



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0117783
(43) 공개일자 2012년10월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 73/10 (2006.01) C08L 79/08 (2006.01)
C09D 179/08 (2006.01) H01L 21/77 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-7015828
(22) 출원일자(국제) 2010년11월19일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2012년06월19일
(86) 국제출원번호 PCT/US2010/057388
(87) 국제공개번호 WO 2011/063209
국제공개일자 2011년05월26일
(30) 우선권주장
61/263,266 2009년11월20일 미국(US)

(71) 출원인
이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니
미합중국 데라웨어주 (우편번호 19898) 월밍톤시
마아캣트 스트리트 1007
(72) 발명자
오만, 브라이언, 씨.
미국 43147 오하이오주 피커링턴 실버 브룩 드라
이브 13436
던바, 메러디쓰, 엘.
미국 43110 오하이오주 커널 윈체스터 엔. 트린
스트리트 69
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김영, 양영준, 양영환

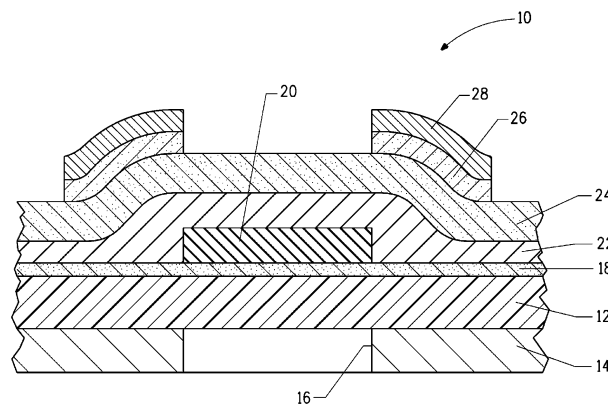
전체 청구항 수 : 총 24 항

(54) 발명의 명칭 박막 트랜지스터 구조체, 및 그 관련 방법

(57) 요약

본 발명은 박막 트랜지스터 구조체(composition)에 관한 것이다. 박막 트랜지스터 구조체는 반도체 재료 및 기판을 갖는다. 기판은 폴리이미드와 서브마이크로미터(sub-micron) 충전제로 구성된다. 폴리이미드는 강성 로드(rigid rod) 2무수물, 비강성 로드 2무수물 및 그 조합으로부터 선택되는 적어도 하나의 방향족 2무수물 성분, 및 강성 로드 다이아민, 비강성 로드 다이아민 및 그 조합으로부터 선택되는 적어도 하나의 방향족 다이아민 성분으로부터 유도된다. 2무수물 대 다이아민의 몰비는 (48-52):(52-48)이고, X:Y의 비는 (20-80):(80-20)이며, 여기서 X는 강성 로드 2무수물과 강성 로드 다이아민의 몰%이고, Y는 비강성 로드 2무수물과 비강성 로드 다이아민의 몰%이다. 서브마이크로미터 충전제는 적어도 하나의 치수가 550 나노미터 미만이고, 종횡비(aspect ratio)가 3:1 초과이고, 모든 치수가 필름 두께 미만이다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

해, 타오

미국 19810 델라웨어주 월링톤 슈루스버리 드라이브 104

코울타키스, 코스탄티노스

미국 19063 펜실베이니아주 메디아 스프링론 드라이브 804

특허청구의 범위

청구항 1

A) 반도체 재료와,

B) 기판을 포함하며;

상기 기판은 반도체 재료에 가장 근접한 기판의 면 상의 제1 표면 및 기판의 다른 면 상의 제2 표면을 갖고 두께가 5 내지 150 마이크로미터이며, 상기 기판은

a) i) 강성 로드(rigid rod) 2무수물, 비강성 로드 2무수물 및 그 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 방향족 2무수물 성분, 및

ii) 강성 로드 다이아민, 비강성 로드 다이아민 및 그 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 방향족 다이아민 성분으로부터 유도되는 폴리이미드 - 여기서, 2무수물 대 다이아민의 몰비는 (48-52):(52-48)이고, X:Y의 비는 (20-80):(80-20)이며, 여기서 폴리이미드의 총 2무수물 성분과 총 다이아민 성분을 기준으로 X는 강성 로드 2무수물과 강성 로드 다이아민의 몰%이고 Y는 비강성 로드 2무수물과 비강성 로드 다이아민의 몰%임 - 와;

b) i) 적어도 하나의 치수가 (수치 평균으로) 550 나노미터 미만이고;

ii) 종횡비(aspect ratio)가 3:1 초과이고;

iii) 모든 치수가 기판 두께 미만이고;

iv) 기판의 10 내지 45 부피%의 양으로 존재하는 서브마이크로미터(sub-micron) 충전제를 포함하는 박막 트랜지스터 구조체(composition).

청구항 2

제1항에 있어서, 반도체 재료와 제1 표면 사이에 부동태화 층(passivating layer)을 추가로 포함하는 박막 트랜지스터 구조체.

청구항 3

제2항에 있어서, 부동태화 층은 이산화규소 또는 질화알루미늄을 포함하는 박막 트랜지스터 구조체.

청구항 4

제2항에 있어서, 제2 표면 상에 제2 부동태화 층을 추가로 포함하는 박막 트랜지스터 구조체.

청구항 5

제1항에 있어서, 기판은 금속 층을 포함하며, 상기 금속 층은 두께가 50 나노미터 미만이고, 반도체 재료로부터 멀리 있는 기판의 면 상에 있는 박막 트랜지스터 구조체.

청구항 6

제5항에 있어서, 금속 층은 금속 층을 통해 연장되는 개구(aperture)들을 형성하는 벽을 갖는 박막 트랜지스터 구조체.

청구항 7

제2항에 있어서, 반도체 재료와 부동태화 층 사이에 유전체 층을 추가로 포함하는 박막 트랜지스터 구조체.

청구항 8

제7항에 있어서, 유전체 층은 질화규소를 포함하는 박막 트랜지스터 구조체.

청구항 9

제1항에 있어서, 반도체 재료는 비정질 규소를 포함하는 박막 트랜지스터 구조체.

청구항 10

제9항에 있어서, 반도체 재료는 비정질 규소 상에 n형 규소 층을 추가로 포함하는 박막 트랜지스터 구조체.

청구항 11

제10항에 있어서, n형 규소 층 상에 위치된 패터화된 금속 층을 추가로 포함하며, 상기 n형 규소 층은 패터화된 금속 층과 상보적인 패터를 형성하여 n형 규소 층이 패터화된 금속 층 아래에만 있게 하는 박막 트랜지스터 구조체.

청구항 12

제1항에 있어서, 서브마이크로미터 충전제는 적어도 하나의 치수가 400 나노미터 미만인 박막 트랜지스터 구조체.

청구항 13

제1항에 있어서, 서브마이크로미터 충전제는 산화물, 질화물, 탄화물 및 그 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 박막 트랜지스터 구조체.

청구항 14

제1항에 있어서, 서브마이크로미터 충전제는 침상(acicular) 이산화티타늄, 활석, SiC 섬유, 판상(platy) Al_2O_3 또는 그 혼합물인 박막 트랜지스터 구조체.

청구항 15

제1항에 있어서,

- a) 방향족 2무수물 성분의 70몰% 이상은 파이로멜리트산 2무수물이고;
- b) 방향족 다이아민 성분의 70 몰% 이상은 4,4'-다이아미노다이페닐 에테르인 박막 트랜지스터 구조체.

청구항 16

제15항에 있어서, 서브마이크로미터 충전제는 침상 이산화티타늄, 활석, SiC 섬유, 판상 Al_2O_3 또는 그 혼합물인 박막 트랜지스터 구조체.

청구항 17

제1항에 있어서, 폴리이미드는

- a) 방향족 2무수물 성분으로서 75 몰% 이상의 파이로멜리트산 2무수물; 및
- b) 방향족 다이아민 성분으로서 70 몰%의 4,4'-다이아미노다이페닐 에테르 및 30 몰%의 1,4 다이아미노벤젠으로부터 유도되는 박막 트랜지스터 구조체.

청구항 18

제1항에 있어서, 폴리이미드는 블록 공중합체인 박막 트랜지스터 구조체.

청구항 19

제18항에 있어서, 블록 공중합체는 4,4'-다이아미노다이페닐 에테르 및 1,4 다이아미노벤젠과 파이로멜리트산 2무수물 및 3,3',4,4'-바이페닐 테트라카르복실산 2무수물로부터 유도되는 박막 트랜지스터 구조체.

청구항 20

제18항에 있어서, 블록 공중합체는

- a) 10 내지 40 몰%의 파이로멜리트산 2무수물 및 1,4 다이아미노벤젠의 블록;
- b) 90 내지 60 몰%의 파이로멜리트산 2무수물 및 4,4'-다이아미노다이페닐 에테르의 블록으로부터 유도되는 박막 트랜지스터 구조체.

청구항 21

제20항에 있어서, 서브마이크로미터 충전제는 침상 이산화티타늄, 활석, SiC 섬유, 판상 Al_2O_3 또는 그 혼합물인 박막 트랜지스터 구조체.

청구항 22

제1항에 있어서, 서브마이크로미터 충전제는 커플링제, 분산제 또는 그 조합으로 코팅되는 박막 트랜지스터 구조체.

청구항 23

제1항에 있어서, 폴리이미드는 4,4'-다이아미노다이페닐 에테르 및 1,4 다이아미노벤젠과 파이로멜리트산 2무수물 및 3,3',4,4'-바이페닐 테트라카르복실산 2무수물로부터 유도되는 랜덤 공중합체인 박막 트랜지스터 구조체.

