 이루어졌음을 확인할 수 있다.
- [0168] 도 12는 본 발명의 일 실시예에 따른 복합 폴리이미드 필름의 무기입자의 열중량분석 결과의 일례를 나타내는 그래프이다.
- [0169] 이러한 열중량분석(TGA)은 중공 실리카가 이용된 필러 입자의 PTFE의 질량을 파악하기 위해 진행된 결과를 나타낸다.
- [0170] 진공 오븐(Vacuum oven)에서 진공, 150 ℃, 6 시간 동안 건조를 진행한 후 TGA를 측정하였다.
- [0171] #3, #4 실리카-PTFE 시료의 분석결과, PTFE 열분해 온도인 500 내지 600 ℃ 부근에서 40% 정도의 질량 감소를 확인할 수 있다.
- [0172] 이를 분석하면 실리카 입자의 중량 대비 40% 정도 PTFE가 도입됨을 알 수 있다. 이를 고려하면, 필러 입자에서 불소 고분자는 실리카 입자의 중량 대비 20 내지 80% 정도 PTFE가 도입될 수 있다.

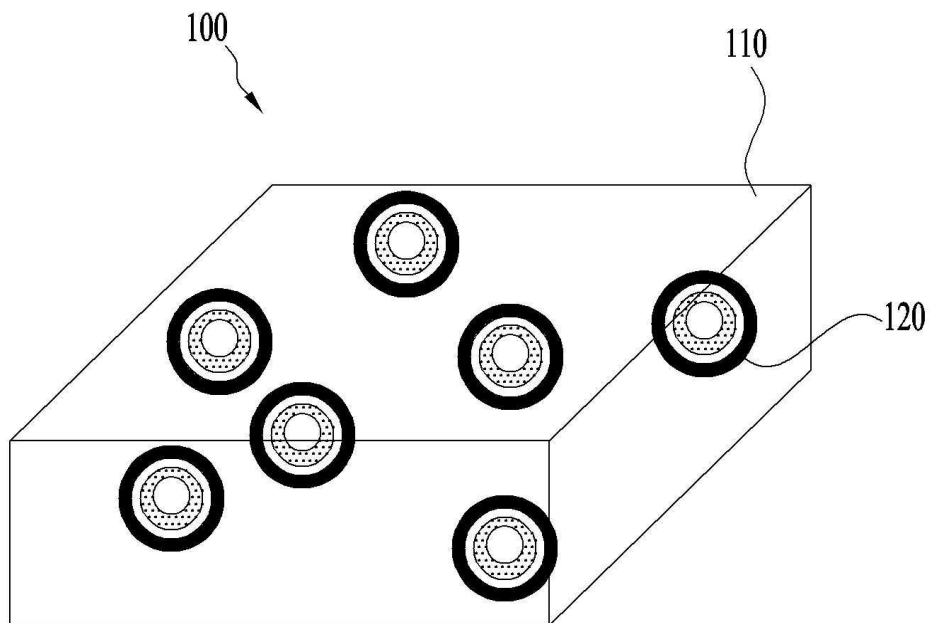
- [0173] 도 13은 본 발명의 일 실시예에 따른 복합 폴리이미드 필름의 무기입자의 열중량분석 결과의 다른 예를 나타내는 그래프이다.
- [0174] 이러한 열중량분석(TGA)은 메조 포러스 실리카가 이용된 필러 입자의 PTFE의 질량을 파악하기 위해 진행된 결과를 나타낸다.
- [0175] 본 분석결과를 보면, PTFE 코팅은 메조 포러스 중공실리카 중 약 41.3 내지 47.9 중량비(wt. %)를 차지함을 알 수 있다.
- [0176] 도 14는 본 발명의 일 실시예에 따른 복합 폴리이미드 기판이 적용된 인쇄 회로 기판의 일례를 나타내는 단면 개략도이다.
- [0177] 도 14를 참조하면, 복합 폴리이미드 필름(100) 상에 회로 패턴(210)이 형성된 인쇄 회로 기판(200)을 도시하고 있다.
- [0178] 이러한 복합 폴리이미드 기판(100)은 위에서 설명한 바와 같이, 폴리이미드를 포함하는 필름 모체(110), 그리고 이 필름 모체(110)에 포함되고, 무기입자 상에 불소 고분자 피막이 형성된 필러 입자(120)를 다수 포함하여 구성될 수 있다.
- [0179] 이와 같은 복합 폴리이미드 기판(100) 상에 회로 패턴(210)이 형성된 인쇄 회로 기판(200)은 폴리이미드의 치수 안정성을 유지하고, 저 유전율, 저 유전 손실을 달성할 수 있다. 아울러, 위에서 설명한 특징을 가지는 복합 폴리이미드 기판(100)은 저선팅창 계수, 높은 동박과의 접착 강도를 얻을 수 있다.
- [0180] 그 외에 설명되지 않은 부분은 위에서 도 1 내지 도 11을 참조하여 설명한 사항이 동일하게 적용될 수 있다.
- [0181] 도 15는 본 발명의 일 실시예에 따른 복합 폴리이미드 기판이 적용된 인쇄 회로 기판의 다른 예를 나타내는 단면 개략도이다.
- [0182] 도 15를 참조하면, 복합 폴리이미드 필름(100) 사이에 회로 패턴(220)이 형성된 인쇄 회로 기판(200)을 도시하고 있다.
- [0183] 이러한 복합 폴리이미드 필름(100)은 위에서 설명한 바와 같이, 폴리이미드를 포함하는 필름 모체(110), 그리고 이 필름 모체(110)에 포함되고, 무기입자 상에 불소 고분자 피막이 형성된 필러 입자(120)를 다수 포함하여 구성될 수 있다.
- [0184] 그 외에 설명되지 않은 부분은 위에서 도 1 내지 도 11을 참조하여 설명한 사항이 동일하게 적용될 수 있다.
- [0185] 이상의 설명은 본 발명의 기술 사상을 예시적으로 설명한 것에 불과한 것으로서, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 다양한 수정 및 변형이 가능할 것이다.
- [0186] 따라서, 본 발명에 개시된 실시 예들은 본 발명의 기술 사상을 한정하기 위한 것이 아니라 설명하기 위한 것이고, 이러한 실시 예에 의하여 본 발명의 기술 사상의 범위가 한정되는 것은 아니다.
- [0187] 본 발명의 보호 범위는 아래의 청구범위에 의하여 해석되어야 하며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 기술 사상은 본 발명의 권리범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.

