(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0159018
(43) 공개일자 2023년11월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 5/18 (2006.01) *C08K 3/36* (2006.01)
C08K 7/26 (2006.01) *C08L 79/08* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08J 5/18 (2021.05)
C08K 3/36 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-0058858
(22) 출원일자 2022년05월13일
심사청구일자 2022년05월13일

(71) 출원인
경희대학교 산학협력단
경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)
한국화학연구원
대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)
(72) 발명자
정선호
경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732, 공학실험동 111호(서천동)
김윤호
대전광역시 유성구 가정로 141(장동)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김연권

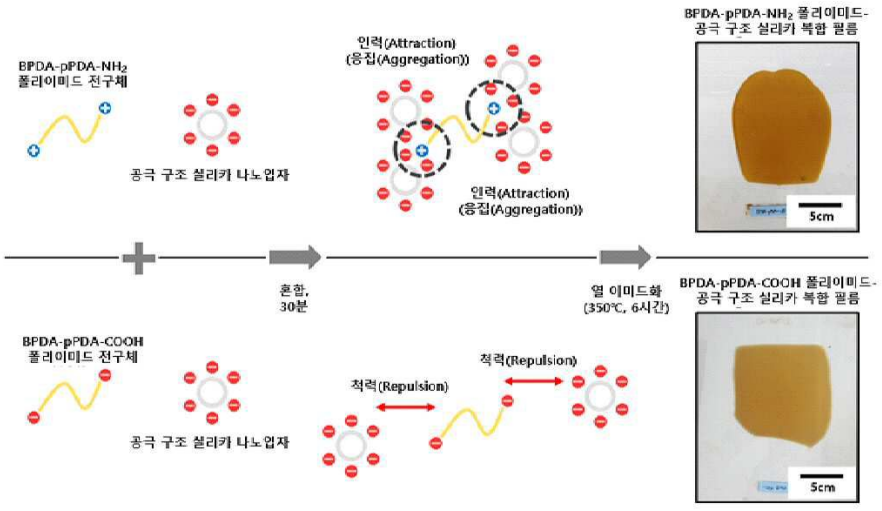
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 **저유전 폴리이미드- 공극 구조 실리카 복합 필름 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 공극 구조 실리카 나노입자를 포함하고 저유전 특성을 갖는 폴리이미드 복합 필름 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 폴리이미드-공극 구조 실리카 복합 필름의 제조방법은 폴리이미드 전구체 수용액을 제조하는 단계, 상기 폴리이미드 전구체 수용액에 공극 구조 실리카 나노입자를 혼합하여 혼합 용액을 제조하는 단계 및 상기 혼합 용액을 기판에 도포하여 폴리이미드-공극 구조 실리카 복합 필름을 제조하는 단계를 포함하고, 상기 폴리이미드 전구체 수용액 내의 폴리이미드 전구체는 말단에 전하가 부여된다.

대 표 도 - 도2



(52) CPC특허분류
C08K 7/26 (2013.01)
C08L 79/08 (2013.01)
C08J 2379/08 (2013.01)
C08K 2201/005 (2013.01)
(72) 발명자
원종찬
대전광역시 유성구 가정로 141(장동)
박종민
대전광역시 유성구 가정로 141(장동)
김선규
대전광역시 유성구 가정로 141(장동)
이영제
전라북도 전주시 덕진구 만성로 150, 105동 1002호(만성동, 중흥에스클래스더퍼스트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711163667
과제번호 2020R1A2C2010067
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 (혁신법)이공분야기초연구사업/중견연구자지원사업/(유형1-2)중견연구
연구과제명 [중견연구 유형1-2] 3차원 프린터블 core/shell 금속/합금 나노 소재를 이용한 전원 독립형 3차원 전자 회로 개발(2/3)
기 여 율 50/100
과제수행기관명 경희대학교 산학협력단
연구기간 2020.03.01 ~ 2023.02.28
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711153833
과제번호 2021M3H4A3A01045740
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 나노소재기술개발
연구과제명 저유전소재 및 도전소재 개발
기 여 율 20/100
과제수행기관명 한국화학연구원
연구기간 2022.01.01 ~ 2022.12.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1415179686
과제번호 20014103
부처명 산업통상자원부
과제관리(전문)기관명 한국산업기술평가관리원
연구사업명 우수기업연구소육성사업(ATC+)
연구과제명 초고주파 네트워크기반 유연전자 소자용 폴리이미드 단량체 및 코팅소재 개발
기 여 율 20/100
과제수행기관명 엘티씨(주)
연구기간 2022.01.01 ~ 2022.12.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711160159
과제번호 KS2221-00
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국화학연구원
연구사업명 한국화학연구원연구운영비지원(소부장회계)
연구과제명 IoT 디바이스용 화학소재 기술
기 여 율 10/100
과제수행기관명 한국화학연구원
연구기간 2022.01.01 ~ 2022.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

폴리이미드 전구체 수용액을 제조하는 단계;

상기 폴리이미드 전구체 수용액에 공극 구조 실리카 나노입자를 혼합하여 혼합 용액을 제조하는 단계; 및

상기 혼합 용액을 기판에 도포하여 폴리이미드-공극 구조 실리카 복합 필름을 제조하는 단계;를 포함하고,

상기 폴리이미드 전구체 수용액 내의 폴리이미드 전구체는 말단에 전하가 부여되는 것을 특징으로 하는 폴리이미드-공극 구조 실리카 복합 필름의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 폴리이미드 전구체 수용액을 제조하는 단계에서,

상기 폴리이미드 전구체 수용액은 디안하이드라이드 단량체 및 디아민 단량체를 증류수에서 중합하여 제조되는 것을 특징으로 하는 폴리이미드-공극 구조 실리카 복합 필름의 제조방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 디안하이드라이드 단량체 및 상기 디아민 단량체는 몰비 1.005 내지 1.15 : 1 로 폴리이미드 전구체를 중합하고,

상기 폴리이미드 전구체의 양 말단은 음전하인 것을 특징으로 하는 폴리이미드-공극 구조 실리카 복합 필름의 제조방법.

청구항 4

제2항에 있어서,

상기 디안하이드라이드 단량체 및 상기 디아민 단량체는 몰비 1 : 1.005 내지 1.15 로 폴리이미드 전구체를 중합하고,

상기 폴리이미드 전구체의 양 말단은 양전하인 것을 특징으로 하는 폴리이미드-공극 구조 실리카 복합 필름의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 공극 구조 실리카 나노입자는 상기 폴리이미드 전구체 대비 1 중량% 내지 20 중량%로 혼합하는 것을 특징으로 하는 폴리이미드- 공극 구조 실리카 복합 필름의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 폴리이미드-공극 구조 실리카 복합 필름은 상기 공극 구조 실리카가 분산된 폴리이미드 수지인 것을 특징으로 하는 폴리이미드-공극 구조 실리카 복합 필름의 제조방법.

청구항 7

제1항에 따라 제조된 폴리이미드- 공극 구조 실리카 복합 필름.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 폴리이미드- 공극 구조 실리카 복합 필름은 10GHz에서 유전상수가 1.3 내지 3.5이고, 28GHz에서 유전상수가 1.2 내지 3.4인 것을 특징으로 하는 폴리이미드- 공극 구조 실리카 복합 필름.

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 폴리이미드- 공극 구조 실리카 복합 필름은 10GHz에서 유전손실이 0.001 내지 0.006이고, 28GHz에서 유전손실이 0.001 내지 0.006인 것을 특징으로 하는 폴리이미드- 공극 구조 실리카 복합 필름.

청구항 10

제7항에 있어서,

상기 폴리이미드- 공극 구조 실리카 복합 필름은 5G 통신용 기판 소재로 사용하는 것을 특징으로 하는 폴리이미드- 공극 구조 실리카 복합 필름.

청구항 11

제7항에 있어서,

상기 공극 구조 실리카 나노입자는 크기가 100nm 내지 700nm인 것을 특징으로 하는 폴리이미드- 공극 구조 실리카 복합 필름.

청구항 12

제7항에 있어서,

상기 공극 구조 실리카 나노입자에서 상기 공극의 크기는 10nm 내지 500nm인 것을 특징으로 하는 폴리이미드-공극 구조 실리카 복합 필름.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 공극 구조 실리카 나노입자를 포함하고 저유전 특성을 갖는 폴리이미드 복합 필름 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 인공지능, 빅데이터, IoT, 자율 주행차, 원격진료 등 초연결 지능화 시대에 들어섬에 따라, 스마트폰과 같은 다양한 전자 기기의 개발과 보급이 가속화되고 있다. 이에 따라 초고속, 대용량의 데이터를 무선으로 전송할 수 있는 5G 통신 기술의 중요성이 매우 커지고 있다.

[0004] 5G 통신용 주파수(Sub-6 및 28 GHz) 대역에 사용하는 유전체 기재는 전파 손실을 최소화하기 위해 무엇보다 유전율(D_k)과 유전손실(D_f)이 낮아야 하기 때문에, 기존 4G LTE 통신에 주로 사용되던 폴리이미드(PI)는 사용이 어렵다. 이에 따라 근래에는 고주파 대역에서의 5G 통신을 위한 FPCB(FLEXIBLE PCB)의 저유전율을 달성하기 위해 고분자 수지의 분자구조를 개질하는 연구가 다수 진행되고 있다. 일반적으로 변성 폴리이미드(Modified Polyimide, MPI), 액정 고분자(Liquid Crystallilne Polymer, LCP), 올레핀 고분자 등이 연구되고 있다.

[0005] 본 발명에서는 극히 낮은 유전율을 가지는 공기층을 포함하고 있는 공극 실리카 나노입자를 폴리이미드 고분자 수지에 포함시킴으로써 저유전율을 가지는 하이브리드 기판 소재를 제조하고자 한다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 한국 등록특허공보 제10-2279820호, " 폴리아믹산 수용액 조성물"

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 일 목적은 저유전율과 저유전손실을 갖도록 개질된 폴리이미드 필름을 제조하는 것이다.

[0009] 본 발명의 다른 목적은 간단한 공정을 통해 수계 폴리이미드 필름을 제조하는 것이다.

[0010] 본 발명의 또 다른 목적은 폴리이미드 고분자의 말단을 변형하여 실리카 나노입자가 폴리이미드 필름 상에 고르게 분포하도록 하기 위함이다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 발명에 따른 폴리이미드-공극 구조 실리카 복합 필름의 제조방법은 폴리이미드 전구체 수용액을 제조하는 단계, 폴리이미드 전구체 수용액에 공극 구조 실리카 나노입자를 혼합하여 혼합 용액을 제조하는 단계, 및 혼합 용액을 기판에 도포하여 폴리이미드-공극 구조 실리카 복합 필름을 제조하는 단계를 포함하고, 폴리이미드 전구체 수용액 내의 폴리이미드 전구체는 말단에 전하가 부여된다.

[0013] 일 실시형태에 따라서는 폴리이미드 전구체 수용액을 제조하는 단계에서, 폴리이미드 전구체 수용액은 디안하이드라이드 단량체 및 디아민 단량체를 증류수에서 중합하여 제조될 수 잇다.

[0014] 일 실시형태에 따라서는 디안하이드라이드 단량체 및 디아민 단량체는 몰비 1.005 내지 1.15 : 1 로 폴리이미드 전구체를 중합하고, 중합된 폴리이미드 전구체의 양말단은 음전하일 수 있다.

[0015] 일 실시형태에 따라서는 디안하이드라이드 단량체 및 상기 디아민 단량체는 몰비 1 : 1.005 내지 1.15 로 폴리이미드 전구체를 중합하고, 상기 폴리이미드 전구체의 양 말단은 양전하일 수 있다.

[0016] 일 실시형태에 따라서는 공극 구조 실리카 나노입자는 상기 폴리이미드 전구체 대비 1 중량% 내지 20 중량%로 혼합할 수 있다.