청구항 24

제1항에 있어서, 폴리이미드는 4,4'-다이아미노다이페닐 에테르 및 1,4 다이아미노벤젠과 파이로멜리트산 2무수물로부터 유도되는 랜덤 공중합체인 박막 트랜지스터 구조체.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명의 분야는 박막 트랜지스터("TFT") 어레이, 예를 들어 능동 매트릭스 액정 디스플레이 소자의 제조에 사용되는 TFT 어레이의 제조에 유용한 필름에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 대체로 말하면, 박막 트랜지스터 (TFT)는 알려져 있다. TFT는 다양한 유형의 디스플레이, 예를 들어 액정 디스플레이 또는 전기영동 디스플레이 등을 제어하는 데 유용하다. 일반적으로 말하면, TFT는 통상적으로 강성 기판, 예를 들어 유리 상에 제작된다. 그러나, (유리에 비하여) 더 낮은 중량 및 개선된 내구성(ruggedness)으로 인해, 가요성 기판, 특히 가요성 중합체 필름 상에 TFT를 제작하는 데 대한 관심이 증가하고 있다.

[0003] 중합체 필름은 일반적으로 그러한 TFT 응용에 대해 충분한 열안정성 또는 치수 안정성을 갖지 않는다. 따라서, 업계에서는 특히 중합체 기판이 전체 비용을 낮추고, 성능을 향상시키고, 중량을 감소시키고, 내구성을 증가시키고, 제조를 간소화하는 TFT 응용에서 유리의 대체물로 작용할 수 있는 중합체 기판을 찾기 위한 관심이 끊임없이 증가하고 있다. 데니스(Denis) 등의 미국 특허 제6,825,068호는 폴리페닐렌 폴리이미드를 포함하는 기판 상에 반도체성 비정질 규소가 제작되는 반도체 복합체에 관한 것이다.

발명의 내용

[0004] 본 발명은 반도체 재료 및 기판을 포함하는 박막 트랜지스터 구조체(composition)에 관한 것이다. 기판은 반도체 재료에 가장 근접한 기판의 면 상의 제1 표면 및 기판의 다른 면 상의 제2 표면을 갖는다. 기판은 두께가 5 내지 150 마이크로미터이고,

[0005] i) 강성 로드(rigid rod) 2무수물, 비강성 로드 2무수물 및 그 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 방향족 2무수물 성분, 및

[0006] ii) 강성 로드 다이아민, 비강성 로드 다이아민 및 그 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 방향족 다이아민 성분으로부터 유도되는 폴리이미드를 포함한다.

[0007] 2무수물 대 다이아민의 몰비는 (48-52):(52-48)이고, X:Y의 비는 (20-80):(80-20)이며, 여기서 폴리이미드의 총 2무수물 성분과 총 다이아민 성분을 기준으로 X는 강성 로드 2무수물과 강성 로드 다이아민의 몰%이고 Y는

비강성 로드 2무수물과 비강성 로드 다이아민의 몰%이다.

[0008] 또한, 기판은 적어도 하나의 치수가 (수치 평균으로) 550 나노미터 미만이고, 종횡비(aspect ratio)가 3:1 초과이고, 모든 치수가 기판 두께 미만이고, 기판의 10 내지 45 부피%의 양으로 존재하는 서브마이크로미터(sub-micron) 충전제를 포함한다.

도면의 간단한 설명

[0009] 도 1은 본 발명의 폴리이미드 기판 상에 형성된 박막 트랜지스터 어레이의 단일 트랜지스터를 통하는 개략 단면도.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0010] 정의

[0011] "필름"은 자유 직립(free-standing) 필름 또는 (자가-지지(self-supporting) 또는 자가-비지지(non self-supporting)) 코팅을 의미하고자 하는 것이다. 용어 "필름"은 용어 "층"과 상호 교환적으로 사용되며 원하는 영역을 덮는 것을 말한다.

[0012] "반도체"는 임의의 반전도성 재료, 특히 비정질 규소를 의미하고자 하는 것이지만, 이는 또한 하기의 것 중 임의의 것을 포함한다:

[0013] 1. IV족 반도체 (규소, 게르마늄, 다이아몬드);

[0014] 2. IV족 화합물 반도체 (SiGe, SiC);

[0015] 3. III-V족 반도체 (AlSb, AlAs, AlN, AlP, BN, BP, BAs, GaSb, GaAs, GaN, GaP, InSb, InAs, InN, InP);

[0016] 4. III-V족 반도체 합금 (AlGaAs, InGaAs, InGaP, AlInAs, AlInAs, AlInSb, GaAsN, GaAsP, AlGaN, AlGaP, InGaN, InAsSb, InGaSb);

[0017] 5. III-V족 4원 반도체 합금 (AlGaInP, AlGaAsP, InGaAsP, InGaAsP, AlInAsP, AlGaAsN, InGaAsN, InAlAsN, GaAsSbN);

[0018] 6. III-V족 5원 반도체 합금 (GaInNAsSb, GaInAsSbP);

[0019] 7. II-VI족 반도체 (CdSe, CdS, CdTe, ZnO, ZnSe, ZnS, ZnTe);

[0020] 8. II-VI족 3원 합금 반도체 (CdZnTe, HgCdTe, HgZnTe, HgZnSe);

[0021] 9. I-VII족 반도체 (CuCl);

[0022] 10. IV-VI족 반도체 (PbSe, PbS, PbTe, SnS, SnTe);

[0023] 11. IV-VI족 3원 반도체 (PbSnTe, Tl₂SnTe₅, Tl₂GeTe₅);

[0024] 12. V-VI족 반도체 (Bi₂Te₃);

[0025] 13. II-V족 반도체 (Cd₃P₂, Cd₃As₂, Cd₃Sb₂, Zn₃P₂, Zn₃As₂, Zn₃Sb₂);

[0026] 14. 층상 반도체 (PbI₂, MoS₂, GaSe, SnS, Bi₂S₃);

[0027] 15. 여타의 것 (CIGS, PtSi, BiI₃, HgI₂, TlBr);

[0028] 16. 기타 등등.

[0029] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "2무수물"은 2무수물의 전구체 또는 유도체를 포함하고자 하는데, 이는 기술적으로는 2무수물일 수 없지만, 그럼에도 불구하고 이는 다이아민과 반응하여 폴리아믹산(polyamic acid) - 이어서, 이 폴리아믹산은 폴리이미드로 변환될 수 있음 - 을 형성하는 능력으로 인해 기능적으로 등가일 것이다.

[0030] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "다이아민"은 다이아민의 전구체 또는 유도체를 포함하고자 하는데, 이는 기술적으로는 다이아민일 수 없지만, 그럼에도 불구하고 이는 2무수물과 반응하여 폴리아믹산 - 이어서, 이 폴리아믹산은 폴리이미드로 변환될 수 있음 - 을 형성하는 능력으로 인해 기능적으로 등가이다.

- [0031] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "폴리아믹산"은 2무수물 및 다이아민 단량체 또는 이들의 기능적 등가물의 조합으로부터 유도되고, 폴리아미드로 변환될 수 있는 임의의 폴리아미드 전구체 재료를 포함하고자 하는 것이다.
- [0032] "서브마이크로미터"는 적어도 하나의 치수가 (수치 평균으로) 1 마이크로미터 미만인 입자를 기술하고자 하는 것이다.
- [0033] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "화학 변환" 또는 "화학적으로 변환된"은 촉매(촉진제) 또는 탈수제 (또는 둘 모두)를 사용하여 폴리아믹산을 폴리아미드로 변환시키는 것을 나타내며, 이는 부분적으로 화학적으로 변환된 폴리아미드 - 이 폴리아미드는 이어서 승온에서 98% 초과와 고형물 수준으로 건조됨 - 를 포함하고자 하는 것이다.
- [0034] "중형비"는 한 치수 대 다른 치수의 비, 예를 들어 길이 대 높이의 비를 의미하고자 하는 것이다.
- [0035] 소정의 중합체의 설명에 있어서, 때때로 출원인들은 중합체를 제조하기 위해 사용되는 단량체 또는 중합체를 제조하기 위해 사용되는 단량체의 양에 의해 그 중합체를 언급하는 것으로 이해되어야 한다. 그러한 설명은 최종 중합체를 설명하기 위해 사용되는 특정 명명법을 포함하지 않을 수 있거나 또는 제법 한정 물건(product-by-process) 용어를 포함하지 않을 수 있지만, 단량체 및 양에 대한 임의의 그러한 언급은 그 내용이 달리 나타나지 않거나 함축하지 않는다면 중합체가 그러한 단량체로부터 제조됨을 의미하는 것으로 해석되어야 한다.
- [0036] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "포함하다", "포함하는", "함유하다", "함유하는", "갖다", "갖는" 또는 이들의 임의의 다른 변형은 배타적이지 않은 포함을 커버하고자 하는 것이다. 예를 들어, 요소들의 목록을 포함하는 방법, 공정, 물품 또는 장치는 반드시 그러한 요소만으로 제한되지는 않고, 그러한 방법, 공정, 물품 또는 장치에 대해 명확하게 열거되지 않거나 내재적인 다른 요소를 포함할 수 있다. 또한, 명백히 반대로 기술되지 않는다면, "또는"은 포괄적인 '또는'을 말하며 배타적인 '또는'을 말하는 것은 아니다. 예를 들어, 조건 A 또는 B는 하기 중 어느 하나에 의해 만족된다: A는 참(또는 존재함)이고 B는 거짓(또는 존재하지 않음), A는 거짓(또는 존재하지 않음)이고 B는 참(또는 존재함), 그리고 A 및 B 모두가 참(또는 존재함).
- [0037] 또한, 부정관사("a" 또는 "an")가 본 발명의 요소들 및 구성요소들을 설명하는 데 이용된다. 이는 단지 편의상 그리고 본 발명의 전반적인 의미를 제공하기 위해 행해진다. 이러한 표현은 하나 또는 적어도 하나를 포함하는 것으로 파악되어야 하며, 단수형은 그 수가 명백하게 단수임을 의미하는 것이 아니라면 복수형을 또한 포함한다.
- [0038] 개요
- [0039] 본 발명의 박막 트랜지스터 구조체는 반도체성 재료 및 기판 (지지 필름)을 갖는다. 본 발명의 기판은 폴리아미드와 서브마이크로미터 충전제를 포함한다. 본 발명의 서브마이크로미터 충전제는 일반적으로 열팽창 계수를 유지하거나 감소시키고 저장 탄성률을 증가시키면서 기판이 과도하게 취성이 되게 하지 않고서 상대적으로 높은 로딩률(loading)로 기판 내로 혼입될 수 있다. 본 발명의 기판은 전자기기 또는 전기 응용에서, 특히 금속화 회로(metalized circuitry)를 지지하기 위한 기판으로서 유용하다. 폴리아미드는 강성 로드 부분 및 비강성 로드 부분을 포함하는 하이브리드 골격 구조를 갖는다.
- [0040] 폴리아미드
- [0041] 본 발명의 폴리아미드는 소정 방향족 2무수물과 소정 방향족 다이아민의 중합 반응으로부터 유도되어 강성 로드 부분 및 비강성 로드 부분 둘 모두를 포함하는 중합체 골격 구조를 제공한다. 강성 로드 부분은 폴리아미드로의 방향족 강성 로드 단량체의 중합으로부터 생기고, 비강성 로드 부분은 폴리아미드로의 방향족 비강성 로드 단량체의 중합으로부터 생긴다. 방향족 강성 로드 단량체는 중합체 골격에 대해 동일선상(co-linear; 약 180도) 배치를 제공하며, 따라서 폴리아미드로 중합될 때 상대적으로 적은 운동 가능성을 제공한다.
- [0042] 방향족 강성 로드 다이아민 단량체의 예는 다음과 같다:
- [0043] 1,4-다이아미노벤젠 (PPD),
- [0044] 4,4'-다이아미노바이페닐,
- [0045] 2,2'-비스(트라이플루오로메틸) 4,4'-다이아미노바이페닐 (TFMB),
- [0046] 1,4-나프탈렌다이아민,
- [0047] 1,5-나프탈렌다이아민,