부호의 설명

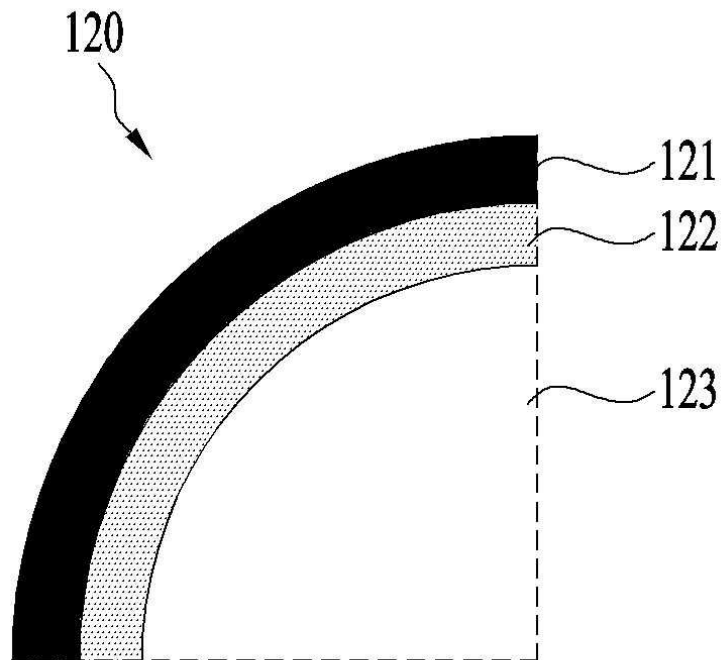
- [0188] 100: 복합 폴리이미드 필름
 110: 필름 모체
 120: 필러 입자
 121, 124: 불소 고분자 피막
 122: 중공 실리카
 125: 메조 포러스 실리카