[0017] 일 실시형태에 따라서는 폴리이미드-공극 구조 실리카 복합 필름은 상기 공극 구조 실리카가 분산된 폴리이미드 수지일 수 있다.

[0018] 본 발명에 따라 폴리이미드- 공극 구조 실리카 복합 필름이 제조된다.

[0019] 일 실시형태에 따라서는 폴리이미드- 공극 구조 실리카 복합 필름은 10GHz에서 유전상수가 1.3 내지 3.5 이고, 28GHz에서 유전상수가 1.2 내지 3.4일 수 있다.

[0020] 일 실시형태에 따라서는 폴리이미드- 공극 구조 실리카 복합 필름은 10GHz에서 유전손실이 0.001 내지 0.006 이고, 28GHz에서 유전손실이 0.001 내지 0.006 일 수 있다.

[0021] 일 실시형태에 따라서는 폴리이미드- 공극 구조 실리카 복합 필름은 5G 통신용 기판 소재로 사용할 수 있다.

[0022] 일 실시형태에 따라서는 공극 구조 실리카 나노입자는 크기가 100nm 내지 700nm 일 수 있다.

[0023] 일 실시형태에 따라서는 공극 구조 실리카 나노입자에서 상기 공극의 크기는 10nm 내지 500nm 일 수 있다.

발명의 효과

[0025] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 내부에 공극을 보유한 실리카를 포함함으로써 저유전 특성을 달성하는 폴리이미드 필름을 제공할 수 있다.

[0026] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 추가적인 공정 없이 폴리이미드 말단에 전하를 부여하여 실리카 나노입자들이 폴리이미드 필름 상에 고르게 분산될 수 있다.

[0027] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 유전율을 저하시킨 폴리이미드 필름을 5G 통신을 위한 기판 소재로 이용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0029] 도 1a는 폴리이미드 전구체의 핵자기공명(1H-NMR) 스펙트럼 그래프이다.

도 1b는 폴리이미드 전구체의 겔 투과 크로마토그래피(GPC) 분석 그래프이다.

도 2는 폴리이미드- 공극 구조 실리카 복합 필름의 제조 모식도 및 복합 필름의 사진이다.

도 3a 및 도 3b는 폴리이미드- 공극 구조 실리카 복합필름의 표면 구조 분석 결과이다.

도 4는 폴리이미드- 공극 구조 실리카 복합필름의 표면 SEM (주사전사현미경) 이미지이다.

도 5a 내지 도 5d는 공극 구조 실리카 나노입자의 함량에 따른 폴리이미드- 공극 구조 실리카 복합필름의 주파수별 유전상수(D_k) 또는 유전손실(D_f)을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0030] 이하 첨부 도면들 및 첨부 도면들에 기재된 내용들을 참조하여 본 발명의 실시예를 상세하게 설명하지만, 본 발명이 실시예에 의해 제한되거나 한정되는 것은 아니다.

[0031] 본 명세서에서 사용된 용어는 실시예들을 설명하기 위한 것이며 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다. 본 명세서에서, 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다. 명세서에서 사용되는 "포함한다(comprises)" 및/또는 "포함하는(comprising)"은 언급된 구성요소, 단계, 동작 및/또는 소자는 하나 이상의 다른 구성요소, 단계, 동작 및/또는 소자의 존재 또는 추가를 배제하지 않는다.

[0032] 본 명세서에서 사용되는 "실시예", "예", "측면", "예시" 등은 기술된 임의의 양상(aspect) 또는 설계가 다른 양상 또는 설계들보다 양호하다거나, 이점이 있는 것으로 해석되어야 하는 것은 아니다.

[0033] 또한, '또는' 이라는 용어는 배타적 논리합 'exclusive or'이기보다는 포함적인 논리합 'inclusive or'를 의미한다. 즉, 달리 언급되지 않는 한 또는 문맥으로부터 명확하지 않는 한, 'x가 a 또는 b를 이용한다'라는 표현은 포함적인 자연 순열들(natural inclusive permutations) 중 어느 하나를 의미한다.

[0034] 또한, 본 명세서 및 청구항들에서 사용되는 단수 표현("a" 또는 "an")은, 달리 언급하지 않는 한 또는 단수 형태에 관한 것이라고 문맥으로부터 명확하지 않는 한, 일반적으로 "하나 이상"을 의미하는 것으로 해석되어야 한다.

[0035] 또한, 막, 층, 영역, 구성 요청 등의 부분이 다른 부분 "위에" 또는 "상에" 있다고 할 때, 다른 부분의 바로 위에 있는 경우뿐만 아니라, 그 중간에 다른 막, 층, 영역, 구성 요소 등이 개재되어 있는 경우도 포함한다.

[0037] 본 발명에 따른 폴리이미드-공극 구조 실리카 복합 필름의 제조방법은 폴리이미드 전구체 수용액을 제조하는 단계, 폴리이미드 전구체 수용액에 공극 구조 실리카 나노입자를 혼합하여 혼합 용액을 제조하는 단계, 및 혼합 용액을 기판에 도포하여 폴리이미드-공극 구조 실리카 복합 필름을 제조하는 단계를 포함하고, 폴리이미드 전구체 수용액 내의 폴리이미드 전구체는 말단에 전하가 부여된다.

[0039] 이하에서는 폴리이미드-공극 구조 실리카 복합 필름의 제조방법을 더 상세히 살펴보기로 한다.

[0040] 본 발명에 따른 폴리이미드-공극 구조 실리카 복합 필름의 제조방법은 폴리이미드 전구체 수용액을 제조하는 단계를 포함한다.

[0041] 먼저 폴리이미드 전구체 수용액은 용매인 증류수에 디안하이드라이드 단량체, 디아민 단량체, 촉매를 투입하여 녹이고, 교반하며 반응시켜 폴리이미드 전구체 수용액을 합성한다.

[0042] 폴리이미드 전구체 수용액을 제조할 때 수계 중합을 하므로 폴리이미드 전구체는 염 상태인 폴리아믹산염(polyamic acid salt, PAAS)의 형태를 띠게 된다.

[0043] 폴리이미드 전구체(폴리아믹산)는 일반적으로 NMP, DMF, DMAc와 같이 독성이 강하고 비점이 높은 극성 용매를 사용하여 중합이 된다. 이와 같이 독성이 강한 용매는 산업계에서 환경적인 문제로 인해 점점 사용이 제약되고 있다. 이를 극복하고자 극성 용매인 물을 이용하여 폴리아믹산을 중합함으로써 친환경적인 공정으로 전환이 가능하며, 유기용매 기반 폴리아믹산 합성과 비교하여 이미드화 공정의 온도를 100 ℃ 이상 낮출 수 있기에 환경적, 경제적인 장점이 있다.

[0045] 디안하이드라이드 단량체로는 방향족 테트라카르복실릭 디안하이드라이드를 사용할 수 있다.

[0046] 구체적으로는 피로멜리틱 디안하이드라이드(PMDA), 3,3',4,4'-바이페닐테트라카르복실릭 디안하이드라이드(BPDA), 2,3,3',4'-바이페닐테트라카르복실릭 디안하이드라이드(a-BPDA), 옥시디프탈릭 디안하이드라이드(ODPA), 디페닐설폰-3,4,3',4'-테트라카르복실릭 디안하이드라이드(DSDA), 비스(3,4-디카르복시페닐)설파이드 디안하이드라이드, 2,2-비스(3,4-디카르복시페닐)-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로페인 디안하이드라이드, 2,3,3',4'- 벤조페논테트라카르복실릭 디안하이드라이드, 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복실릭 디안하이드라이드(BTDA), 비스(3,4-디카르복시페닐)메테인 디안하이드라이드, 2,2-비스(3,4-디카르복시페닐)프로페인 디안하이드라이드, p-페닐렌비스(트라이멜리틱 모노에스터 애시드 안하이드라이드), p-바이페닐렌비스(트라이멜리틱 모노에스터 애시드 안하이드라이드), m-터페닐-3,4,3',4'-테트라카르복실릭 디안하이드라이드, p-터페닐-3,4,3',4'-테트라카르복실릭 디안하이드라이드, 1,3-비스(3,4-디카르복시페녹시)벤젠 디안하이드라이드, 1,4-비스(3,4-디카르복시페녹시)벤젠 디안하이드라이드, 1,4-비스(3,4-디카르복시페녹시)바이페닐 디안하이드라이드, 2,2-비스〔(3,4-디카르복시 페녹시)페닐〕프로페인 디안하이드라이드(BPADA), 2,3,6,7-나프탈렌테트라카복실산 디안하이드라이드, 1,4,5,8-나프탈렌테트라카르복실릭 디안하이드라이드, 4,4'-(2,2-헥사플루오로아이소프로필리덴)디프탈산 디안하이드라이드(6-FDA) 등을 사용할 수 있지만, 이에 한정되지는 않는다.

[0048] 디아민 단량체로는 벤젠 핵 4개를 갖는 디아민을 사용할 수 있으며, 디아민 단량체는 필요에 따라 단독 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0049] 구체적으로는 1,4-디아미노벤젠(파라페닐렌디아민, PDA), 1,3-디아미노벤젠, 2,4-디아미노톨루엔, 2,6-디아미노톨루엔, 3,5-디아미노벤조익산(DABA), 4,4'-디아미노디페닐에테르(옥시디아닐린, ODA), 3,4'-디아미노디페닐에테르 등의 디아미노디페닐에테르, 4,4'-디아미노디페닐메테인(메틸렌디아민), 3,3'-디메틸-4,4'-디아미노바이페닐, 2,2'-디메틸-4,4'-디아미노바이페닐, 2,2'-비스(트라이플루오로메틸)-4,4'-디아미노바이페닐, 3,3'-디메틸-4,4'-디아미노디페닐메테인, 3,3'-디카복시-4,4'-디아미노디페닐메테인, 3,3',5,5'-테트라메틸-4,4'-디아미노디페닐메테인, 비스(4-아미노페닐)설파이드, 4,4'-디아미노벤즈아닐라이드, 3,3'-디클로로벤지딘, 3,3'-디메틸벤지딘(o-톨리딘), 2,2'-디메틸벤지딘(m-톨리딘), 3,3'-디메톡시벤지딘, 2,2'-디메톡시벤지딘, 3,3'-디아미노