- [0048] 4,4"-다이아미노 터페닐,
- [0049] 4,4'-다이아미노 벤즈아닐리드,
- [0050] 4,4'-다이아미노페닐 벤조에이트,
- [0051] 3,3'-다이메틸-4,4'-다이아미노바이페닐,
- [0052] 2,5-다이아미노톨루엔
- [0053] 등.
- [0054] 방향족 강성 로드 2무수물 단량체의 예는 다음과 같다:
- [0055] 파이로멜리트산 2무수물 (PMDA),
- [0056] 2,3,6,7-나프탈렌테트라카르복실산 2무수물, 및
- [0057] 3,3',4,4'-바이페닐 테트라카르복실산 2무수물 (BPDA).
- [0058] (일단 폴리이미드로 중합되면) (강성 로드 다이아민 및 강성 로드 2무수물의) 상기 예와 실질적으로 같거나 또는 그 미만인 회전 운동 또는 굽힘의 자유도(freedom)를 갖는 단량체는 본 발명의 목적을 위한 강성 로드 단량체인 것으로 여기고자 하는 것이다.
- [0059] 본 발명의 목적을 위한 비강성 로드 단량체는 상기에 기재되고 예시된 강성 로드 단량체와 비교하여 실질적으로 더 큰 운동 자유도를 갖는 폴리이미드 골격 구조로 중합될 수 있는 방향족 단량체를 의미하고자 하는 것이다. 비강성 로드 단량체는, 폴리이미드로 중합될 때, 굽힘을 갖는 골격 구조를 제공하거나 아니면 이들이 생성하는 폴리이미드 골격을 따라 동일선상이 아니다 (즉, 약 180도가 아니다). 본 발명에 따른 비강성 로드 단량체의 예에는 폴리이미드 골격을 따라 회전 또는 굽힘 가교기(bridging group)를 제공할 수 있는 임의의 다이아민 및 임의의 2무수물이 포함된다. 회전 또는 굽힘 가교기의 예에는 -O-, -S-, -SO₂-, -C(O)-, -C(CH₃)₂-, -C(CF₃)₂- 및 -C(R,R')- (여기서, R 및 R'는 동일하거나 상이하며, 탄소에 결합할 수 있는 임의의 유기 기입)이 포함된다.
- [0060] 비강성 로드 다이아민의 예에는 4,4'-다이아미노다이페닐 에테르 ("ODA"), 2,2'-비스-(4-아미노페닐) 프로판, 1,3-다이아미노벤젠 (MPD), 4,4'-다이아미노벤조페논, 4,4'-다이아미노다이페닐메탄, 4,4'-다이아미노다이페닐 설펜, 4,4'-다이아미노다이페닐 설펜, 3,3'-다이아미노다이페닐 설펜, 비스-(4-(4-아미노페녹시)페닐 설펜 (BAPS), 4,4'-비스-(아미노페녹시)바이페닐 (BAPB), 3,4'-다이아미노다이페닐 에테르, 4,4'-다이아미노벤조페논, 4,4'-아이소프로필리덴다이아닐린, 2,2'-비스-(3-아미노페닐)프로판, N,N-비스-(4-아미노페닐)-n-부틸아민, N,N-비스-(4-아미노페닐) 메틸아민, m-아미노 벤조일-p-아미노 아닐리드, 4-아미노페닐-3-아미노벤조에이트, N,N-비스-(4-아미노페닐) 아닐린, 2,4-다이아미노톨루엔, 2,6-다이아미노톨루엔, 2,4-다이아민-5-클로로톨루엔, 2,4-다이아미노-6-클로로톨루엔, 2,4-비스-(베타-아미노-t-부틸) 톨루엔, 비스-(p-베타-아미노-t-부틸 페닐) 에테르, p-비스-2-(2-메틸-4-아미노페닐) 벤젠, m-자일릴렌 다이아민, p-자일릴렌 다이아민, 1,2-비스-(4-아미노페녹시)벤젠, 1,3-비스-(4-아미노페녹시) 벤젠, 1,2-비스-(3-아미노페녹시)벤젠, 1,3-비스-(3-아미노페녹시) 벤젠, 1-(4-아미노페녹시)-3-(3-아미노페녹시) 벤젠, 1,4-비스-(4-아미노페녹시) 벤젠, 1,4-비스-(3-아미노페녹시) 벤젠, 1-(4-아미노페녹시)-4-(3-아미노페녹시) 벤젠, 2,2-비스-(4-[4-아미노페녹시]페닐) 프로판 (BAPP), 2,2'-비스-(4-아미노페닐)-헥사플루오로 프로판 (6F 다이아민), 2,2'-비스-(4-페녹시아닐린) 아이소프로필리덴, 4,4'-다이아미노-2,2'-트라이플루오로메틸 다이페닐옥사이드, 3,3'-다이아미노-5,5'-트라이플루오로메틸 다이페닐옥사이드, 4,4'-트라이플루오로메틸-2,2'-다이아미노바이페닐, 2,4,6-트라이메틸-1,3-다이아미노벤젠, 4,4'-옥시-비스-[2-트라이플루오로메틸]벤젠 아민] (1,2,4-OBABTF), 4,4'-옥시-비스-[3-트라이플루오로메틸]벤젠 아민], 4,4'-티오-비스-[(2-트라이플루오로메틸)벤젠-아민], 4,4'-티오비스[(3-트라이플루오로메틸)벤젠 아민], 4,4'-설폭실-비스-[(2-트라이플루오로메틸)벤젠 아민], 4,4'-설폭실-비스-[(3-트라이플루오로메틸)벤젠 아민], 및 4,4'-케토-비스-[(2-트라이플루오로메틸)벤젠 아민]이 포함된다.
- [0061] 방향족 비강성 로드 2무수물의 예에는 2,2',3,3'-벤조페논 테트라카르복실산 2무수물, 2,3,3',4'-벤조페논 테트라카르복실산 2무수물, 3,3',4,4'-벤조페논 테트라카르복실산 2무수물 (BTDA), 2,2',3,3'-바이페닐 테트라카르복실산 2무수물, 2,3,3',4'-바이페닐 테트라카르복실산 2무수물, 4,4'-티오-다이프탈산 무수물, 비스 (3,4-다이카르복시페닐) 설펜 2무수물 (DSDA), 비스 (3,4-다이카르복시페닐) 설폭사이드 2무수물, 4,4'-옥시다이프탈산 무수물 (ODPA), 비스 (3,4-다이카르복시페닐) 티오 에테르 2무수물, 2,2-비스[4-(3,4-다이카르복시페녹시)페

닐]프로판 2무수물 (BPADA), 비스페놀 S 2무수물, 2,2-비스-(3,4-다이카르복시페닐) 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로 프로판 2무수물 (6FDA), 5,5-[2,2,2]-트라이플루오로-1-(트라이플루오로메틸)에틸리텐, 비스-1,3-아이소벤조푸 란다이온, 비스 (3,4-다이카르복시페닐) 메탄 2무수물, 사이클로펜타다이에닐 테트라카르복실산 2무수물, 에틸 렌 테트라카르복실산 2무수물, 2,2-비스(3,4-다이카르복시페닐) 프로판 2무수물이 포함된다.

[0062] 일부 실시 형태에서, 2무수물 대 다이아민의 몰비는 (48-52):(52-48)이고, X:Y의 비는 (20-80):(80-20)이며, 여기서 폴리이미드의 총 2무수물 성분 및 다이아민 성분을 기준으로 X는 강성 로드 2무수물과 강성 로드 다이아민의 몰%이고 Y는 비강성 로드 2무수물과 비강성 로드 다이아민의 몰%이다. 그리고 대안적인 실시 형태에서, 그러한 광범위한 비 내에 임의의 하위 범위가 있을 수 있다 (예를 들어, 20 내지 80에는 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75와 80 사이의 그리고 선택적으로 이들을 포함하는 임의의 범위가 포함되고, 80 내지 20에는 80, 75, 70, 65, 60, 55, 45, 40, 35, 30과 25 사이의 그리고 선택적으로 이들을 포함하는 임의의 범위가 포함된다).