도면

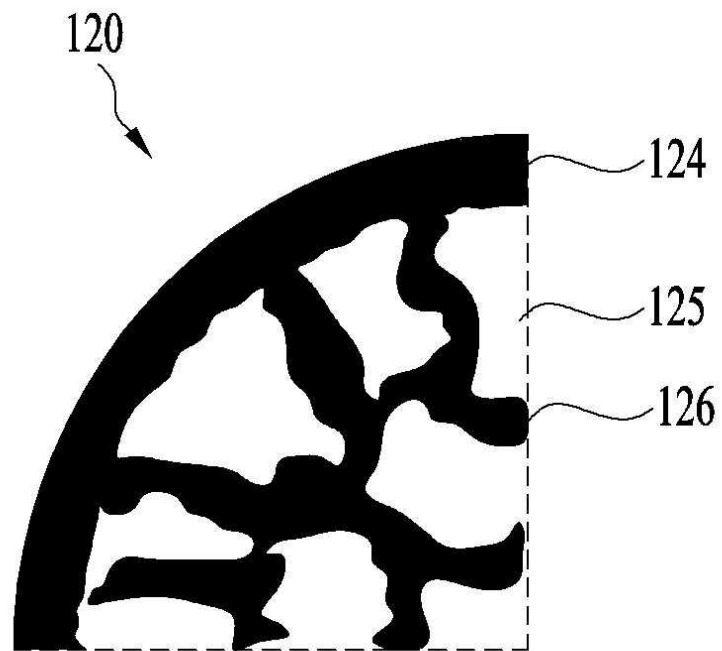
도면1



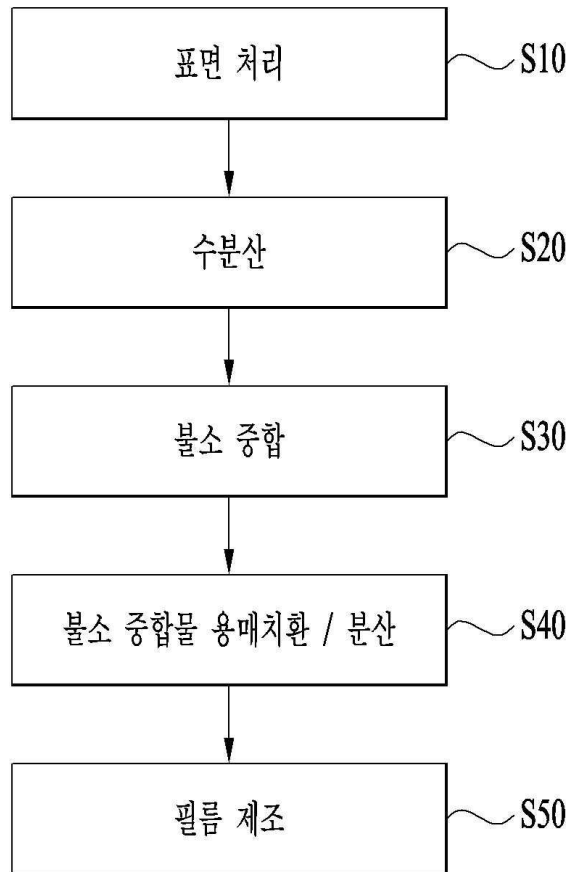
도면2