디페닐에테르, 3,4'-디아미노디페닐에테르, 4,4'-디아미노디페닐에테르, 3,3'-디아미노디페닐설파이드, 3,4'-디아미노디페닐설파이드, 4,4'-디아미노디페닐설파이드, 3,3'-디아미노디페닐설폰, 3,4'-디아미노디페닐설폰, 4,4'-디아미노디페닐설폰, 3,3'-디아미노벤조페논, 4,4'-디아미노벤조페논, 3,3'-디아미노-4,4'-디클로로벤조페논, 3,3'-디아미노-4,4'-디메톡시벤조페논, 3,3'-디아미노디페닐메테인, 3,4'-디아미노디페닐메테인, 4,4'-디아미노디페닐메테인, 2,2-비스(3-아미노페닐)프로페인, 2,2-비스(4-아미노페닐)프로페인, 2,2-비스(3-아미노페닐)-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로페인, 2,2-비스(4-아미노페닐)-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로페인, 3,3'-디아미노디페닐설폭사이드, 3,4'-디아미노디페닐설폭사이드, 4,4'-디아미노디페닐설폭사이드, 1,3-비스(3-아미노페닐)벤젠, 1,3-비스(4-아미노페닐)벤젠, 1,4-비스(3-아미노페닐)벤젠, 1,4-비스(4-아미노 페닐)벤젠, 1,3-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 1,4-비스(3-아미노페녹시)벤젠(또는 TPE-Q), 1,4-비스(4-아미노페녹시)벤젠(또는 TPE-Q), 1,3-비스(3-아미노페녹시)-4-트라이플루오로메틸벤젠, 3,3'-디아미노-4-(4-페닐)페녹시벤조페논, 3,3'-디아미노-4,4'-디(4-페닐페녹시)벤조페논, 1,3-비스(3-아미노페닐설파이드)벤젠, 1,3-비스(4-아미노페닐설파이드)벤젠, 1,4-비스(4-아미노페닐설파이드)벤젠, 1,3-비스(3-아미노페닐설폰)벤젠, 1,3-비스(4-아미노페닐설폰)벤젠, 1,4-비스(4-아미노페닐설폰)벤젠, 1,3-비스〔2-(4-아미노페닐)아이소프로필〕벤젠, 1,4-비스〔2-(3-아미노페닐)아이소프로필〕벤젠, 1,4-비스〔2-(4-아미노페닐)아이소프로필〕벤젠, 3,3'-비스(3-아미노페녹시)바이페닐, 3,3'-비스(4-아미노페녹시)바이페닐, 4,4'-비스(3-아미노페녹시)바이페닐, 4,4'-비스(4-아미노페녹시)바이페닐, 비스〔3-(3-아미노페녹시)페닐〕에테르, 비스〔3-(4-아미노페녹시)페닐〕에테르, 비스〔4-(3-아미노페녹시)페닐〕에테르, 비스〔4-(4-아미노페녹시)페닐〕에테르, 비스〔3-(3-아미노페녹시)페닐〕케톤, 비스〔3-(4-아미노페녹시)페닐〕케톤, 비스〔4-(3-아미노페녹시)페닐〕케톤, 비스〔4-(4-아미노 페녹시)페닐〕케톤, 비스〔3-(3-아미노페녹시)페닐〕설파이드, 비스〔3-(4-아미노페녹시)페닐〕설파이드, 비스 〔4-(3-아미노페녹시)페닐〕설파이드, 비스〔4-(4-아미노페녹시)페닐〕설파이드, 비스〔3-(3-아미노페녹시)페닐〕설폰, 비스〔3-(4-아미노페녹시)페닐〕설폰, 비스〔4-(3-아미노페녹시)페닐〕설폰, 비스〔4-(4-아미노페녹시)페닐〕설폰, 비스〔3-(3-아미노페녹시)페닐〕메테인, 비스〔3-(4-아미노페녹시)페닐〕메테인, 비스〔4-(3-아미노페녹시)페닐〕메테인, 비스〔4-(4-아미노페녹시)페닐〕메테인, 2,2-비스〔3-(3-아미노페녹시)페닐〕프로페인, 2,2-비스〔3-(4-아미노페녹시)페닐〕프로페인, 2,2-비스〔4-(3-아미노페녹시)페닐〕프로페인, 2,2-비스〔4-(4-아미노페녹시)페닐〕프로페인(BAPP), 2,2-비스〔3-(3-아미노페녹시)페닐〕-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로페인, 2,2-비스〔3-(4-아미노페녹시)페닐〕-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로페인, 2,2-비스〔4-(3-아미노페녹시)페닐〕-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로페인, 2,2-비스〔4-(4-아미노페녹시)페닐〕-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로페인 등을 사용할 수 있지만, 이에 한정되지는 않는다.

[0051] 촉매로는 유기 촉매인 1,2-디메틸이미다졸(1,2-dimethylimidazole, DMIZ), 4-(메틸아미노)피리딘, 4-(디메틸아미노)피리딘, 2-히드록시피리딘, 4-히드록시피리딘, 4-메톡시피리딘, 2-메톡시피리딘, 2,6-디메톡시피리딘, 2-에톡시피리딘, 4-머캅토피리딘, 2-머캅토피리딘, 4-(메틸티오)피리딘, 2-(메틸티오)피리딘), 4-메틸피리딘, 2-메틸피리딘, 4-에틸피리딘, 2-에틸피리딘, 4-프로필피리딘, 2,4,6-트리메틸피리딘, 4-피페리디노피리딘, 4-모르폴리노피리딘 또는 4-피롤리디노피리딘, 3-메틸아미노프로피오나이트릴(DMAPN), 4-메틸아미노부틸로나이트릴, 3-(디메틸아미노)-2-메틸프로판나이트릴, 3-(다이에틸아미노)프로피오나이트릴 또는 3-[에틸(메틸)아미노]프로판나이트릴일 수 있고, 상기 치환기가 할로젠(-Cl 또는 -Br)인 경우 2-클로로에틸다이메틸아민, 2-브로모에틸다이메틸아민 또는 (2-브로모에틸)(에틸)메틸아민, 2-(다이메틸아미노)에탄올, 2-메톡시-N,N-다이메틸에탄아민, N,N-다이에틸시스테아민, N,N-다이메틸-2-(메틸설포닐)에탄아민, (2-(다이에틸아미노)에틸)에탄티오네이트, N-[2-(다이메틸아미노)에틸]아세트아마이드 등을 사용할 수 있지만, 이에 한정되지는 않는다.

[0053] 폴리이미드 전구체인 폴리아믹산염 고분자 중합 시에는 디안하이드라이드 단량체와 디아민 단량체가 1:1의 몰비로 반응한다.

[0054] 일 실시형태에 따라서는 디안하이드라이드 단량체 및 디아민 단량체는 몰비 1.005 내지 1.15 : 1 로 폴리이미드 전구체를 중합하고, 중합된 폴리이미드 전구체의 양말단은 음전하일 수 있다.

[0055] 디안하이드라이드 단량체의 몰 수가 디아민 단량체의 몰 수를 초과하여 중합 반응을 진행할 경우, 폴리이미드 전구체의 양쪽 말단이 카르복실산(COOH)으로 중합되어야 하는데, 수용액 기반의 반응이기 때문에 카르복실산 이온(COO^-) 형태를 띠고, 음전하를 나타낼 수 있다.

[0057] 일 실시형태에 따라서는 디안하이드라이드 단량체 및 디아민 단량체는 몰비 1 : 1.005 내지 1.15 로 폴리이미드 전구체를 중합하고, 중합된 폴리이미드 전구체의 양말단은 양전하일 수 있다.

[0058] 디안하이드라이드 단량체의 몰 수가 디아민 단량체의 몰 수 미만으로 중합 반응을 진행할 경우, 폴리이미드 전구체의 양쪽 말단이 아민(NH_2)으로 중합되어야 하는데, 수용액 기반의 반응이기 때문에 아민 이온(NH_3^+) 형태를 띠고, 양전하를 나타낼 수 있다.

[0060] 본 발명에 따른 폴리이미드-공극 구조 실리카 복합 필름의 제조방법은 폴리이미드 전구체 수용액에 공극 구조 실리카 나노입자를 혼합하여 혼합 용액을 제조하는 단계를 포함한다.

[0061] 일 실시형태에 따르면, 공극 구조 실리카 나노입자는 폴리이미드 전구체 대비 1 중량% 내지 20 중량%로 혼합할 수 있다. 혼합한 공극 구조 실리카 나노입자의 중량이 폴리이미드 전구체의 전체 중량 대비 1 중량% 미만이면, 유전특성의 개선에 효과가 없다. 반면, 혼합한 공극 구조 실리카 나노입자의 중량이 폴리이미드 전구체의 전체 중량 대비 20 중량%를 초과하면, 공극 구조 실리카가 뭉치기 시작하여 폴리이미드 수지 상에서 실리카 나노입자의 분산성이 현저히 감소하여 매끄러운 필름이 만들어지지 않는다.

[0063] 본 발명에 따른 폴리이미드-공극 구조 실리카 복합 필름의 제조방법은 혼합 용액을 기판에 도포하여 폴리이미드-공극 구조 실리카 복합 필름을 제조하는 단계를 포함한다.

[0064] 폴리이미드 전구체 수용액과 공극 구조 실리카 나노입자를 혼합한 혼합 용액을 기판에 뿌리고, 어플리케이터를 이용하여 평탄화 작업을 진행한다. 평탄화 작업을 진행할 때 혼합 용액의 두께는 100 μm 내지 2000 μm가 되도록 할 수 있다.

[0065] 평탄화한 혼합 용액의 두께가 100 μm 보다 얇으면, 핀홀(결함 구조)이 없는 균일한 필름 제조가 어렵고, 2000 μm 보다 두꺼울 경우에는 용액의 상분리 및 용매의 증발 현상이 심해 균일한 필름 제조가 어렵다.

[0066] 바람직하게는 혼합 용액의 두께가 1000 μm가 되도록 기판 위에 평탄화하고, 열처리 공정을 거쳐 최종적으로 100 μm 이하의 복합 필름을 얻을 수 있다. 신뢰성 있는 유전특성의 측정을 위해서는 두께가 30 μm 이상인 평탄한 복합 필름 제조가 요구된다.

[0068] 평탄화 작업이 완료된 혼합 용액을 유리판과 함께 가열하여 이미드화 반응을 진행시킨다. 폴리이미드 전구체의 이미드화 반응으로 폴리이미드가 중합되어 폴리이미드-공극 구조 실리카 복합 필름이 생성된다.

[0069] 본 발명은 수계 폴리이미드 전구체를 기반으로 하기 때문에 유기계 폴리이미드 전구체 기반의 공정과 비교하여 이미드화 공정 진행 시 열처리 온도를 100 ℃ 내지 150 ℃ 낮출 수 있다. 즉, 기존 유기계 기반의 열처리 온도는 350 ℃ 내지 450 ℃임에 반해, 수계 기반의 열처리는 250 ℃ 에서도 가능하다.

[0071] 일 실시형태에 따르면, 폴리이미드-공극 구조 실리카 복합 필름은 공극 구조 실리카가 분산된 폴리이미드 수지일 수 있다.

[0072] 디안하이드라이드 단량체 및 디아민 단량체의 몰비를 조절하여 폴리이미드 전구체(PAAS)는 양 말단에 양전하 또는 음전하를 띤다. 한편, 공극 구조 실리카 나노입자(Hollow Silica Particle, HSP)는 입자의 표면이 음전하를 띤다.

[0073] 말단이 아민 이온 형태인 폴리이미드 전구체와 공극 구조 실리카 나노입자를 혼합하면 폴리이미드 전구체의 양전하와 공극 구조 실리카 나노입자의 음전하 간 정전기적 인력이 작용한다. 따라서 열 이미드화를 통해 생성된 폴리이미드 수지 상에서 실리카 나노입자들은 응집된 형태를 띠고, 폴리이미드-공극 구조 실리카 복합 필름은 실리카 나노입자들이 균일하게 분산되지 못하여 요철이 있는 표면을 갖게된다.

[0074] 말단이 카르복실산 이온 형태인 폴리이미드 전구체와 공극 구조 실리카 나노입자를 혼합하면 폴리이미드 전구체

의 음전하와 공극 구조 실리카 나노입자의 음전하 간 정전기적 척력이 작용한다. 따라서 열 이미드화를 통해 생성된 폴리이미드 수지 상에서 실리카 나노입자들은 반발 작용으로 인하여 응집되지 않고, 폴리이미드-공극 구조 실리카 복합 필름은 실리카 나노입자들이 고르게 분산되어 요철이 없는 매끄러운 표면을 갖게된다.

[0075] 폴리이미드-공극 구조 실리카 복합 필름에 공극 구조 실리카 나노입자가 균일하게 분산된 정도를 확인하기 위하여 표면의 거칠기를 나타내는 척도인 표면 조도(Ra)를 측정할 수 있다.

[0076] 양 말단이 음전하인 폴리이미드 전구체를 이용하여 합성한 폴리이미드-공극 구조 실리카 복합 필름의 표면 조도(Ra)는 0.5 μm 내지 5 μm일 수 있다.

[0077] 양 말단이 양전하인 폴리이미드 전구체를 이용하여 합성한 폴리이미드-공극 구조 실리카 복합 필름의 표면 조도(Ra)는 10 μm 내지 100 μm일 수 있다.

[0078] 표면 조도가 낮을수록 합성된 복합 필름의 표면이 매끄럽다는 의미이고, 이는 공극 구조 실리카 나노입자가 폴리이미드 수지 상에 고르게 분산되었음을 의미한다. 복합 필름의 표면 조도가 5 μm를 초과하면 표면의 구조가 불규칙적이게 되어 분극현상이 발생하고, 이로 인해 유전상수와 유전손실이 급격히 증가한다.