[0063] 일 실시 형태에서, 본 발명의 폴리이미드는 실질적으로 등몰량의 4,4'-다이아미노다이페닐 에테르 (4,4'-ODA) 비강성 로드 단량체, 및 파이로멜리트산 2무수물 (PMDA) 강성 로드 단량체로부터 유도된다. 다른 실시 형태에서, 방향족 2무수물 성분의 70 몰% 이상은 파이로멜리트산 2무수물이고; 방향족 다이아민 성분의 70 몰% 이상은 4,4'-다이아미노다이페닐 에테르이다. 일부 실시 형태에서, (폴리이미드의 총 2무수물 함량을 기준으로) 방향족 2무수물 성분의 70, 75, 80, 85, 90 또는 95 몰% 이상은 파이로멜리트산 2무수물이고; (폴리이미드의 총 다이아민 함량을 기준으로) 방향족 다이아민 성분의 70, 75, 80, 85, 90 또는 95 몰% 이상은 4,4'-다이아미노다이페닐 에테르이다. 그러한 PMDA//4,4'-ODA 폴리이미드는 상대적으로 저가에서의 개선된 특성을 위한 본 발명의 서브마이크로미터 충전제와의 배합에 특히 잘 적합한 것으로 밝혀졌다. 다른 실시 형태에서, 폴리이미드는 100 몰%의 파이로멜리트산 2무수물 및 100 몰%의 4,4'-다이아미노다이페닐 에테르로부터 유도된다. 다른 실시 형태에서, 폴리이미드는 4,4'-다이아미노다이페닐 에테르 및 1,4 다이아미노벤젠과 파이로멜리트산 2무수물 및 3,3',4,4'-바이페닐 테트라카르복실산 2무수물로부터 유도되는 랜덤 공중합체이다. 또 다른 실시 형태에서, 폴리이미드는 4,4'-다이아미노다이페닐 에테르 및 1,4 다이아미노벤젠과 파이로멜리트산 2무수물로부터 유도되는 랜덤 공중합체이다.

[0064] 다른 실시 형태에서, 방향족 2무수물 성분의 75 몰% 이상은 파이로멜리트산 2무수물이고, 방향족 다이아민 성분으로서 70 몰%는 4,4'-다이아미노다이페닐 에테르이고 30 몰%는 1,4 다이아미노벤젠이다.

[0065] 다른 실시 형태에서, 폴리이미드는 블록 공중합체이다. 블록 공중합체는 단량체 배열(sequence)들의 완전히 랜덤한 분포와 대조적으로 중합체 골격을 따라 실질적으로 하나인 2무수물/다이아민 조합의 배열들이 있는 중합체이다. 전형적으로, 이는 폴리아믹산 제조 동안 상이한 단량체들의 축차 부가에 의해 달성된다.

[0066] 또 다른 실시 형태에서, 폴리이미드는 4,4'-다이아미노다이페닐 에테르 및 1,4-다이아미노벤젠과 파이로멜리트산 2무수물로부터 유도되는 블록 공중합체이다. 또 다른 실시 형태에서, 폴리이미드는 4,4'-다이아미노다이페닐 에테르 (4,4'-ODA) 및 1,4-다이아미노벤젠 (PPD)과 파이로멜리트산 2무수물 (PMDA) 및 3,3',4,4'-바이페닐 테트라카르복실산 2무수물 (BPDA)로부터 유도되는 블록 공중합체이다. 또 다른 실시 형태에서, 폴리이미드는 실질적으로 강성인 블록 (PPD와 반응된 PMDA)과 실질적으로 더 연성인 블록 (ODA와 반응된 PMDA)으로 이루어진 블록 공중합체이다. 다른 실시 형태에서, 블록 공중합체는 10 내지 40 몰%의 파이로멜리트산 2무수물 및 1,4-다이아미노벤젠의 블록과 90 내지 60 몰%의 파이로멜리트산 2무수물 및 4,4'-다이아미노다이페닐 에테르의 블록으로부터 유도된다.

[0067] 서브마이크로미터 충전제

[0068] 본 발명에 따르면, 충전제는 (적어도 하나의 치수에 있어서) 서브마이크로미터 충전제 또는 서브마이크로미터 충전제들의 혼합물이다.

[0069] 일 실시 형태에서, 본 발명의 폴리이미드는

[0070] 1. 적어도 하나의 치수가 550 나노미터 미만 (그리고 일부 실시 형태에서는, 475, 450, 425, 400, 375, 350, 325, 300, 275, 250, 225 또는 200 나노미터 미만)이고 (충전제가 임의의 치수에 있어서 다양한 형상을 가질 수 있기 때문에 그리고 충전제 형상이 임의의 치수를 따라 변할 수 있기 때문에, "적어도 하나의 치수"는 그 치수를 따른 수치 평균이고자 함);

[0071] 2. 평균 종횡비가 3:1, 4:1, 5:1, 6:1, 7:1, 8:1, 9:1, 10:1, 11:1, 12:1, 13:1, 14:1 또는 15:1 초과이고;

- [0072] 3. 모든 치수가 폴리이미드 기관 두께의 100%, 95%, 90%, 85%, 80%, 75%, 70%, 65%, 60%, 55%, 50%, 45%, 40%, 35%, 30%, 25%, 20%, 15% 또는 10% 미만이고;
- [0073] 4. 폴리이미드 기관의 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40 및 45 부피%의 백분율 중 임의의 둘 사이의 그리고 선택적으로 이들 둘을 포함하는 양으로 존재하는 서브마이크로미터 충전제를 포함한다.
- [0074] 적합한 서브마이크로미터 충전제는 일반적으로 300, 350, 400, 425 또는 450°C보다 높은 온도에서 안정하며, 일부 실시 형태에서는 폴리이미드 기관의 전기 절연 특성을 유의하게 감소시키지 않는다. 일부 실시 형태에서, 서브마이크로미터 충전제는 바늘형(needle-like) 충전제 (침상(acicular) 충전제), 섬유상 충전제, 소판형(platelet) 충전제 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다. 일 실시 형태에서, 서브마이크로미터 충전제는 실질적으로 응집되지 않는다. 서브마이크로미터 충전제는 중공, 다공성 또는 중실일 수 있다.
- [0075] 일 실시 형태에서, 본 발명의 서브마이크로미터 충전제는 3:1, 4:1, 5:1, 6:1, 7:1, 8:1, 9:1, 10:1, 11:1, 12:1, 13:1, 14:1 또는 15:1 이상의 종횡비를 나타낸다. 일 실시 형태에서, 서브마이크로미터 충전제의 종횡비는 5:1 이상이다. 다른 실시 형태에서 서브마이크로미터 충전제의 종횡비는 10:1 이상이며, 다른 실시 형태에서 종횡비는 12:1 이상이다. 일부 실시 형태에서, 서브마이크로미터 충전제는 산화물(예를 들어, 규소, 마그네슘 및/또는 알루미늄을 포함하는 산화물), 질화물(예를 들어, 붕소 및/또는 규소를 포함하는 질화물), 탄화물(예를 들어, 텅스텐 및/또는 규소를 포함하는 탄화물) 및 그 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 일부 실시 형태에서, 서브마이크로미터 충전제는 침상 이산화티타늄, 활석, SiC 섬유, 판상(platy) Al_2O_3 또는 그 혼합물이다. 일부 실시 형태에서, 서브마이크로미터 충전제는 모든 치수가 (수치 평균으로) 50, 25, 20, 15, 12, 10, 8, 6, 5, 4 또는 2 마이크로미터 미만이다.
- [0076] 또 다른 실시 형태에서, 기계적 특성을 증가시키기 위해서 탄소 섬유 및 흑연이 다른 서브마이크로미터 충전제와 조합하여 사용될 수 있다. 그러나 일 실시 형태에서, 흑연, 탄소 섬유 및/또는 전기 전도성 충전제의 로딩률(loading)은 퍼콜레이션 문턱값(percolation threshold) 미만 (아마도 10 부피% 미만)일 필요가 있을 수 있는데, 이는 흑연 및 탄소 섬유 충전제가 전기 절연 특성을 감소시킬 수 있으며 일부 실시 형태에서는 감소된 전기 절연 특성이 바람직하지 않기 때문이다.
- [0077] 일부 실시 형태에서, 서브마이크로미터 충전제는 커플링제로 코팅된다. 일부 실시 형태에서, 서브마이크로미터 충전제는 아미노실란 커플링제로 코팅된다. 일부 실시 형태에서, 서브마이크로미터 충전제는 분산제로 코팅된다. 일부 실시 형태에서, 서브마이크로미터 충전제는 커플링제와 분산제의 조합으로 코팅된다. 일부 실시 형태에서, 서브마이크로미터 충전제는 커플링제, 분산제 또는 그 조합으로 코팅된다. 대안적으로, 커플링제 및/또는 분산제는 기관 내로 직접 혼입될 수 있으며, 반드시 서브마이크로미터 충전제 상에 코팅되는 것은 아니다. 일부 실시 형태에서, 서브마이크로미터 충전제는 적어도 일부가 산화알루미늄으로 코팅된 침상 이산화티타늄을 포함한다.
- [0078] 일부 실시 형태에서, 서브마이크로미터 충전제는 원하는 가공 온도에서 그 자체가 열화되거나 또는 배출가스(off-gas)를 생성하지 않도록 선택된다. 마찬가지로 일부 실시 형태에서, 서브마이크로미터 충전제는 중합체 열화에 기여하지 않도록 선택된다.
- [0079] 일 실시 형태에서, 충전제 복합체(예를 들어, 단일 또는 다수의 코어/셸 구조체)가 사용될 수 있으며, 여기서 하나의 산화물은 하나의 입자에서 다른 산화물을 캡슐화한다.
- [0080] 폴리이미드 기관
- [0081] 상대적으로 덜 고가인 폴리이미드가 본 발명의 서브마이크로미터 충전제로 충전될 수 있고, 그럼으로써 적어도 여러가지 점에서 더 고가인 폴리이미드와 더 유사하게 그러나 훨씬 더 낮은 비용으로 기능할 수 있음이 밝혀졌다. 더 고가인 단량체, 예를 들어 BPDA 또는 플루오르화 단량체는 덜 고가인 단량체로 적어도 일부가 (또는 전체적으로) 대체될 수 있다. 고가의 단량체라는 것 외에도, 블리스터링(blistering)으로 인해 BPDA//PPD와 같은 몇몇 폴리이미드는 상업적으로 가공하기가 더 어렵다. 더 낮은 생산 속도는 필름의 비용을 인상시킨다. 추가적으로, 모두 강성 로드인 단량체들로부터 유도된 폴리이미드는 낮은 CTE 및 높은 탄성률을 가질 수 있지만, 충전될 때, 낮은 신율을 가질 수 있다. 종횡비가 3:1 이상인 서브마이크로미터 충전제가 덜 고가인 용이하게 가공가능한 폴리이미드 내로 상대적으로 높은 로딩 수준 (10 내지 45 부피%)으로 혼입될 수 있음이 밝혀졌다. 본 발명의 서브마이크로미터 충전제는 본 발명의 폴리이미드 기관이 과도하게 취성이 되게 하지 않고도 폴리이미드 기관의 저장 탄성률을 증가시키고 CTE를 감소시키거나 또는 대체로 유지하는 경향이 있다.