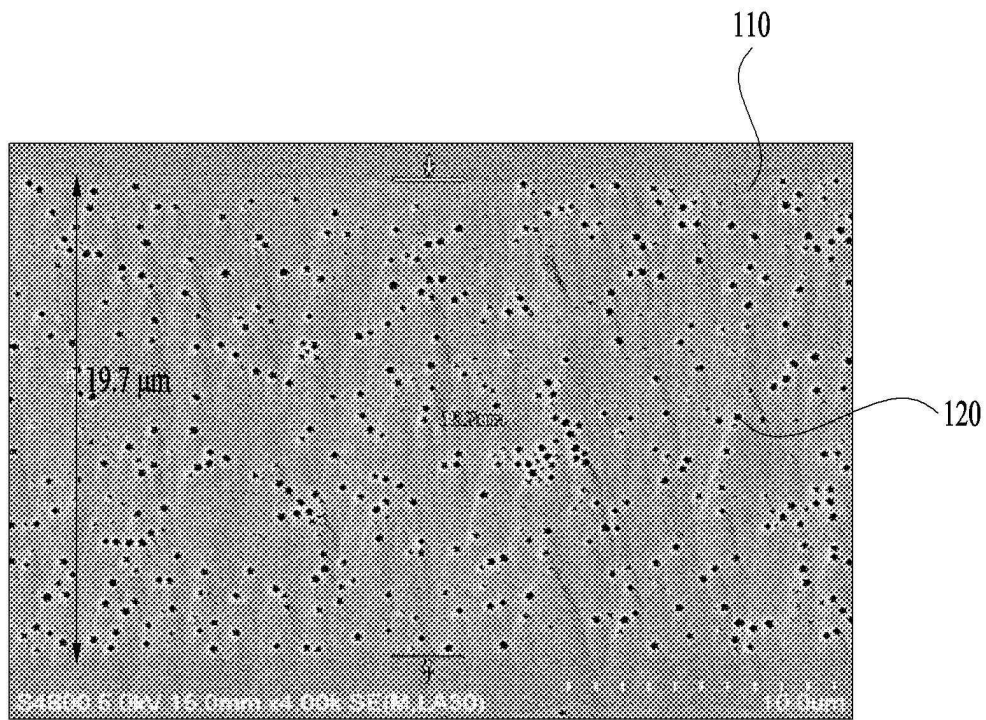
도면3



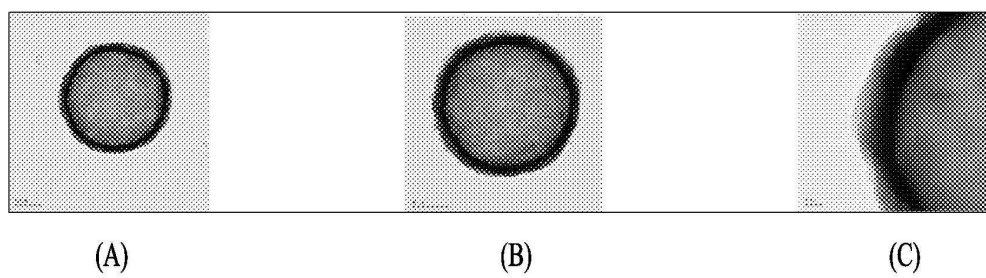
도면4



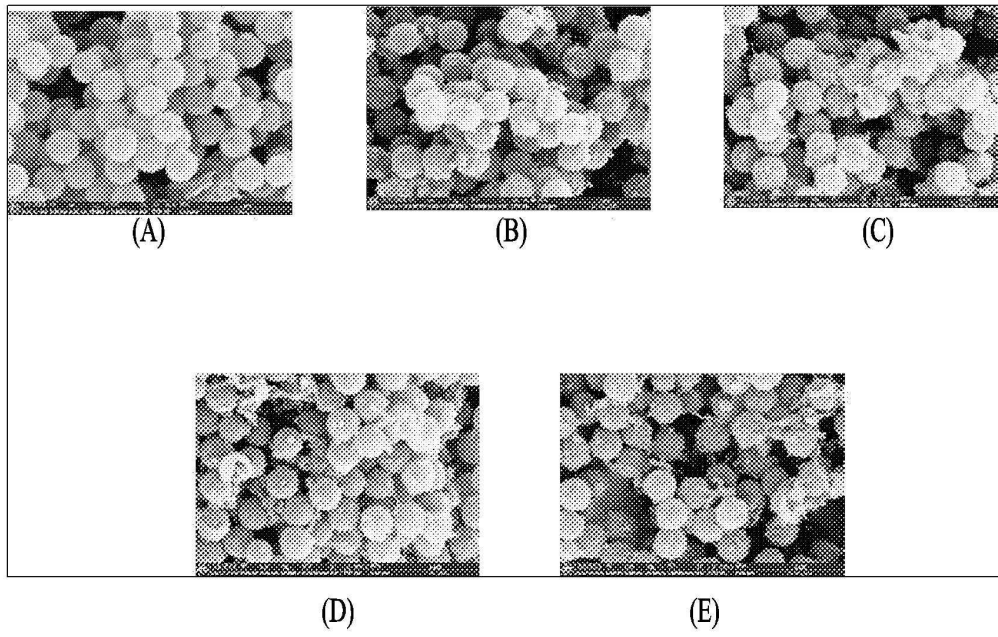