[0079] 또한, 복합 필름은 기판의 소재으로 사용할 수 있다. 이때, 기판의 표면이 울퉁불퉁하면 기판 상에 코팅하고자 하는 다른 소재와의 코팅성 및 접착성이 감소하는 문제가 발생할 수 있다.

[0081] 본 발명에 따른 폴리이미드- 공극 구조 실리카 복합 필름은 본 발명에 따른 폴리이미드- 공극 구조 실리카 복합 필름의 제조방법에 따라 제조된다.

[0082] 일 실시형태에 따르면, 폴리이미드- 공극 구조 실리카 복합 필름은 10GHz에서 유전상수가 1.3 내지 3.5이고, 28GHz에서 유전상수가 1.2 내지 3.4일 수 있다.

[0083] 일 실시형태에 따르면, 폴리이미드- 공극 구조 실리카 복합 필름은 10GHz에서 유전손실이 0.001 내지 0.006이고, 28GHz에서 유전손실이 0.001 내지 0.006일 수 있다.

[0084] 일 실시형태에 따르면, 폴리이미드-공극 구조 실리카 복합 필름은 낮은 유전상수와 유전손실로 인해 저유전 특성이 요구되는 5G 통신용 기판 소재로 사용할 수 있다.

[0086] 일 실시형태에 따르면, 공극 구조 실리카는 입자의 크기가 나노미터 수준이고, 원형 실리카 내부에 하나의 거대한 구멍인 공극을 갖는 형태이다. 공극은 내부가 텅 빈 형태이므로 공기를 포함할 수 있다. 공기는 극히 낮은 유전상수를 나타내므로 공기층을 보유한 공극 구조 실리카 나노입자를 폴리이미드 수지에 포함하는 구조로 인해 폴리이미드- 공극 구조 실리카 복합 필름은 저유전 특성을 나타낼 수 있다.

[0087] 즉, 본 발명은 고분자 필름의 저유전화를 달성하기 위하여 제안되었으며, 이를 위해 내부에 거대 공극을 가짐으로써 유전율이 극히 낮은 공기층을 높은 함량으로 포함하는 입자를 선택하여 이를 필름 상에 분산시켰다.

[0089] 일 실시형태에 따르면, 공극 구조 실리카 나노입자는 크기가 100nm 내지 700nm일 수 있고, 바람직하게는 300nm 내지 600nm일 수 있다. 공극 구조 실리카 나노입자는 크기가 상기 범위 미만이면 비표면적이 증가하여 실리카 나노입자 간 응집 거동에 대한 제어가 용이하지 않을 수 있고, 상기 범위를 초과하면 계면활성제가 실리카 나노입자의 표면을 충분히 안정화시키지 못하여 실리카 나노입자의 형상 제어가 불가능할 수 있다.

[0091] 일 실시형태에 따르면, 공극 구조 실리카 나노입자에서 상기 공극의 크기는 10nm 내지 500nm일 수 있고, 바람직하게는 50nm 내지 400nm일 수 있다. 공극의 크기가 상기 범위 미만이면, 실리카 나노입자 합성 시 공극 크기의 재현성이 제한될 수 있고, 공극의 크기가 상기 범위를 초과하면, 공극 구조 외부의 실리카 껍질 층의 기계적 안정성이 저하될 수 있다.

[0093] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0095] 본 발명의 실시예에서는 열처리 온도에 대한 변수/논쟁을 원천 제거하기 위해 유기계 폴리이미드 합성 공정과 유사하게 열처리 온도를 350℃ 로 설정하였다.

[0097] **[제조예 1] BPDA-pPDA-COOH 폴리이미드 전구체 수용액 제조**

[0098] 250mL 삼구 플라스크에 증류수(DI water) 30g, DMIZ(1,2-dimethylimidazole) 4.0845g(폴리이미드 전구체 대비 2.5 당량)을 투입하고 질소분위기에서 100rpm의 속도로 교반을 진행하였다.

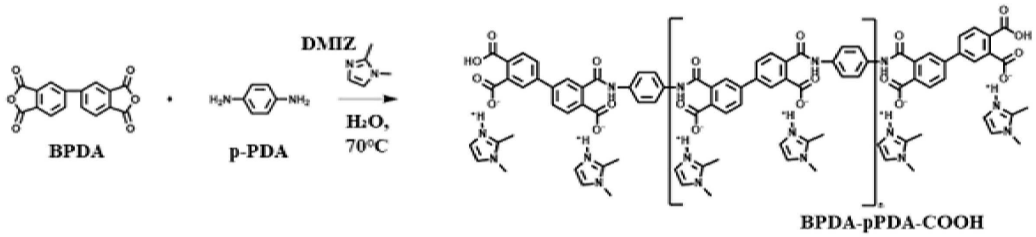
[0099] DMIZ가 증류수에 완전히 용해된 후, p-PDA(p-Phenylenediamine) 1.8190g(1.0 당량)과 증류수 28.1315g을 추가로 투입하여 질소분위기에서 100rpm의 속도로 1시간 동안 교반을 진행하였다.

[0100] p-PDA가 완전히 용해되어 주황빛을 띈 후, BPDA(3,3', 4,4'-Biphenyltetracarboxylic dianhydride) 5g(1.01 당량)과 증류수 40g을 함께 투입하였다.

[0101] 가열용 맨틀(Heating Mantle)을 이용하여 삼구 플라스크를 70℃ 로 가열하고, 150rpm의 속도로 교반을 진행하였다.

[0102] 18시간 동안 교반을 진행하여 양 말단이 카르복실산 염인 BPDA-pPDA-COOH 폴리이미드 전구체 수용액을 얻었다. 이때 고형분은 10중량%이고, BPDA와 p-PDA의 몰비는 1.01:1이다.

[0104] 제조예 1에서 일어나는 폴리이미드 전구체(BPDA-pPDA-COOH)의 중합반응은 다음과 같이 나타낼 수 있다.



[0105]

[0107] **[제조예 2] BPDA-pPDA-NH_2 폴리이미드 전구체 수용액 제조**

[0108] 250mL 삼구 플라스크에 증류수(DI water) 30g, DMIZ(1,2-dimethylimidazole) 4.0845g(폴리이미드 전구체 대비 2.5 당량)을 투입하고 질소분위기에서 100rpm의 속도로 교반을 진행하였다.

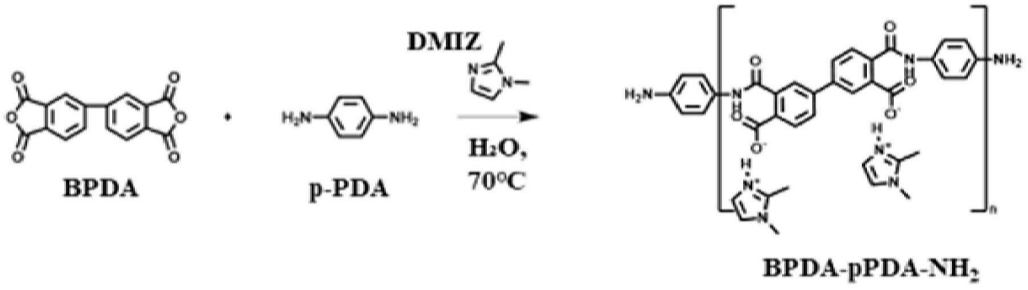
[0109] DMIZ가 증류수에 완전히 용해된 후, p-PDA(p-Phenylenediamine) 1.8558g(1.01 당량)과 증류수 28.4627g을 추가로 투입하여 질소분위기에서 100rpm의 속도로 1시간 동안 교반을 진행하였다.

[0110] p-PDA가 완전히 용해되어 주황빛을 띈 후, BPDA(3,3', 4,4'-Biphenyltetracarboxylic dianhydride) 5g(1.0 당량)과 증류수 40g을 함께 투입하였다.

[0111] 가열용 맨틀(Heating Mantle)을 이용하여 삼구 플라스크를 70℃ 로 가열하고, 150rpm의 속도로 교반을 진행하였다.

[0112] 18시간 동안 교반을 진행하여 양 말단이 아민 염인 BPDA-pPDA-NH_2 폴리이미드 전구체 수용액을 얻었다. 이때 고형분은 10중량%이고, BPDA와 p-PDA의 몰비는 1:1.01이다.

[0114] 제조예 2에서 일어나는 폴리이미드 전구체(BPDA-pPDA-NH_2)의 중합반응은 다음과 같이 나타낼 수 있다.



[0115]

[0117] **[비교 제조예 1] BPDA-pPDA 폴리이미드 전구체 수용액 제조**

[0118] 250mL 삼구 플라스크에 증류수(DI water) 30g, DMIZ(1,2-dimethylimidazole) 4.0845g(폴리이미드 전구체 대비 2.5 당량)을 투입하고 질소분위기에서 100rpm의 속도로 교반을 진행하였다.

[0119] DMIZ가 증류수에 완전히 용해된 후, p-PDA(p-Phenylenediamine) 1.8374g(1.0 당량)과 증류수 28.4627g을 추가로 투입하여 질소분위기에서 100rpm의 속도로 1시간 동안 교반을 진행하였다.

[0120] p-PDA가 완전히 용해되어 주황빛을 띈 후, BPDA(3,3, 4,4'-Biphenyltetracarboxylic dianhydride) 5g(1.0 당량)과 증류수 40g을 함께 투입하였다.

[0121] 가열용 맨틀(Heating Mantle)을 이용하여 삼구 플라스크를 70℃ 로 가열하고, 150rpm의 속도로 교반을 진행하였다.

[0122] 18시간 동안 교반을 진행하여 BPDA-pPDA 폴리이미드 전구체 수용액을 얻었으며, BPDA-pPDA 폴리이미드 전구체는 특정 말단 구조를 갖지 않고 COO^- 와 NH_3^+가 동등한 수준으로 존재한다. 이때 고형분은 10 중량%이고, BPDA와 p-PDA의 몰비는 1:1 이다.

[0124] **[실험예 1] 폴리이미드 전구체의 분자구조, 분자량 분석**

[0125] 제조예 1 및 제조예 2를 대상으로 폴리이미드 전구체의 분자구조와 분자량을 분석하였다.

[0126] 도 1a는 폴리이미드 전구체의 핵자기공명(1H-NMR) 스펙트럼 그래프이다.

[0127] 도 1a를 참고하면, 위쪽 그래프는 제조예 1(BPDA-p-PDA-COOH 폴리아믹산염)의 분자구조와 스펙트럼이고, 아래쪽 그래프는 제조예 2(BPDA-p-PDA-NH_2 폴리아믹산염)의 분자구조와 스펙트럼이다. 1H-NMR 스펙트럼에 따라 제조예 1 및 제조예 2는 공통적으로 7.3 ~ 8.3 ppm 에서 반복단위 내 방향족 고리의 수소를 관찰 가능하고, 10.7 ~ 11.2 ppm에서 아미드기에서 유래한 수소를 관찰할 수 있으며, 2.3 ppm, 3.3 ppm에서 DMIZ의 수소를 관찰 가능하였다.

[0128] 도 1b는 폴리이미드 전구체의 겔 투과 크로마토그래피(GPC) 분석 그래프이다.

[0129] 도 1b를 참고하면, 제조예 1(BPDA-p-PDA-COOH 폴리아믹산염) 및 제조예 2 BPDA-p-PDA-NH_2 폴리아믹산염)의 수평균 분자량(M_n)이 11.0kg/mol과 11.1kg/mol으로 유사함을 확인하였다. 제조예 1 및 제조예 2의 분자량 분포도(Đ) 또한 2.61과 2.64로 유사함을 확인하였다. 또한, 말단 처리가 되지 않은 비교 제조예 1의 수평균 분자량은 18.4 kg/mol이며, 분자량 분포도는 2.2로 확인하였다. 각 제조예의 몰비와 GPC 분석 결과를 다음 표와 같이 정리하였다.