- [0082] 본 발명의 서브마이크로미터 충전제가 모든 폴리이미드에서 동일한 방법으로 거동하지 않을 수 있다는 것은 놀라운 일이다. 놀랍게도, 강성 로드 폴리이미드 (BPDA//PPD)에서, CTE는 비충전된 강성 로드 폴리이미드보다 더 클 수 있다.
- [0083] 본 발명의 서브마이크로미터 충전제는, 본 발명의 폴리이미드 내로 혼입될 때, 그의 높지 않은 통상적인 중형비 (3:1 미만의 중형비)의 상대물(counterpart)과 비교하여 더 우수한 특성들을 갖는 폴리이미드 기관을 생성한다.
- [0084] 일부 실시 형태에서, 기관은 방향족 2무수물 성분으로서 100 몰%의 파이로멜리트산 2무수물; 및 방향족 다이아민 성분으로서 100 몰%의 4,4'-다이아미노다이페닐 에테르로부터 유도되는 폴리이미드를 포함하고, 서브마이크로미터 충전제는 침상 이산화티타늄, 활석 또는 그 혼합물이다. 일부 실시 형태에서, 폴리이미드는 파이로멜리트산 2무수물 및 4,4'-다이아미노다이페닐 에테르의 단일중합체이다.
- [0085] 다른 실시 형태에서, 기관은 10 내지 40 몰%의 파이로멜리트산 2무수물 및 1,4 다이아미노벤젠의 블록; 90 내지 60 몰%의 파이로멜리트산 2무수물 및 4,4'-다이아미노다이페닐 에테르의 블록으로부터 유도되는 블록 공중합체인 폴리이미드를 포함하고, 서브마이크로미터 충전제는 침상 이산화티타늄, 활석 또는 그 혼합물이다.
- [0086] 열안정성 및 치수 안정성
- [0087] 충전제의 첨가가 CTE를 감소시키고 저장 탄성률을 증가시킬 것으로 일반적으로 알려져 있지만, 본 발명의 서브마이크로미터 충전제의 경우 어떤 문턱값 - 이를 초과하는 경우 저장 탄성률의 상당한 증가 및/또는 CTE의 감소가 관찰됨 - 이 있다는 것은 놀라운 일이다. 일 실시 형태에서, 서브마이크로미터 충전제는 기계적 특성 및 열적 특성을 개선하면서 열팽창 계수(CTE)를 ((플러스 또는 마이너스) 80, 70, 60, 50, 40, 30, 20, 10, 5, 4, 3, 2 또는 1% 내로) 실질적으로 유지할 것이다.
- [0088] 일 실시 형태에서, 본 발명의 기관은 평면내 열팽창 계수 (in-plane CTE)가 1, 5, 10, 15, 20, 25, 30 및 35 ppm/°C 중 임의의 둘 사이의 (그리고 선택적으로 이들 둘을 포함하는) 범위이며, 여기서 평면내 CTE는 60°C (또는 50°C) 내지 350°C에서 측정된다.
- [0089] 본 발명의 몇몇 비충전된 블록 또는 랜덤 공중합체는 상대적으로 낮은 CTE를 가질 수 있다. 따라서, 일부 실시 형태에서, 본 발명의 서브마이크로미터 충전제는 블록 공중합체 CTE에 거의 영향을 주지 않는다. 일부 실시 형태에서, 본 발명의 서브마이크로미터 충전제는 낮은 CTE를 갖는 블록 또는 랜덤 공중합체의 CTE를 증가시킬 수 있지만, 이 CTE는 바람직한 범위로 여전히 유지된다. 폴리이미드 기관의 두께가 또한 CTE에 영향을 줄 수 있는데, 여기서 얇은 필름일수록 더 낮은 CTE를 (그리고 두꺼운 필름일수록 더 높은 CTE를) 제공하는 경향이 있으며, 따라서 기관 두께는 선택되는 임의의 특정 응용에 따라 기관 CTE를 미세 조정하는 데 사용될 수 있다. 본 발명의 기관은 두께가 5, 6, 8, 10, 12, 15, 20, 25, 50, 75, 100, 125 및 150 마이크로미터의 두께(마이크로미터 단위) 중 임의의 두께들 사이의 (그리고 선택적으로 이들을 포함하는) 범위이다. 본 발명의 범주 내의 단량체 및 서브마이크로미터 충전제는 또한 상기 범위 내에서 CTE를 미세 조정하도록 선택되거나 또는 최적화될 수 있다. 특정 응용에 따라, 본 발명의 기관의 임의의 특정 CTE를 미세 조정하는 데 있어서 통상의 기술 및 실험이 필요할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 기관의 평면내 CTE는 10°C/min으로 400°C까지 진행하고 나서 냉각하고, 400°C까지 재가열하는 티에이 인스트루먼트즈(TA Instruments) TMA- 2940을 이용하는 열기계 분석(thermomechanical analysis)에 의해 구해질 수 있는데, 이때 50°C와 350°C 사이의 재가열 스캔 동안 ppm/°C 단위의 CTE가 구해진다. 다른 실시 형태에서, 필름의 평면내 CTE는 열기계 분석(티에이 인스트루먼트즈, TMA-2940, 10°C/min으로 460°C까지 가열하고 나서 냉각하고, 500°C까지 재가열함)에 의해 얻어질 수 있으며, 상기 재가열 중에 50°C와 350°C 사이에서 이를 평가하였다. 다른 실시 형태에서, 필름의 평면내 CTE는 열기계 분석(티에이 인스트루먼트즈, TMA-2940, 10°C/min으로 380°C까지 가열하고 나서 냉각하고, 380°C까지 재가열함)에 의해 얻어질 수 있으며, 상기 재가열 중에 50°C와 350°C 사이에서 이를 평가하였다.
- [0090] 일부 실시 형태에서, 서브마이크로미터 충전제는 폴리이미드의 유리 전이 온도(Tg)보다 높은 온도에서 저장 탄성률을 증가시킨다. 일부 실시 형태에서, 본 발명의 서브마이크로미터 충전제는 중형비가 3:1 미만인 서브마이크로미터 충전제와 비교하여 25°C에서의 저장 탄성률을 20, 22, 24, 26, 28 또는 30% 이상 증가시킨다. 일부 실시 형태에서, 본 발명의 서브마이크로미터 충전제는 중형비가 3:1 미만인 서브마이크로미터 충전제와 비교하여 480°C 내지 500°C에서의 저장 탄성률을 40, 42, 44 또는 46% 이상 증가시킨다. 일부 실시 형태에서, 본 발명의 서브마이크로미터 충전제는 비충전된 폴리이미드와 비교하여 25°C에서의 저장 탄성률을 38, 40, 42, 44 또는 46% 이상 증가시킨다. 일부 실시 형태에서, 본 발명의 서브마이크로미터 충전제는 비충전된 폴리이미드와 비교하여 480°C 내지 500°C에서의 저장 탄성률을 52, 53, 54 또는 55% 이상 증가시킨다.