도면6



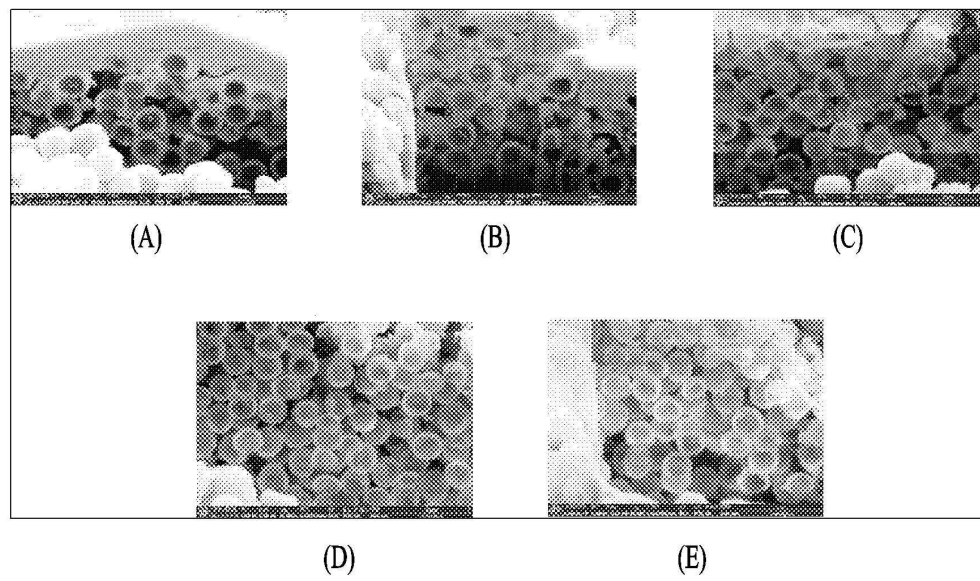
도면7



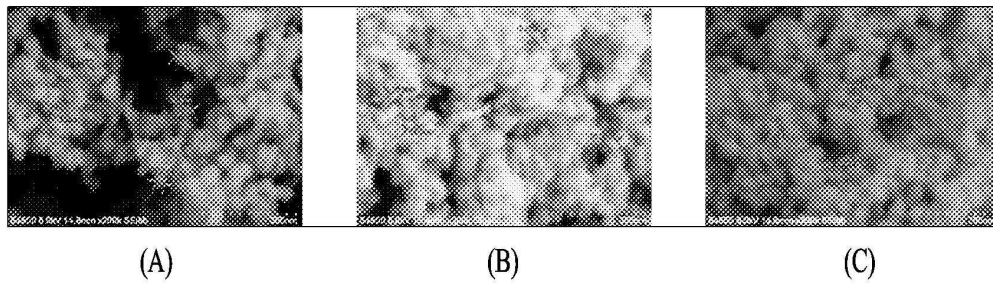