표 1

[0131]

	BPDA (몰비)	pPDA (몰비)	DMIZ (몰비)	M_n (kg mol^{-1})	Đ
BPDA-pPDA-NH_2	1	1.01	2.5	11.1	2.64
BPDA-pPDA-COOH	1.01	1	2.525	11.0	2.61
BPDA-pPDA	1	1	2.5	18.4	2.20

[0133] GPC 분석을 통해 본 발명의 실시예에서는 수평균 분자량(M_n)과 분자량 분포도(Đ)가 유사한 시료를 제조한 것임을 확인하였다. 폴리아믹산 말단의 전하 부호 차이에 따른 공극 구조 실리카와의 분산성을 확인하기 위해 수평균 분자량 및 분자량 분포도가 유사한 시료를 비교하여 분자량 차이에 따른 분산성/유전특성 차이를 배제할 수 있다. 동일하게 중합했다 하더라도 분자량이나 분자량 분포도가 다를 경우, 말단의 개수가 다르기 때문에 전하량에 큰 차이가 발생할 가능성이 있다.

[0135] **[실시예 1-1] BPDA-pPDA-COOH 폴리이미드- 공극 구조 실리카 (1 중량%) 복합 필름 제조**

[0136] THINKY mixer 전용 용기에 제조예 1(BPDA-pPDA-COOH 폴리이미드 전구체 수용액) 15g(고형분 1.5g)과 나노입자의 크기가 450nm이고, 나노입자의 공극 크기가 270nm인 공극 구조 실리카 나노입자(HSP) 0.013g을 증류수 1 mL에 희석하여 투입하였다. 이때, 공극 구조 실리카 나노입자의 중량은 폴리이미드 전구체 고분자 대비 1 중량%이다.

[0137] THINKY mixer 전용 용기를 밀봉 후, THINKY mixer를 이용하여 2000rpm으로 30분간 혼합을 진행하였다.

[0138] 혼합 용액을 유리판 위에 도포한 뒤, 어플리케이터를 이용하여 두께를 1 mm로 평탄화하였다.

[0139] 평탄화가 완료된 혼합 용액을 유리판과 함께 진공 오븐(Vacuum oven)에 넣은 후, 진공상태에서 350℃ 까지 총 6시간 동안 단계적인 열적 이미드화를 통해 음전하를 띠는 폴리이미드- 공극 구조 실리카(1 중량%) 복합 필름을 제작하였다.

[0141] **[실시예 1-2] BPDA-pPDA-COOH 폴리이미드- 공극 구조 실리카 (3 중량%) 복합 필름 제조**

[0142] 공극 구조 실리카 나노입자 0.013g 대신 0.039g을 사용한 것만 제외하고는 실시예 1-1과 동일하게 수행하여 양전하를 띠는 폴리이미드- 공극 구조 실리카(3 중량%) 복합 필름을 제작하였다.

[0144] **[실시예 1-3] BPDA-pPDA-COOH 폴리이미드- 공극 구조 실리카 (5 중량%) 복합 필름 제조**

[0145] 공극 구조 실리카 나노입자 0.013g 대신 0.065g을 사용한 것만 제외하고는 실시예 1-1과 동일하게 수행하여 음전하를 띠는 폴리이미드- 공극 구조 실리카(5 중량%) 복합 필름을 제작하였다.

[0147] **[실시예 1-4] BPDA-pPDA-COOH 폴리이미드- 공극 구조 실리카 (7 중량%) 복합 필름 제조**

[0148] 공극 구조 실리카 나노입자 0.013g 대신 0.091g을 사용한 것만 제외하고는 실시예 1-1과 동일하게 수행하여 음전하를 띠는 폴리이미드- 공극 구조 실리카(7 중량%) 복합 필름을 제작하였다.

[0150] **[실시예 1-5] BPDA-pPDA-COOH 폴리이미드- 공극 구조 실리카 (10 중량%) 복합 필름 제조**

[0151] 공극 구조 실리카 나노입자 0.013g 대신 0.13g을 사용한 것만 제외하고는 실시예 1-1과 동일하게 수행하여 음전하를 띠는 폴리이미드- 공극 구조 실리카(10 중량%) 복합 필름을 제작하였다.

[0153] **[실시예 1-6] BPDA-pPDA-COOH 폴리이미드- 공극 구조 실리카 (20 중량%) 복합 필름 제조**

[0154] 공극 구조 실리카 나노입자 0.013g 대신 0.26g을 사용한 것만 제외하고는 실시예 1-1과 동일하게 수행하여 음전하를 띠는 폴리이미드- 공극 구조 실리카(10 중량%) 복합 필름을 제작하였다.

[0156] **[실시예 2-1] BPDA-pPDA-NH_2 폴리이미드- 공극 구조 실리카(1 중량%) 복합 필름 제조**

[0157] 제조예 1 대신 제조예 2(BPDA-pPDA-NH2 폴리이미드 전구체 수용액)를 사용한 것만 제외하고는 실시예 1-1과 동일하게 수행하여 양전하를 띠는 폴리이미드- 공극 구조 실리카(1 중량%) 복합 필름을 제작하였다.

[0159] **[실시예 2-2] BPDA-pPDA-NH_2 폴리이미드- 공극 구조 실리카(3 중량%) 복합 필름 제조**

[0160] 제조예 1 대신 제조예 2를 사용한 것만 제외하고는 실시예 1-2와 동일하게 수행하여 양전하를 띠는 폴리이미드- 공극 구조 실리카(3 중량%) 복합 필름을 제작하였다.

[0162] **[실시예 2-3] BPDA-pPDA-NH_2 폴리이미드- 공극 구조 실리카(5 중량%) 복합 필름 제조**

[0163] 제조예 1 대신 제조예 2를 사용한 것만 제외하고는 실시예 1-3과 동일하게 수행하여 양전하를 띠는 폴리이미드- 공극 구조 실리카(5 중량%) 복합 필름을 제작하였다.

[0165] **[실시예 2-4] BPDA-pPDA-NH_2 폴리이미드- 공극 구조 실리카(7 중량%) 복합 필름 제조**

[0166] 제조예 1 대신 제조예 2를 사용한 것만 제외하고는 실시예 1-4와 동일하게 수행하여 양전하를 띠는 폴리이미드- 공극 구조 실리카(7 중량%) 복합 필름을 제작하였다.

[0168] **[실시예 2-5] BPDA-pPDA-NH_2 폴리이미드- 공극 구조 실리카(10 중량%) 복합 필름 제조**

[0169] 제조예 1 대신 제조예 2를 사용한 것만 제외하고는 실시예 1-5와 동일하게 수행하여 양전하를 띠는 폴리이미드- 공극 구조 실리카(10 중량%) 복합 필름을 제작하였다.

[0171] **[실시예 2-6] BPDA-pPDA-NH_2 폴리이미드- 공극 구조 실리카(20 중량%) 복합 필름 제조**

[0172] 제조예 1 대신 제조예 2를 사용한 것만 제외하고는 실시예 1-6과 동일하게 수행하여 양전하를 띠는 폴리이미드- 공극 구조 실리카(20 중량%) 복합 필름을 제작하였다.

[0174] **[비교예 1] BPDA-pPDA-COOH 폴리이미드 단독 필름 제조**

[0175] 제조예 1을 유리판 위에 도포하고 어플리케이터를 이용하여 두께를 1 ㎜로 평탄화하였다.

[0176] 평탄화가 완료된 혼합 용액을 유리판과 함께 진공 오븐(Vacuum oven)에 넣은 후, 진공상태에서 350℃까지 총 6시간 동안 단계적인 열적 이미드화를 통해 음전하를 띠는 폴리이미드 필름을 제작하였다.

[0178] **[비교예 2] BPDA-pPDA-NH_2 폴리이미드 단독 필름 제조**

[0179] 제조예 2를 유리판 위에 도포하고 어플리케이터를 이용하여 두께를 1 ㎜로 평탄화하였다.

[0180] 평탄화가 완료된 혼합 용액을 유리판과 함께 진공 오븐(Vacuum oven)에 넣은 후, 진공상태에서 350℃까지 총 6

시간 동안 단계적인 열적 이미드화를 통해 양전하를 띠는 폴리이미드 필름을 제작하였다.

[0182] 실시예 및 비교예를 하기 표와 같이 정리하였다.

표 2

[0184]

	폴리이미드 전구체	공극 구조 실리카 나노입자 함량
비교예 1	제조예 1(BPDA-pPDA-COOH)	-
실시예 1-1		1 중량%
실시예 1-2		3 중량%
실시예 1-3		5 중량%
실시예 1-4		7 중량%
실시예 1-5		10 중량%
실시예 1-6		20 중량%
비교예 2	제조예 2(BPDA-pPDA-NH_2)	-
실시예 2-1		1 중량%
실시예 2-2		3 중량%
실시예 2-3		5 중량%
실시예 2-4		7 중량%
실시예 2-5		10 중량%
실시예 2-6		20 중량%

[0186] **[실험예 2] 폴리이미드- 공극 구조 복합 필름의 표면 조도(Ra) 측정**

[0187] 도 2는 폴리이미드- 공극 구조 실리카 복합 필름의 제조 모식도 및 복합 필름의 사진이고, 제조된 복합 필름에서 공극 구조 실리카의 분산성을 확인하기 위해 표면 조도(Ra)를 측정하였다.

[0188] 도 2를 참고하면, 위쪽은 실시예 2-3(BPDA-pPDA-NH_2 폴리이미드- 공극 구조 실리카 5 중량% 복합 필름)을 나타낸 것이고, 아래쪽은 실시예 1-3(BPDA-pPDA-COOH 폴리이미드- 공극 구조 실리카 5 중량% 복합 필름)을 나타낸 것이다. BPDA-pPDA-NH_2 폴리이미드 전구체는 수용액 내에서 고분자 말단에 양전하(NH_3^+)를 띠고, 공극 구조 실리카 나노입자는 표면에 음전하를 띠므로 정전기력 인력에 의해 응집 현상이 발생한다. 따라서 이를 이용하여 제조된 실시예 2-3의 표면 조도(Ra)를 측정한 결과 50 μm 이상의 값을 나타내었다. 반면, BPDA-pPDA-COOH 폴리이미드 전구체는 수용액 내에서 고분자 말단에 음전하(COO^-)를 띠고, 공극 구조 실리카 나노입자도 표면에 음전하를 띠므로 같은 전하끼리 정전기력 반발력이 발생한다. 이를 이용하여 제조된 실시예 1-3은 실리카의 뭉침 없이 폴리이미드 수지 위에 균일하게 분산된 상태이고, 표면 조도(Ra)를 측정하여 5 μm 이하의 결과가 나온 것으로 고르게 분산됨을 확인하였다.

[0190] **[실험예 3] LCM을 이용한 폴리이미드- 공극 구조 실리카 복합 필름 분석**

[0191] 도 3a 및 도 3b는 폴리이미드- 공극 구조 실리카 복합 필름의 표면 구조 분석 결과이다.

[0192] 폴리이미드 전구체 말단의 극성에 따른 공극 구조 실리카 나노입자의 분산성 차이를 확인하기 위하여 공초점 레이저 주사 현미경(Laser confocal microscopy, LCM)을 이용하여 표면 분석을 진행하였다. 도 3a 및 도 3b에서 "HSP"는 공극 구조 실리카 나노입자를 의미하고, 도 3a에서"BPDA-pPDA-NH_2 Bare"는 비교예 2, "BPDA-pPDA-NH_2 @HSP 1 중량%"는 실시예 2-1, "BPDA-pPDA-NH_2 @HSP 3 중량%"는 실시예 2-2, "BPDA-pPDA-NH_2 @HSP 5 중량%"는 실시예 2-3, "BPDA-pPDA-NH_2 @HSP 7 중량%"는 실시예 2-4, "BPDA-pPDA-NH_2 @HSP 10 중량%"은 실시예 2-5, "BPDA-pPDA-NH_2 @HSP 20 중량%"은 실시예 2-6을 의미한다. 도 3b에서 "BPDA-pPDA-COOH Bare"는 비교예 1, "BPDA-pPDA-COOH @HSP 1 중량%"는 실시예 1-1, "BPDA-pPDA-COOH @HSP 3 중량%"는 실시예 1-2, "BPDA-pPDA-COOH @HSP 5

중량%"는 실시예 1-3, "BPDA-pPDA-COOH @HSP 7 중량%"는 실시예 1-4, "BPDA-pPDA-COOH @HSP 10 중량%"은 실시예 1-5, "BPDA-pPDA-COOH @HSP 20 중량%"은 실시예 1-6을 의미한다.