- [0091] 전형적으로, 충전제의 양이 필름 내에 증가함에 따라, 필름은 더 취성으로 되고 가공하기가 더 어렵게 되는 경향이 있다. 전형적으로, 인장 신율이 20% 미만일 때, 필름은 가공하기가 어려우며 따라서 상업적 가치가 제한된다. 2무수물 대 다이아민의 몰비가 (48-52):(52-48)이고, X:Y의 비가 (20-80):(80-20)이며, 여기서 폴리이미드의 총 2무수물 성분과 총 다이아민 성분을 기준으로 하여 X는 강성 로드 2무수물과 강성 로드 다이아민의 몰%이고 Y는 비강성 로드 2무수물과 비강성 로드 다이아민의 몰%인 폴리이미드에 본 발명의 서브마이크로미터 충전제가 첨가될 때, 인장 신율이 허용가능하게 유지되는 것은 놀라운 일이다. 일부 실시 형태에서, 10 부피% 초과인 서브마이크로미터 충전제가 사용될 때 인장 신율은 허용가능하게 유지된다. 일 실시 형태에서, 30 부피% 초과인 서브마이크로미터 충전제가 사용될 때 인장 신율은 허용가능하게 유지된다. 또 다른 실시 형태에서, 40 부피% 초과인 서브마이크로미터 충전제가 사용될 때 인장 신율은 허용가능하게 유지된다.
- [0092] 일반적으로, 폴리이미드를 형성할 때, (열변화 공정과 대조적으로) 화학 변환 공정은 더 낮은 CTE의 폴리이미드 필름을 제공할 것이다. 따라서, 본 발명의 이점이 화학적으로 또는 열적으로 변환된 폴리이미드 둘 모두에서 확인될 수 있지만, 본 발명의 서브마이크로미터 충전제를 혼입시키는 이점은 화학적으로 변환된 본 발명의 폴리이미드에서 가장 유용하다.
- [0093] 기관 형성
- [0094] 본 발명의 폴리이미드 기관은 당업계에 잘 알려진 방법에 의해 제조될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 폴리이미드 기관은 상기의 단량체들을 용매와 함께 배합하여 폴리아믹산 (폴리아미드산 용액이라고도 함)을 형성함으로써 제조될 수 있다. 2무수물 성분 및 다이아민 성분은 전형적으로 0.90 내지 1.10의 방향족 다이아민 성분에 대한 방향족 2무수물 성분의 몰비로 배합된다. 분자량은 2무수물 성분과 다이아민 성분의 몰비를 조정함으로써 조정될 수 있다.
- [0095] 화학 변환 또는 열변환이 본 발명의 실시예에 사용될 수 있다. 화학 변환이 사용되는 경우에, 폴리아믹산 캐스팅 용액이 폴리아믹산 용액으로부터 유도된다. 일 실시 형태에서, 폴리아믹산 캐스팅 용액은 (i) 하나 이상의 탈수제, 예를 들어 지방족 산 무수물 (아세트산 무수물 등) 및 방향족 산 무수물; 및 (ii) 하나 이상의 촉매, 예를 들어 지방족 3차 아민 (트라이에틸아민 등), 방향족 3차 아민 (다이메틸아닐린 등) 및 복소환식 3차 아민 (피리딘, 피콜린, 아이소퀴놀린 등)과 같은 변환 화학물질(conversion chemical)과 배합된 폴리아믹산 용액을 포함한다. 무수물 탈수 물질은 흔히 코폴리아믹산 내의 아미드산 기의 양의 몰 과잉으로 사용된다. 사용되는 아세트산 무수물의 양은 전형적으로 아미드산의 당량당 약 2.0 내지 3.0 몰이다. 일반적으로, 필적할 만한 양의 3차 아민 촉매가 사용된다.
- [0096] 일 실시 형태에서, 폴리아믹산은 약 5 중량% 내지 최대 40 중량%의 농도 (40 중량%를 포함함)로 유기 용매 중에 용해된다. 일 실시 형태에서 폴리아믹산은 약 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 또는 40 중량%의 농도로 유기 용매 중에 용해된다. 적합한 용매의 예에는 포름아미드 용매 (N,N-다이메틸포름아미드, N,N-다이에틸포름아미드 등), 아세트아미드 용매 (N,N-다이메틸아세트아미드, N,N-다이에틸아세트아미드 등), 피롤리돈 용매 (N-메틸-2-피롤리돈, N-비닐-2-피롤리돈 등), 페놀 용매 (페놀, o-, m- 또는 p-크레졸, 자일레놀, 할로겐화 페놀, 카테콜 등), 헥사메틸포스포아미드 및 감마-부티로락톤이 포함된다. 이들 용매 중 하나 또는 그 혼합물을 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 이들 용매와, 자일렌 및 톨루엔과 같은 방향족 탄화수소, 또는 다이글림, 프로필렌 글리콜 메틸 에테르, 프로필렌 글리콜, 메틸 에테르 아세테이트, 테트라하이드로푸란 등과 같은 에테르 함유 용매의 조합을 사용하는 것이 가능하다.
- [0097] 일 실시 형태에서, 예비중합체가 제조되고 다수의 변형을 사용하여 서브마이크로미터 충전제 (그 분산액 또는 콜로이드)와 배합되어 본 발명의 폴리이미드 기관을 형성할 수 있다. "예비중합체"는 전형적으로 작은 화학량론적 과량(약 2 내지 4%)의 다이아민 단량체 (또는 과량의 2무수물 단량체)로 제조되는 더 낮은 분자량의 중합체를 의미하고자 하는 것이다. 예비중합체의 분자량 (및 용액 점도)의 증가는 2무수물 대 다이아민의 1:1의 화학량론적 비에 접근하기 위해서 증분량의 추가의 2무수물 (또는 2무수물 단량체가 예비중합체 내에 원래 과량으로 존재하는 경우에는 추가의 다이아민)을 첨가함으로써 달성될 수 있다.
- [0098] 본 발명에 따른 기관을 제조하기 위한 유용한 방법을 크레우즈(Kreuz) 등의 미국 특허 제5,166,308호에서 찾을 수 있다. 다수의 변형이 또한 가능한데, 예를 들어 (a) 다이아민 성분 및 2무수물 성분을 함께 예비 혼합하고, 이어서 혼합물을 교반하면서 용매에 일부씩 첨가하는 방법, (b) (상기 (a)와 반대로) 용매를 다이아민 및 2무수물 성분의 교반 중인 혼합물에 첨가하는 방법, (c) 오직 다이아민만을 용매 중에 용해시키고, 이어서 2무수물을 반응 속도의 제어를 가능하게 하는 그러한 비로 첨가하는 방법, (d) 오직 2무수물 성분만을 용매 중에 용해시키고, 이어서 아민 성분을 반응 속도의 제어를 가능하게 하는 그러한 비로 첨가하는 방법, (e) 다이아민 성분 및

2무수물 성분을 용매 중에 별개로 용해시키고, 이어서 이들 용액을 반응기 내에서 혼합하는 방법, (f) 과량의 아민 성분을 갖는 폴리아미산과 과량의 2무수물 성분을 갖는 다른 폴리아미산을 예비 형성하고, 이어서 특히 비-랜덤 또는 블록 공중합체를 생성시키도록 하는 그러한 방법으로 반응기 내에서 서로 반응시키는 방법, (g) 아민 성분의 특정 분액 및 2무수물 성분을 먼저 반응시키고, 이어서 남은 다이아민 성분을 반응시키거나, 또는 그 반대로 하는 방법, (h) 변환 화학물질을 폴리아미산과 혼합하여 폴리아미산 캐스팅 용액을 형성하고, 이어서 캐스팅하여 겔 필름을 형성하는 방법, (i) 이들 성분을 용매의 일부 또는 전부에 임의의 순서대로 일부 또는 전부 첨가하고, 또한 임의의 성분의 일부 또는 전부를 용매의 일부 또는 전부 중의 용액으로서 첨가할 수 있는 방법, (j) 먼저 2무수물 성분들 중 하나를 다이아민 성분들 중 하나와 반응시켜 제1 폴리아미산을 제공하고, 이어서 다른 2무수물 성분을 다른 아민 성분과 반응시켜 제2 폴리아미산을 제공하고, 이어서, 필름 형성 전에, 다수의 방법 중 어느 한 방법으로 이들 아미산을 배합하는 방법, 및 (k) 촉차 부가에 의해, 예를 들어 제1 다이아민 및 제1 2무수물을 첨가하여 과량의 2무수물(또는 과량의 다이아민)을 갖는 폴리아미산을 형성하여 제1 블록을 생성하고, 이어서 제1 블록의 존재 하에 제2 다이아민 및 제2 2무수물을 상기 폴리아미산에 첨가하여 제2 블록을 형성하여 블록 공중합체를 생성하는 방법 - 대안적으로, 블록은 특정 응용 또는 원하는 특성에 따라 (각각의 블록에서) 상이한 2무수물들 (및 동일한 다이아민)을 기재로 하거나 상이한 2무수물들 및 상이한 다이아민들을 기재로 하여 제조될 수 있음 - 이 가능하다.

[0099] 서브마이크로미터 충전제 (그 분산액 또는 콜로이드)는 폴리이미드 기판 제조 중에 몇몇 시점에서 첨가될 수 있다. 일 실시 형태에서, 콜로이드 또는 분산액은 예비중합체 내로 혼입되어 25℃에서 약 50 내지 100 푸아즈 (poise) 범위의 브룩필드 용액 점도를 생성한다. 대안적인 실시 형태에서, 콜로이드 또는 분산액은 단량체들과 직접 배합될 수 있으며, 이 경우에 중합은 반응 동안 존재하는 충전제와 함께 일어난다. 단량체들은 이러한 "동일계"(in situ) 중합 동안 과량의 어느 한 단량체 (다이아민 또는 2무수물)를 가질 수 있다. 단량체들은 또한 1:1 비로 첨가될 수 있다. 단량체들은 아민 (경우 i) 또는 2무수물 (경우 ii)이 과량이 되도록 첨가되는 경우에, 분자량 (및 용액 점도)의 증가는 2무수물 대 아민의 1:1의 화학량론적 비에 근접하기 위해서 필요하다면 중분량의 추가의 2무수물 (경우 i) 또는 다이아민 (경우 ii)을 첨가함으로써 달성될 수 있다.

[0100] 이어서, 폴리아미산 캐스팅 용액은 지지체, 예를 들어 무단 벨트 또는 회전 드럼 상에 캐스팅 또는 적용될 수 있다. 이 폴리아미산은 변환 화학 반응물을 함유한다. 다음으로, 적절한 온도에서 베이킹하여(열경화시켜) 용매를 제거하거나 또는 변환 화학 반응물과 함께 베이킹함(화학적 경화시킴)으로써, 용매 함유-필름이 자가-지지 필름으로 변환될 수 있다. 이어서, 필름이 지지체로부터 분리되고, 예를 들어 계속된 열경화와 함께 텐터링함으로써 배향되어 기판을 제공한다.