도면8



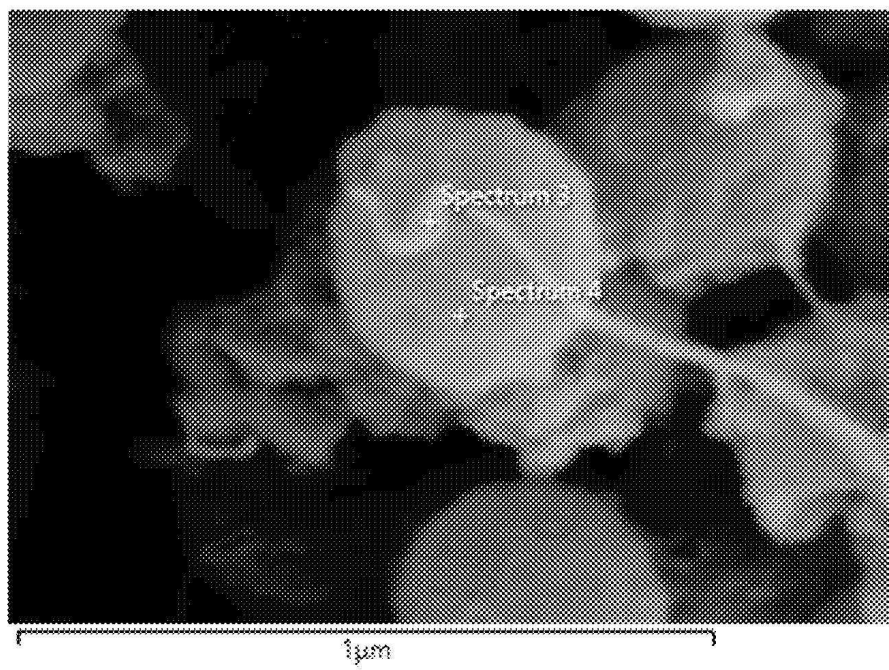
도면9



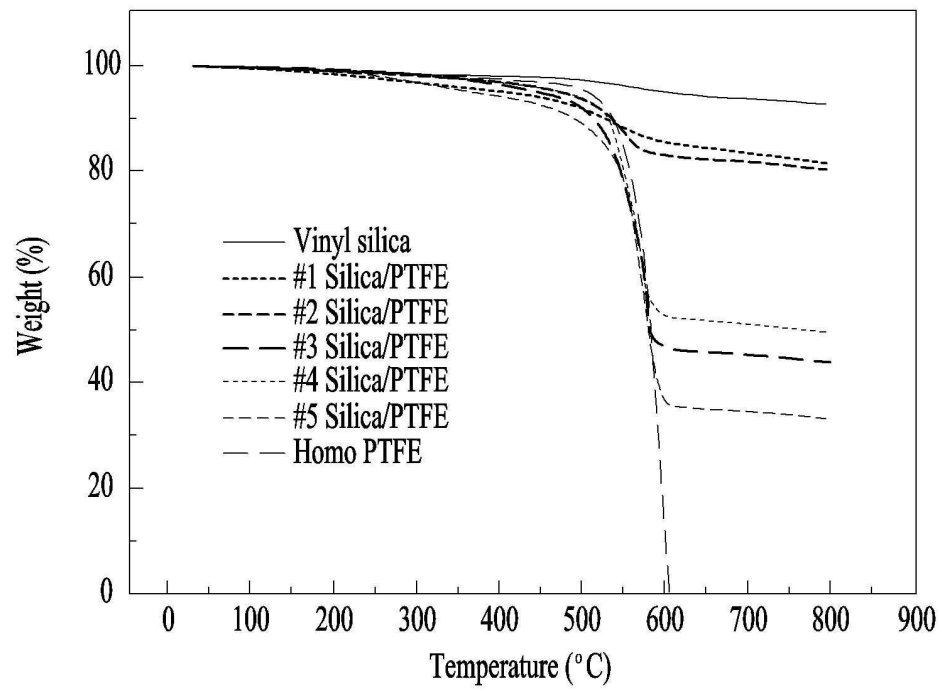
도면10