[0193] 도 3a를 참고하면, 폴리이미드 전구체 말단의 극성이 양전하(NH_3^+)를 띄도록 만든 폴리이미드-공극 구조 실리카 복합 필름의 경우, 폴리이미드 전구체 말단의 양전하와 공극 구조 실리카 나노입자 표면의 음전하 간 정전기적 인력이 작용하여 공극 구조 실리카 나노입자가 3 중량% 투입된 필름에서부터 실리카 나노입자들이 뭉쳐있는 듯한 형상을 관찰할 수 있었다.

[0194] 반면, 도 3b를 참고하면, 폴리이미드 전구체 말단의 극성이 음전하(COO)를 띄도록 만든 폴리이미드-공극 구조 실리카 복합 필름의 경우, 폴리이미드 전구체 말단의 음전하와 공극 구조 실리카 나노입자 표면의 음전하 간 정전기적 반발 작용으로 인하여 공극 구조 실리카 나노입자가 10 중량% 투입된 필름에서도 비교적 필름의 표면이 고르게 분산이 되어있는 것을 확인할 수 있었다. 그러나, 공극 구조 실리카 나노입자의 함량이 20 중량% 이상이 되면, BPDA-pPDA-COOH를 수지로 사용하더라도 분산성이 현저히 감소하여 매끄러운 필름 제조가 어려웠다.

[0196] **[실험예 4] SEM으로 폴리이미드 수지에서 공극 구조 실리카의 분산성 확인**

[0197] 도 4는 폴리이미드- 공극 구조 실리카 복합필름의 표면 SEM (주사전사현미경) 이미지이다.

[0198] 실시예 2-1 내지 2-3 및 실시예 1-1 내지 1-3의 표면을 분석하였으며, 도 4를 참고하면 실험예 3의 결과와 마찬가지로, 폴리이미드 전구체 말단이 양전하를 띠는 실시예 2-1 내지 실시예 2-3은 공극 구조 나노입자가 필름 표면에 뭉쳐있는 것을 확인할 수 있지만, 폴리이미드 전구체 말단이 음전하를 띠는 실시예 1-1 내지 실시예 1-3은 평탄한 필름 표면을 형성하고 있는 것을 확인하였다.

[0200] **[실험예 5] 유전상수와 유전손실 측정**

[0201] 제조된 폴리이미드-공극 구조 실리카 복합 필름의 유전특성을 분석하였다.

[0202] 도 5a 내지 도 5d는 공극 구조 실리카 나노입자의 함량에 따른 폴리이미드- 공극 구조 실리카 복합필름의 주파수별 유전상수(Dielectric constant, D_k) 또는 유전손실(Dielectric loss, D_f)을 나타낸 그래프이다.

[0203] 각 도면에서 NH_2는 BPDA-pPDA-NH_2 폴리이미드- 공극 구조 실리카 복합 필름을 의미하고, COOH는 BPDA-pPDA-COOH 폴리이미드- 공극 구조 실리카 복합 필름을 의미한다.

[0204] 폴리이미드-공극 구조 실리카 복합 필름의 유전특성은 공진기 (Anritsu 社)가 연결된 네트워크 분석기(Keysight 社, 모델명 E5080B)를 이용하여 측정하였으며, 시료는 가로x세로 50x50㎜ 이상, 두께 3㎜ 이하로 제작하였다.

[0206] 도 5a는 공진기의 주파수 10 GHz에서 비교예 2(-NH_2), 실시예 2-1(-NH_2 @HSP 1 중량%), 실시예 2-2(-NH_2 @HSP 3 중량%) 실시예 2-3(-NH_2 @HSP 5 중량%), 비교예 1(-COOH), 실시예 1-1(-COOH @HSP 1 중량%), 실시예 1-2(-COOH @HSP 3 중량%), 실시예 1-3(-COOH @HSP 5 중량%), 실시예 1-4(-COOH @HSP 7 중량%), 실시예 1-5(-COOH @HSP 10 중량%)의 유전상수(D_k)를 측정한 결과이다.

[0207] 도 5b는 공진기의 주파수 10 GHz에서 비교예 2(-NH_2), 실시예 2-1(-NH_2 @HSP 1 중량%), 실시예 2-2(-NH_2 @HSP 3 중량%) 실시예 2-3(-NH_2 @HSP 5 중량%), 비교예 1(-COOH), 실시예 1-1(-COOH @HSP 1 중량%), 실시예 1-2(-COOH @HSP 3 중량%), 실시예 1-3(-COOH @HSP 5 중량%), 실시예 1-4(-COOH @HSP 7 중량%), 실시예 1-5(-COOH @HSP 10 중량%)의 유전손실(D_f)을 측정한 결과이다.

[0208] 도 5a 및 도 5b의 유전 특성 측정 결과를 정리하여 아래 표에 나타내었다.

표 3

[0210]

실시예/비교예	유전상수(Dk) (Dielectric constant)	유전손실(Df) (Dielectric loss)
비교 제조예 1	3.4	0.004
비교예 2($-NH_2$)	3.366	0.0041
실시예 2-1($-NH_2$ @HSP 1중량%)	2.937	0.0040
실시예 2-2($-NH_2$ @HSP 3중량%)	2.301	0.0039
실시예 2-3($-NH_2$ @HSP 5중량%)	2.273	0.00360
비교예 1(-COOH)	3.281	0.00363
실시예 1-1(-COOH @HSP 1중량%)	2.854	0.00363
실시예 1-2(-COOH @HSP 3중량%)	1.981	0.00343
실시예 1-3(-COOH @HSP 5중량%)	1.783	0.00340
실시예 1-4(-COOH @HSP 7중량%)	1.468	0.00308
실시예 1-5(-COOH @HSP 10중량%)	1.408	0.00251

[0211] 도 5a 및 도 5b에서 말단이 양전하를 띠는 BPDA-pPDA-NH_2 폴리이미드- 공극 구조 실리카 복합 필름의 그래프를 참고하면, 전하 간의 반발로 인해 실리카 나노입자가 폴리이미드 수지에 복합화되는 것에 어려움이 있어, 신뢰성 있는 결과를 얻기 어려웠다. 특히, BPDA-pPDA-NH_2 폴리이미드- 공극 구조 실리카 복합 필름에서 공극 구조 실리카 나노입자가 5 중량% 이상일때는 측정 편차가 매우 커서 신뢰성 있는 유전특성 결과를 얻을 수가 없었다. 이는 공극 구조 실리카 나노입자의 낮은 분산성으로 인해 표면이 매끄럽지 못한 필름이 제작되었기 때문이다. 이 때 공극 구조 실리카 나노입자가 5중량% 이하로 포함된 복합 필름의 표면 조도(Ra)는 50 μm 이상으로 측정되었다.

[0212] 한편 도 5a 및 도 5b에서 말단이 음전하를 띠는 BPDA-pPDA-COOH 폴리이미드- 공극 구조 실리카 복합 필름의 그래프를 참고하면, 공극 구조 실리카 나노입자의 함량이 증가함에 따라 유전상수와 유전손실이 모두 낮아지는 것을 확인할 수 있었다. 특히, 공극 구조 실리카 나노입자가 7 중량% 이상 포함될 경우, 유전상수는 1.5 이하, 유전손실은 0.004 이하로 현저히 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 이 때 공극 구조 실리카 나노입자가 5 중량% 이상 포함된 복합 필름의 표면 조도(Ra) 값은 5 μm 를 넘지 않았다.

[0214] 도 5c는 공진기의 주파수 28 GHz에서 비교예 2($-NH_2$), 실시예 2-1($-NH_2$ @HSP 1 중량%), 실시예 2-2($-NH_2$ @HSP 3 중량%) 실시예 2-3($-NH_2$ @HSP 5 중량%), 비교예 1(-COOH), 실시예 1-1(-COOH @HSP 1 중량%), 실시예 1-2(-COOH @HSP 3 중량%), 실시예 1-3(-COOH @HSP 5 중량%), 실시예 1-4(-COOH @HSP 7 중량%), 실시예 1-5(-COOH @HSP 10 중량%)의 유전상수(D_k)를 측정한 결과이다.

[0215] 도 5d는 공진기의 주파수 28 GHz에서 비교예 2($-NH_2$), 실시예 2-1($-NH_2$ @HSP 1 중량%), 실시예 2-2($-NH_2$ @HSP 3 중량%) 실시예 2-3($-NH_2$ @HSP 5 중량%), 비교예 1(-COOH), 실시예 1-1(-COOH @HSP 1 중량%), 실시예 1-2(-COOH @HSP 3 중량%), 실시예 1-3(-COOH @HSP 5 중량%), 실시예 1-4(-COOH @HSP 7 중량%), 실시예 1-5(-COOH @HSP 10 중량%)의 유전손실(D_f)을 측정한 결과이다.

[0216] 도 5c 및 도 5d의 유전 특성 측정 결과를 정리하여 아래 표에 나타내었다.

표 4

[0218]

실시예/비교예	유전상수(Dk) (Dielectric constant)	유전손실(Df) (Dielectric loss)
비교 제조예 1	3.4	0.004
비교예 2($-NH_2$)	3.202	0.00547
실시예 2-1($-NH_2$ @HSP 1중량%)	2.880	0.00520
실시예 2-2($-NH_2$ @HSP 3중량%)	1.961	0.00467

실시예 2-3(-NH_2 @HSP 5중량%)	1.9	0.00432
비교예 1(-COOH)	3.229	0.00490
실시예 1-1(-COOH @HSP 1중량%)	2.892	0.00484
실시예 1-2(-COOH @HSP 3중량%)	1.755	0.00345
실시예 1-3(-COOH @HSP 5중량%)	1.615	0.00324
실시예 1-4(-COOH @HSP 7중량%)	1.435	0.00282
실시예 1-5(-COOH @HSP 10중량%)	1.357	0.00243

[0219] 도 5c 및 도 5d에서 말단이 양전하를 띠는 BPDA-pPDA-NH_2 폴리이미드- 공극 구조 실리카 복합 필름의 그래프를 참고하면, 전하 간의 반발로 인해 실리카 나노입자가 폴리이미드 수지에 복합화되는 것에 어려움이 있어, 신뢰성 있는 결과를 얻기 어려웠다. 이는 주파수 10 GHz에서와 마찬가지로 폴리이미드 전구체의 말단이 양전하를 나타내는 경우 공극 구조 실리카 나노입자의 함량이 5 중량% 이상이 되면 입자 간 뭉침 현상이 나타나 표면이 매끄럽지 못한 필름이 제작되었기 때문이다. 공극 구조 실리카 나노입자가 5중량% 이하로 포함된 복합 필름의 표면 조도(Ra)는 50 μm 이상으로 측정된 것으로부터 필름의 표면이 고르지 않게 제작되었음을 확인할 수 있다.

[0220] 한편 도 5c 및 도 5d에서 말단이 음전하를 띠는 BPDA-pPDA-COOH 폴리이미드- 공극 구조 실리카 복합 필름의 그래프를 참고하면, 공극 구조 실리카 나노입자의 함량이 증가함에 따라 유전상수와 유전손실이 모두 낮아지는 것을 확인할 수 있었다. 공극 구조 실리카 나노입자가 7 중량% 이상 포함될 경우, 유전상수는 1.5 이하, 유전손실은 0.003 이하로 현저히 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 실리카 나노입자가 폴리이미드 수지 전체에 균일하게 분산되어 표면이 매끄러운 필름이 제작되었기 때문이다. 공극 구조 실리카 나노입자가 5중량% 이상으로 포함된 복합 필름의 표면 조도(Ra)가 5 μm 이하로 측정된 것으로부터 필름의 표면이 고르게 제작되었음을 확인할 수 있다.