[0101] 일반적으로 말하면, 필름의 매끄러움(smoothness)이 바람직하는데, 이는 표면 거칠기가 i. 본 발명의 충전된 기판 상에 침착되는 층 또는 층들의 작용성(functionality)을 방해할 수 있고, ii. 전기적 또는 기계적 결합의 가능성을 증가시킬 수 있고, iii. 기판을 따른 특성 균일성을 저하시킬 수 있기 때문이다. 일 실시 형태에서, 서브마이크로미터 충전제 (및 임의의 다른 불연속 도메인)는 기판 형성 동안 충분히 분산되어, 서브마이크로미터 충전제 (및 임의의 다른 불연속 도메인)는 기판 형성시 기판의 표면들 사이에 충분히 있게 되어 평균 표면 거칠기(Ra)가 1000, 750, 500 또는 400 나노미터 미만인 최종 기판을 제공하게 된다. 본 명세서에 정해지는 표면 거칠기는 Ra 값을 제공하는 광학적 표면 형상 측정법(optical surface profilometry)에 의해, 예를 들어 와이코 비전(Wyco Vision) 32 소프트웨어를 이용하여 25.4x 또는 51.2x에서 VSI 모드로 비코 와이코(Veeco Wyco) NT 1000 시리즈 기기 상에서 측정함으로써 결정될 수 있다.

[0102] 폴리아미산 (및 캐스팅 용액)은 가공 보조제 (예컨대, 올리고머), 산화방지제, 광안정제, 난연 첨가제, 정전기 방지제, 열안정제, 자외선 흡수제, 충전제 또는 다양한 보강제와 같은 다수의 첨가제 중 어느 하나를 추가로 포함할 수 있다.

[0103] 제형화 전에 서브마이크로미터 충전제를 전처리함으로써 알콕시 실란 커플링제 (또는 임의의 종래적인, 종래적이지 않은, 현재 공지된 또는 미래에 발견될 커플링제)가 공정 동안 첨가될 수 있다. 알콕시실란 커플링제는 또한 일반적으로 그 커플링제가 중합 반응을 방해하지 않는 한 충전제 및 단량체들을 알콕시실란과 배합함으로써 "동일계" 중합 동안 첨가될 수 있다.

[0104] 일부 경우에, 2무수물은 서브마이크로미터 충전제와 접촉될 수 있다. 임의의 특정 이론 또는 가설에 의해 구해되고자 하지 않지만, 2무수물과 서브마이크로미터 충전제 사이의 그러한 접촉은 단량체들 또는 예비중합체와의 추가 반응 전에 서브마이크로미터 충전제를 2무수물로 작용화할 수 있는 것으로 여겨진다. 궁극적으로, 충전된 폴리아미산 조성물이 일반적으로 필름으로 캐스팅되며, 이는 건조 및 경화 (화학적 경화 및/또는 열경화)에 처

해지게 되어 충전된 폴리이미드 필름을 형성하게 된다. 충전된 폴리이미드 필름을 제조하는 임의의 종래적인 또는 종래적이지 않은 방법이 본 발명에 따라 사용될 수 있다. 충전된 폴리이미드 필름의 제조는 대체로 잘 알려져 있으며 본 명세서에서 상세히 설명할 필요가 없다. 일 실시 형태에서, 본 발명의 기관에 사용되는 폴리이미드는 300, 310, 320, 330, 340, 350, 360, 370 380, 390 또는 400℃ 초과와 높은 유리 전이 온도(Tg)를 갖는다. 높은 Tg는 일반적으로 고온에서 저장 탄성률과 같은 기계적 특성을 유지하는 데 도움이 된다.

[0105] 일부 실시 형태에서, 기관의 전기적 특성을 변경시키기 위해서 전기 절연성 충전제가 첨가될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 기관에는 기관의 전기 완전성(electrical integrity) 및 절연 내력에 악영향을 줄 수 있는 핀홀(pinhole) 또는 다른 결함(외래 입자, 겔, 충전제 응집체 또는 다른 오염물)이 없는 것이 중요하며, 이는 일반적으로 여과에 의해 대처될 수 있다. 그러한 여과는 기관 제조의 임의의 단계(stage)에서 행해질 수 있으며, 이 여과에는 예를 들어 용매화 충전제가 하나 이상의 단량체에 첨가되기 전이나 후의 용매화 충전제의 여과 및/또는 특히 폴리아미산이 낮은 점도에 있을 때의 폴리아미산의 여과 또는 아니면 여과를 가능하게 하는 제조 공정 중의 임의의 단계에서의 여과가 있다. 일 실시 형태에서, 그러한 여과는 최소한의 적합한 필터 기공 크기로 또는 선택된 충전제 재료의 최대 치수 바로 위의 수준으로 수행된다. 일부 실시 형태에서, 서브마이크로미터 충전제는 필름 내로 혼입될 때 (또는 폴리이미드 전구체 내로 혼입될 때) 원하는 최대 충전제 크기를 초과하는 원하지 않는 응집을 억제하거나 서브마이크로미터 충전제 내에 원래 존재할 수 있는 응집체를 부수기 위해서, 교반(agitation) 및/또는 고전단 혼합 또는 매체 밀링(media milling) 또는 다른 분산 기술 - 분산제의 사용을 포함함 - 과 같은 강력한 분산 에너지를 받게 된다. 서브마이크로미터 충전제의 종횡비가 증가함에 따라, 서브마이크로미터 충전제의 장축이 그 자체를 필름의 외부 표면들과 평행하게 정렬시키거나 아니면 위치시키려는 경향 역시 증가한다.

[0106] 필름 내의 원하지 않는 (또는 바람직하지 않게 큰) 불연속상(discontinuous phase) 물질에 기인되는 결함의 영향을 감소시키려는 시도로써, 다층 필름이 더 두껍게 제조될 수 있다. 대안적으로, 임의의 특정 층 내의 임의의 특정 결함 (원하는 특성에 해를 끼칠 수 있는 크기의 원하지 않는 불연속상 물질)의 유해성을 낮추기 위해서 폴리이미드의 다층이 사용될 수 있으며, 일반적으로 말하면 그러한 다층은 동일한 두께의 단일 폴리이미드 층과 비교하여 성능에 있어서 더 적은 결함을 가질 것이다. 다층의 폴리이미드 필름의 사용함으로써 필름의 층 두께에 결칠 수 있는 결함의 발생을 저하시키거나 제거할 수 있는데, 이는 각각의 개별 층들에서 중첩되는 결함들을 가질 가능성이 극히 작아지는 경향이 있기 때문이다. 따라서, 이들 층 중 어느 하나에서의 결함은 필름의 두께 전체를 통한 전기적 또는 다른 유형의 고장을 야기할 가능성이 훨씬 더 적게 된다. 일부 실시 형태에서, 기관은 2층 이상의 폴리이미드 층들을 포함한다. 일부 실시 형태에서, 폴리이미드 층들은 동일하다. 일부 실시 형태에서, 폴리이미드 층들은 상이하다. 일부 실시 형태에서, 폴리이미드 층들은 열적으로 안정된 충전제, 보강재, 무기 종이, 시트, 스크립 또는 그 조합을 독립적으로 포함할 수 있다. 선택적으로, 임의의 특정 응용에 필요하거나 또는 요구되는 특성을 변경시키기 위해서 필름의 0 내지 55 중량%는 다른 성분들을 또한 포함한다.

[0107] 기관은 충분한 저장 탄성률을 가지며 과도한 취성을 나타내지 않는다. 따라서, 금속 (또는 다른 보강물) 배킹 층(backing layer)이 일반적으로 필요하지 않다. 그러나, 그러한 보강물은 선택적으로 박막 트랜지스터 구조체가 침착될 기관 표면 반대쪽의 기관 표면 상에 배치될 수 있다. TFT 응용에서, 그러한 금속 (또는 다른 보강물) 배킹 층은 일반적으로 필요하지 않거나 또는 통상적인 그러한 금속 층의 사용에 비해 훨씬 더 작은 두께, 예를 들어 단지 약 10, 20, 30, 50 또는 75 나노미터로 적용될 수 있다. 다른 실시 형태에서, 금속 층은 필요하다면 75 나노미터 초과와 두께로 적용될 수 있다. 또 다른 실시 형태에서, 반드시 필요하지도 않으며 더 작은 두께가 이용될 수 있을 때에도, 통상적인 두께가 100 나노미터 내지 최대 500 마이크로미터인 금속 층이 사용될 수 있다. 이 금속 층은 트랜지스터 제작 공정 동안 기관의 기계적 완전성을 향상시키는 데 유용할 수 있으며, 따라서 기관이 취급 과정에서 신장되거나 아니면 뒤틀리게 되는 임의의 경향에 대해 추가로 보장하는 데 유용할 수 있으며, 따라서 트랜지스터를 그 위에 형성하는 동안 기관이 뒤틀리게 될 가능성을 감소시키는 데 유용할 수 있다. 추가적으로, 금속 (또는 다른 보강물) 배킹 층은 광 배리어(light barrier)로 작용하여 기관의 후면에 입사하는 광에 의해 야기되는 반도체 재료 내의 임의의 원하지 않는 광-효과 (예를 들어, 비정질 규소 필름 내의 광생성 전류)를 감소시킬 수 있다. 사용된다면, 금속 (또는 다른 보강물) 배킹 층은 연속일 필요는 없으며; 이러한 층은 그의 강성을 감소시키고 따라서 금속-배킹된 기관에 더 많은 가요성을 제공하기 위해서 이를 통해 연장되는 개구(aperture)들을 가질 수 있다. 그러한 개구들을 제공하고자 한다면, 일반적으로 이들을 규칙적인 패턴으로 형성하는 것이 바람직하며, 따라서 개구들의 일부 또는 전부를 제작 공정에 사용되는 장치를 사용하여 기관의 기계적 정합(mechanical registration)에 사용할 수 있다. 실제로, 일부 경우에, 패턴화된 금속 배킹 층은 기관 상에 트랜지스터를 형성하는 동안 패턴화 단계에서 포토레지스트의 노출을 위한 섀도우 마스크(shadow mask)로 사용될 수 있을 것이다. 대안적으로 또는 추가적으로, 그러한 바람직하지 않은 광-효과

를 거부 또는 제거하기 위해서 염료를 폴리이미드 그 자체 내로 혼입하는 것이 유리할 수 있다.