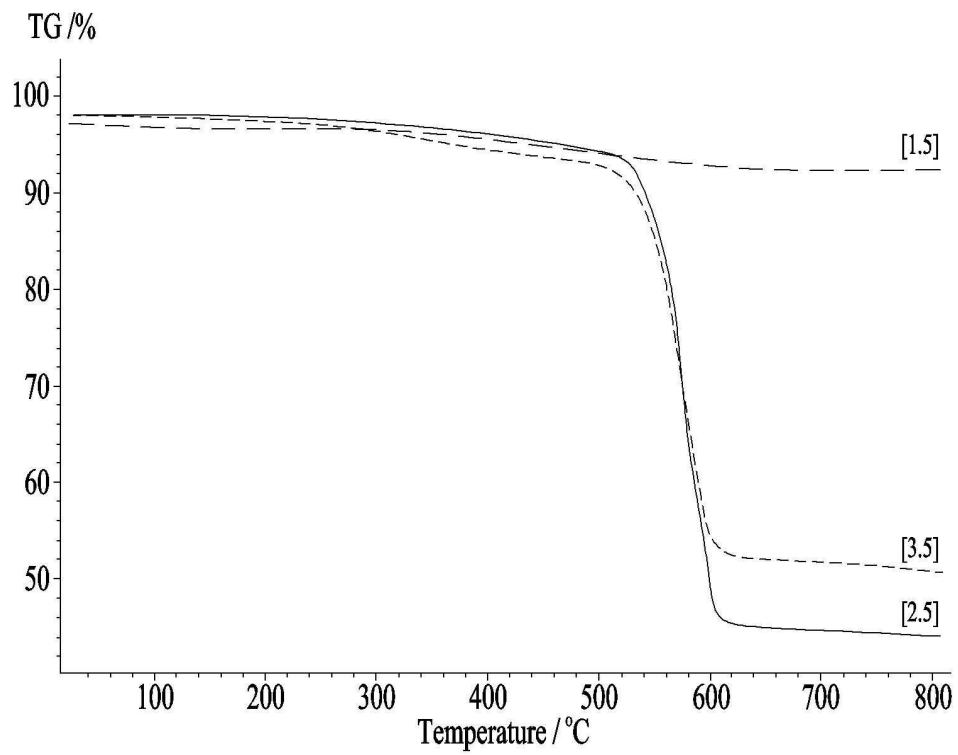
도면11



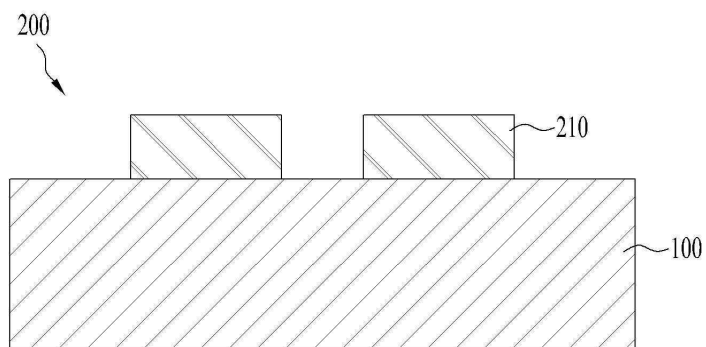
도면12



도면13



도면14



도면15