[0222] 폴리이미드 수지 상에서 공극 구조 실리카 나노입자가 응집되면 분극현상(polarization)이 강하게 발생하여 유전상수가 높아지는 현상이 발생한다. 같은 기공 구조를 포함한 나노입자라고 하더라도 뭉쳐있을 때와 분산이 잘 되어있을 때 분극되는 정도가 다르게 발현되는데, 공극 구조 실리카 나노입자의 응집도를 제어하여 분산도가 증가할수록 유전상수는 낮아진다.

[0223] 유전손실 또한 분극현상이 증가함에 따라 함께 증가하는 효과가 있다. 공극 구조 실리카 나노입자의 분산성이 우수하면 분극현상을 줄일 수 있으며, 매끄러운 표면을 가지는 복합 필름의 제작이 가능하다. 복합 필름 표면의 울퉁불퉁한 구조(높은 표면 조도) 역시 분극현상을 일으키는 원인이 되기 때문에 표면의 조도는 낮을수록 좋다. 이러한 이유로 공극 구조 실리카 나노입자가 응집되어 복합 필름의 표면이 울퉁불퉁해지면 실제 유전특성 평가 시 재현성 있는 측정값을 얻을 수 없다.

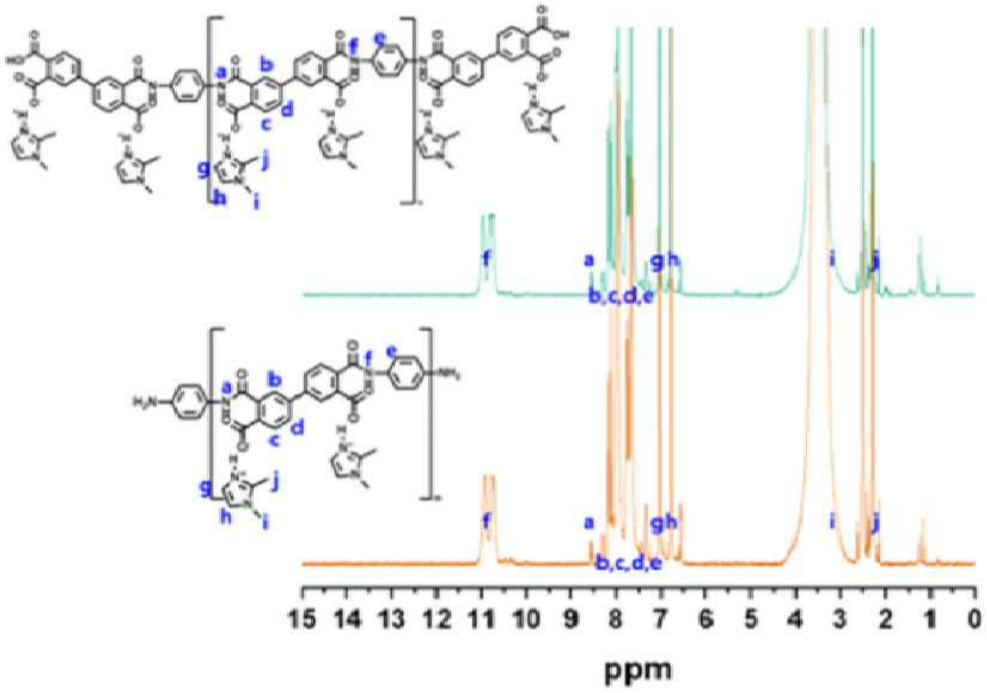
[0224] 또한 고주파용 통신부품 제작 시 저유전 고분자 필름에 구리 박막을 결합하여 FPCB용 기판으로 활용하는데 있어, 구리 층과 저유전 고분자 필름 계면이 매끄러워야 전송 손실을 최소화 할 수 있기 때문에, 전송 손실 측면에서 저유전 고분자 필름의 표면 조도는 낮을수록 유리하다.

[0226] 본 발명은 매우 낮은 유전율을 나타내는 공기층을 포함하는 공극 구조 실리카 나노입자를 폴리이미드 수지에 고르게 분산시킨 복합 필름을 제조함으로써, 이 복합 필름이 나타내는 저유전율과 저유전손실 특성을 활용하여 5G 통신용 기판 소재로 사용하기 위해 고안되었다. 공극 구조 실리카 나노입자를 폴리이미드 수지 상에 고르게 분산시키기 위하여, 즉 실리카 나노입자와 균일한 복합화를 이룬 폴리이미드 필름을 제조하기 위하여 표면이 음전하를 띄는 실리카 나노입자와 폴리이미드 수지 간 정전기적 인력 또는 반발력을 조절할 수 있는 재료가 필요하다. 이를 위해 고분자의 양 말단이 양전하 또는 음전하로 끝나는 폴리이미드 전구체(수계 폴리아믹산염)를 설계하였다. 폴리이미드 전구체는 아민 이온(NH_3^+) 또는 카르복실산 이온(COO^-)의 형태로 끝날 수 있도록 각각 디안하이드라이드(dianhydride)와 디아민(diamine)의 양을 조절하여 중합을 진행하였다. 이와 같은 공정은 폴리이미드 전구체 또는 폴리이미드 말단이 전하를 띠도록 후처리를 하는 공정이 추가로 필요하지 않기 때문에 간단하고 효율적인 제조방법을 제공한다.

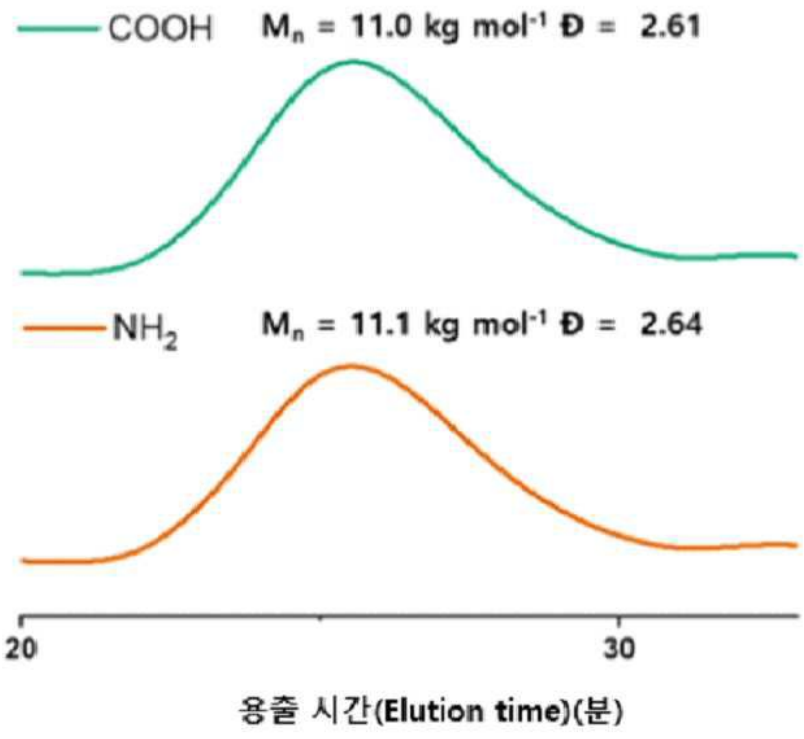
[0228] 이상과 같이 본 발명은 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다. 그러므로, 본 발명의 범위는 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등한 것들에 의해 정해져야 한다.

도면

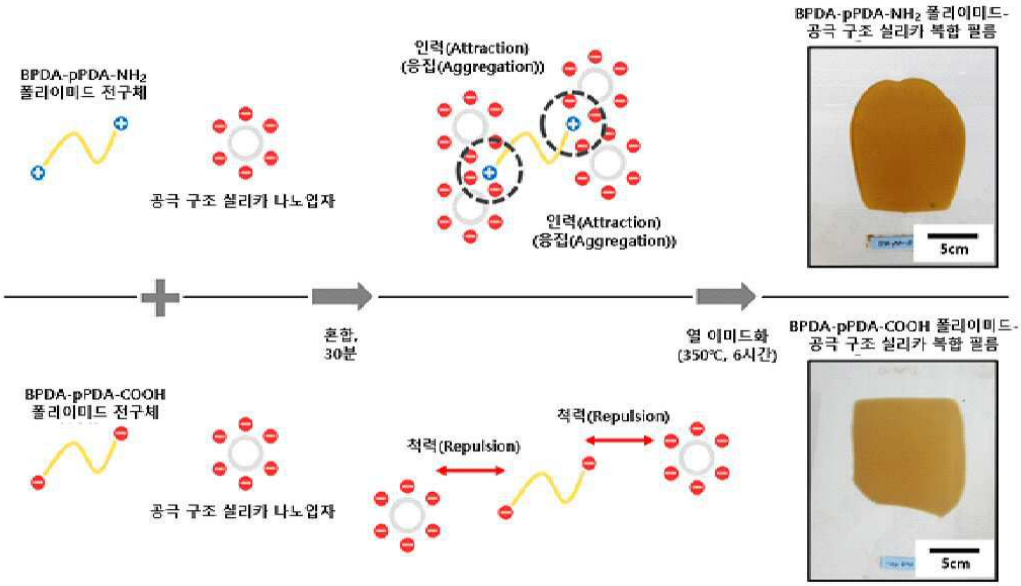
도면1a



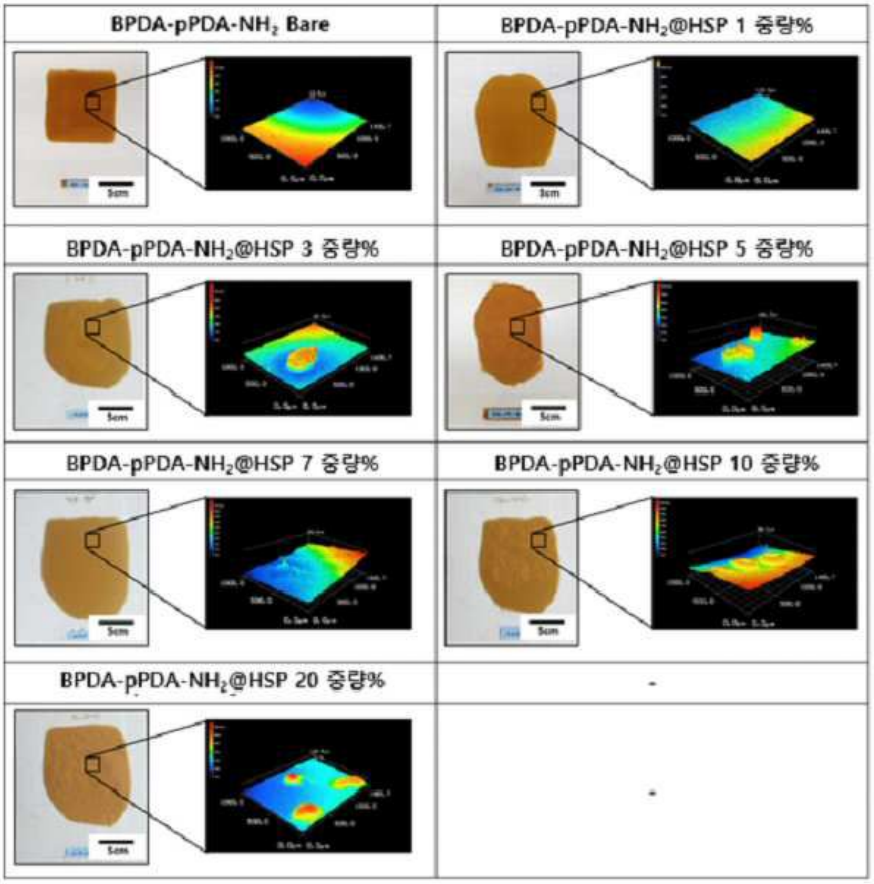
도면1b



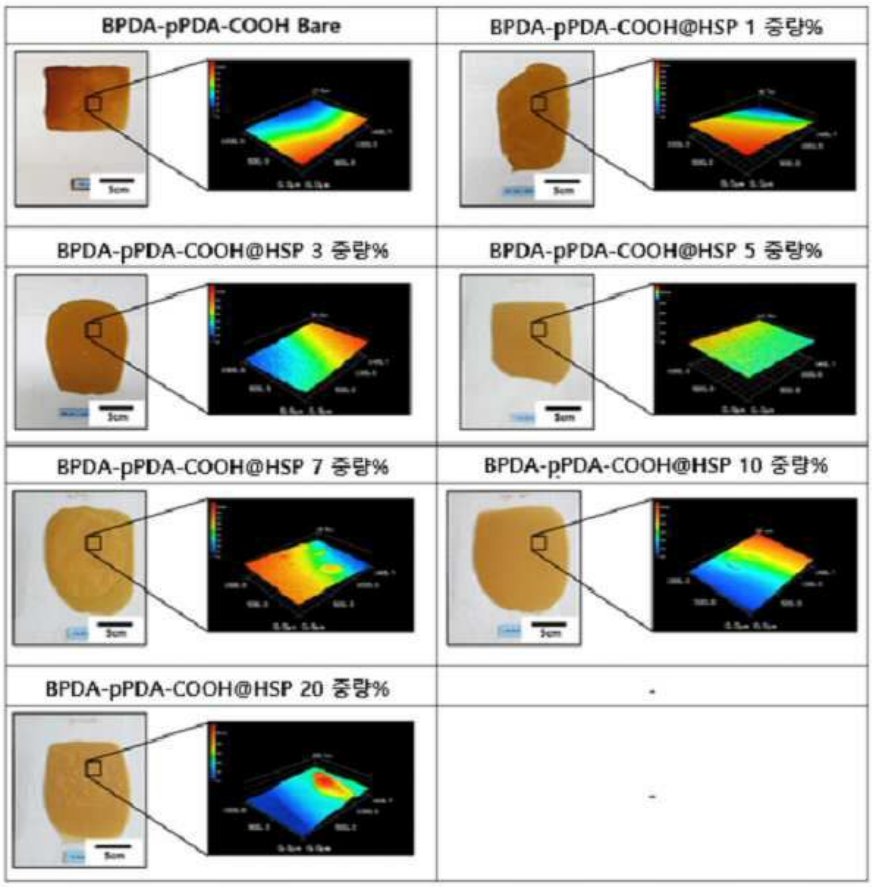
도면2


BPDA-pPDA-NH2
폴리이미드 전구체
공극 구조 실리카 나노입자
인력(Attraction)
(응집(Aggregation))
인력(Attraction)
(응집(Aggregation))
BPDA-pPDA-NH2 폴리이미드-
공극 구조 실리카 복합 필름
5cm
혼합,
30분
열 이미드화
(350℃, 6시간)
BPDA-pPDA-COOH
폴리이미드 전구체
공극 구조 실리카 나노입자
척력(Repulsion)
척력(Repulsion)
BPDA-pPDA-COOH 폴리이미드-
공극 구조 실리카 복합 필름
5cm

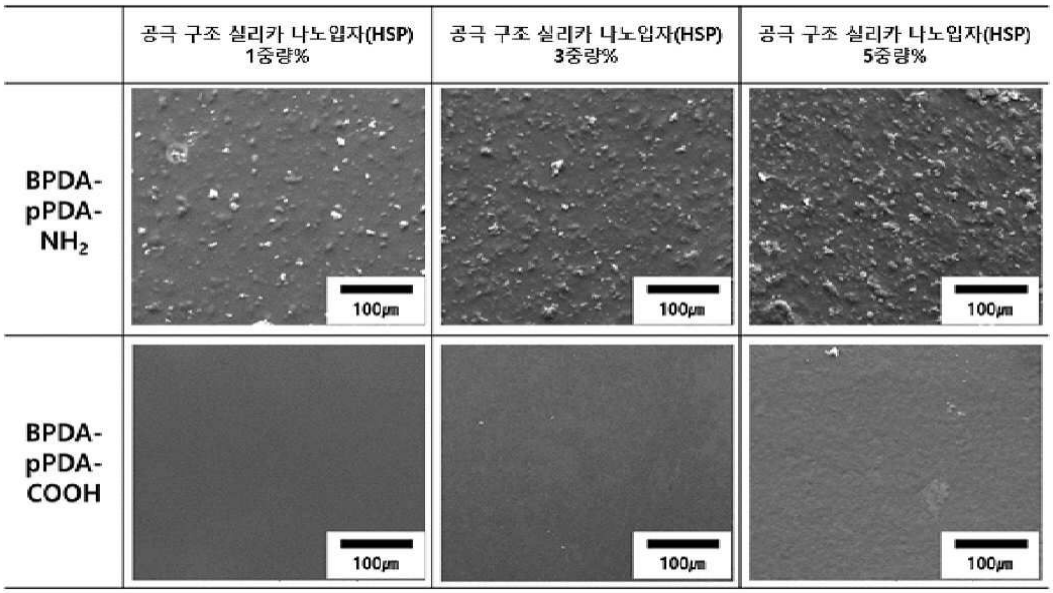
도면3a


BPDA-pPDA-NH2 Bare
BPDA-pPDA-NH2@HSP 1 중량%
BPDA-pPDA-NH2@HSP 3 중량%
BPDA-pPDA-NH2@HSP 5 중량%
BPDA-pPDA-NH2@HSP 7 중량%
BPDA-pPDA-NH2@HSP 10 중량%
BPDA-pPDA-NH2@HSP 20 중량%

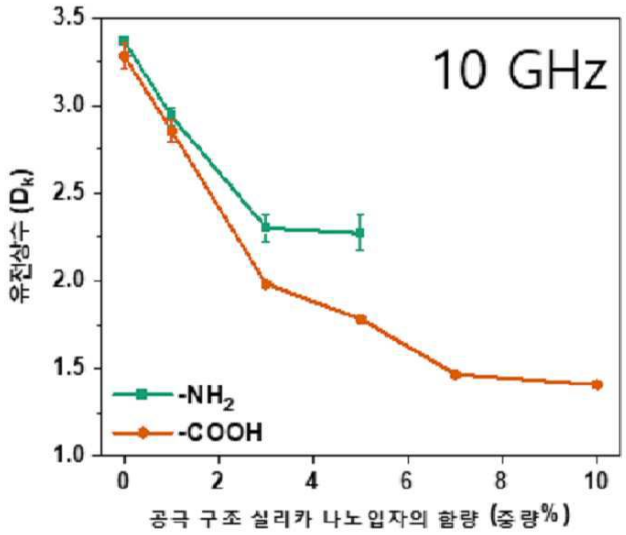
도면3b


BPDA-pPDA-COOH Bare
BPDA-pPDA-COOH@HSP 1 중량%
BPDA-pPDA-COOH@HSP 3 중량%
BPDA-pPDA-COOH@HSP 5 중량%
BPDA-pPDA-COOH@HSP 7 중량%
BPDA-pPDA-COOH@HSP 10 중량%
BPDA-pPDA-COOH@HSP 20 중량%

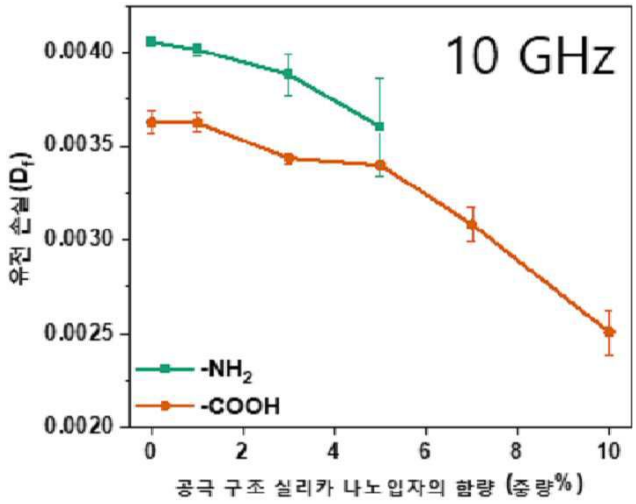
도면4


공극 구조 실리카 나노입자(HSP) 1중량%
공극 구조 실리카 나노입자(HSP) 3중량%
공극 구조 실리카 나노입자(HSP) 5중량%
BPDA-pPDA-NH2
BPDA-pPDA-COOH
100μm

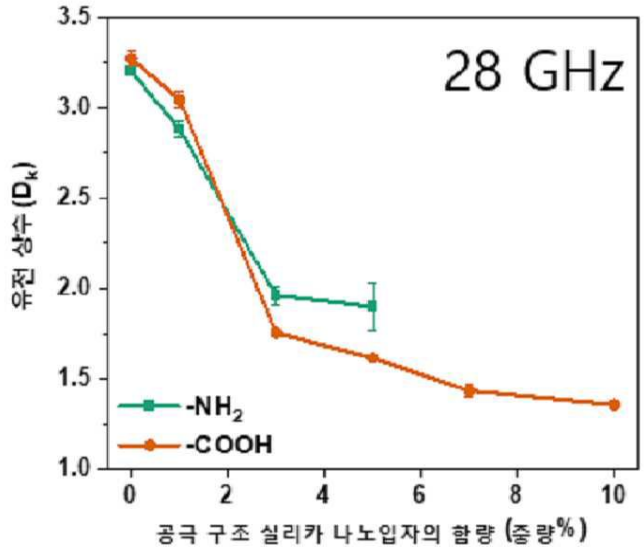
도면5a


10 GHz
유전상수 (D_k)
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0
2
4
6
8
10
-NH2
-COOH
공극 구조 실리카 나노입자의 함량 (중량%)

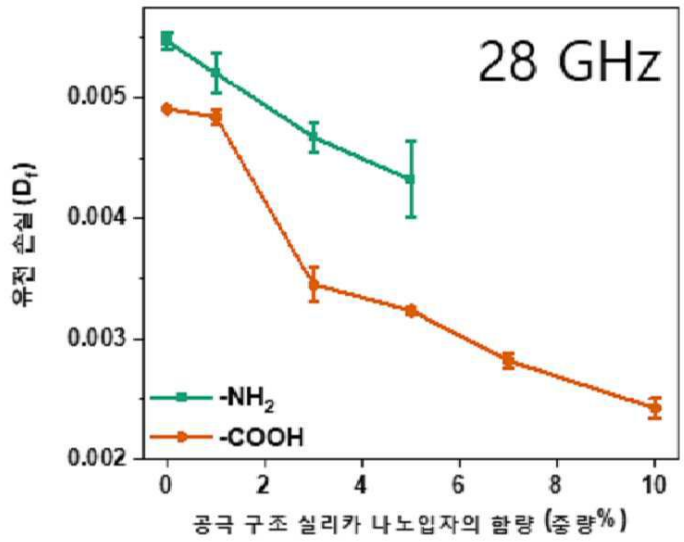
도면5b


10 GHz
유전 손실 (D_f)
0.0040
0.0035
0.0030
0.0025
0.0020
0
2
4
6
8
10
-NH2
-COOH
공극 구조 실리카 나노입자의 함량 (중량%)

도면5c


28 GHz
유전 상수 (D_k)
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0
2
4
6
8
10
-NH2
-COOH
공극 구조 실리카 나노입자의 함량 (중량%)

도면5d


28 GHz
유전 손실 (D_f)
0.005
0.004
0.003
0.002
0
2
4
6
8
10
-NH2
-COOH
공극 구조 실리카 나노입자의 함량 (중량%)