[0108] 일 실시 형태에서, 박막 트랜지스터 구조체는 반도체 재료와 제1 표면 사이에 부동태화 층을 포함한다.

[0109] 그러나, 그러한 부동태화 층은 선택적인데, 이는 본 발명의 기관이 i. 상대적으로 우수한 열적 및 기계적 특성; 및/또는 iii. 상대적으로 높은 표면 전기 저항(전형적으로, 10^{16} 옴(Ohm) 미만)을 갖기 때문이다. 그러한 부동태화 층은 선택적으로 사용될 수 있으며, 사용된다면 이 부동태화 층은 일반적으로 기관의 탁월한 성능으로 인해 통상적인 경우보다 작은, 예를 들어 4, 5, 8, 10, 12, 15, 20, 25 및 50 nm의 두께 중 임의의 둘 사이의 그 리고 선택적으로 이들을 포함하는 범위의 두께를 가질 수 있다. 일부 실시 형태에서, 부동태화 층은 이산화규소 또는 질화알루미늄을 포함한다. 일부 실시 형태에서, 박막 트랜지스터는 제2 표면 상에 제2 부동태화 층을 포함한다.

[0110] 부동태화는 기관의 표면 저항을 증가시키기 위해, 따라서 인접한 도체들 사이의 전기 절연을 증가시키기 위해서 뿐만 아니라, 기관이 가공 동안 물을 흡수하는 것을 방지함으로써 기관의 치수 안정성을 증가시키기 위해 유용할 수 있으며, 후자의 목적을 위하여 기관의 양쪽 표면 상에 부동태화 층을 배치시키는 것이 바람직하다. 본 발명의 기관의 성능은 부동태화된 기관의 통상적인 포스트-베이킹(post-baking)이 필요하지 않을 수 있는 그러한 것이다. 부동태화된 필름의 그러한 포스트-베이킹을 원한다면, 그것은 통상적인 경우보다 낮은 온도에서, 예를 들어 선택적으로 약 300, 275 또는 250°C 미만의 온도에서, 선택적으로 통상적인 경우보다 적은, 예를 들어 약 1, 2, 3, 4, 5 또는 6시간 미만 동안 수행될 수 있다. 박막 트랜지스터 구조체를 그 위에 갖는 필름의 그러한 포스트-베이킹은 물 및 기관 상에 흡수된 임의의 다른 휘발성 물질을 몰아낼 수 있으며, 따라서 물 흡수로 인한 기관의 팽윤을 감소시키고 그 위에 트랜지스터를 형성하는 동안 기관의 치수 안정성을 증가시킬 수 있게 된다.

[0111] 일 실시 형태에서, 반전 트랜지스터(inverted transistor) 설계가 수행되는데, 여기서는 게이트 전극이 필름에 인접하게 놓여진다. 그러한 반전 트랜지스터를 형성하기 위해서, (이미 설명된 방법으로 필름의 임의의 선택적 부동태화 및/또는 선택적 프리-베이킹(pre-baking) 후의) 제1 단계는 필름 상에 금속 층, 예를 들어 크롬을 침착시키는 것이다. 일 실시 형태에서, 기관은 금속 층을 포함하며, 상기 금속 층은 두께가 50 나노미터 미만이고, 반도체 재료로부터 멀리 있는 기관의 면 상에 있다.

[0112] 일부 실시 형태에서, 금속 층은 이 금속 층을 통해 연장되는 개구들을 형성하는 벽을 갖는다. 금속은, 전형적으로 두께가 약 50 내지 약 200 nm의 범위인 연속 필름으로서 침착될 수 있으며, 이후 금속은 반도체 재료를 침착시키기 전에 전형적으로 통상적인 포토리소그래피 기술에 의해 패터닝되어 형성될 트랜지스터 어레이의 게이트 전극 및 선택 라인(select line)을 형성할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 박막 트랜지스터 구조체는 반전도성 재료와 부동태화 층 사이에 유전체 층을 추가로 포함한다. 그러한 실시 형태에서, 상기 공정의 다음 단계는 유전체 재료 층의 침착이다. 이러한 침착은 플라즈마 화학 증착에 의해 편리하게 수행될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 유전체 층은 질화규소를 포함한다.

[0113] 반도체 재료는 플라즈마 화학 증착에 의해 침착될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 반도체 재료는 비정질 규소를 포함한다. 비정질 규소 층 (및 관련 유전체 층)은 패터닝되지 않은 채로 남겨질 수 있으며, 따라서 비정질 규소 층이 인접한 트랜지스터들의 쌍들 사이에 연속적으로 연장된다. 일부 실시 형태에서, 반도체 재료는 비정질 규소 상에 n형 규소 층을 추가로 포함한다. n형 규소는 플라즈마 화학 증착에 의해 비정질 규소 위로 침착될 수 있다. 화학 증착 공정으로부터의 잔류물(residue)을 제거하기 위한 세정 단계 후) 마지막으로, 금속 층, 예를 들어 알루미늄 층이 열증발(thermal evaporation)에 의해 n형 규소 층 위로 침착될 수 있다. 이어서, 통상적인 포토리소그래피 기술에 의해 금속 층을 패터닝하여 소스 전극 및 드레인 전극을 형성할 수 있으며, 패터닝된 금속 층은 n형 규소 층의 반응성 이온 에칭, 예를 들어 사불화탄소/산소 혼합물을 사용하는 에칭을 위한 에칭 마스크(etch mask)로서 사용될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 패터닝된 금속 층이 n형 규소 층 상에 위치되며, 상기 n형 규소 층은 패터닝된 금속 층과 상보적인 패턴을 형성하여 n형 규소 층이 패터닝된 금속 층 아래에만 있게 한다.

[0114] 이제, 본 발명의 폴리이미드 필름 상에 형성된 단일 트랜지스터를 통하는 개략 단면도를 나타내는 첨부 도면을 참고하여, 본 발명의 일 실시 형태를 더 상세히 설명하겠지만, 이는 단지 예이다. 첨부 도면은 폴리이미드 기관(12) 상에 형성된 트랜지스터 어레이의 단일 트랜지스터 (일반적으로, 도면 부호 10으로 지시됨)를 보여준다. 이러한 기관(12)은 도면에서 선택적 스테인리스 강 금속 배킹 층(14)을 구비하는 것으로 도시되어 있으며, 이를 관통하여 규칙적인 간격의 개구(16)들이 연장되며, 이 개구들 중 단 하나만을 도면에서 볼 수 있다. (도면에 도시된 바와 같이) 기관(12)의 상부 표면 상에는, 실리카 또는 질화규소로 형성된 선택적 부동태화 층(18)이 침

착되어 있다.

- [0115] 부동태화 층(18)의 상부 표면 상에는, 이격된 금속 게이트 전극(20)들 (이들 중 단 하나만이 도면에 보여짐)의 어레이가 침착되어 있으며, 전극(20) 위에는 질화규소로 형성된 유전체 층(22) 및 비정질 규소의 층(24)이 연속적으로 침착되어 있다. 유전체 층(22) 및 비정질 규소 층(24)은 패터닝되지 않은 채로 남을 수 있다. 마지막으로, 트랜지스터 어레이는 n형 규소의 층(26) 및 금속 전극 층(28)을 포함하며, 이들 층 둘 모두는 임의의 통상적인 공정을 사용하여 패터닝되어 트랜지스터의 소스 전극 및 드레인 전극을 제공하게 된다.
- [0116] 다른 실시 형태에서, TFT는 전술된 것과 일반적으로 유사하지만, 금속 배킹 층 또는 부동태화 층을 갖지 않는 기판을 갖는다. 그러한 실시 형태에서, 기판은 선택적으로 프리-베이킹될 수 있으며, 100 nm 두께의 크롬 층이 열증발에 의해 기판 상에 침착되며 포토리소그래피 방식으로 패터닝되어 최종 트랜지스터 어레이의 게이트 전극 및 선택 라인을 형성할 수 있다. 다음으로, 실란/암모니아 혼합물을 사용하여 플라즈마 화학 증착 (PECVD)에 의해 320 nm의 질화규소 유전체 층이 기판 상에 침착될 수 있다. 이러한 침착 동안, 상기 기판은 300, 325, 350, 375, 400, 425 또는 450℃의 가공 온도에 처해지게 된다. 이어서, PECVD에 의해 순수한 실란으로부터 160 nm의 비정질 규소 반도체 재료 층이 침착된 후, PECVD에 의해 실란/포스핀 혼합물로부터 40 nm의 n형 비정질 규소 층이 침착될 수 있다.
- [0117] 이들 PECVD 단계 후, 알루미늄 층을 기판 상에 침착시키고 포토리소그래피 방식으로 패터닝하여 트랜지스터 어레이의 소스 전극 및 드레인 전극을 형성할 수 있다. 이어서, 이 필름을, 패터닝된 알루미늄 층을 에칭 마스크로서 사용하여 사불화탄소/산소 혼합물을 사용하는 반응성 이온 에칭에 처하게 하여 n형 규소 층을 패터닝할 수 있으며; 비정질 규소 층 및 질화규소 층은 이러한 단계 동안 패터닝될 필요가 없다. 마지막으로, 저해상도 패터닝 단계를 사용하여 비정질 규소 층 및 질화규소 층을 패터닝하여, 선택 접합 라인 영역(select bond line site)들과의 전기 접촉이 가능하게 할 수 있다.
- [0118] 이렇게 제작된 박막 트랜지스터 어레이는 추가 가공 없이 전기영동 디스플레이 또는 다른 유형의 디스플레이의 제조업체에서 직접 사용될 수 있다. 일부 경우에, 전기영동 디스플레이로부터 확산되는 경향이 있을 수 있는 용매 또는 다른 물질의 영향에 대해 트랜지스터를 보호하기 위해서 박막 트랜지스터를 덮는 배리어 층을 제공하는 것이 바람직하다.
- [0119] 본 발명의 방법에 의해 제조되는 박막 트랜지스터 어레이는 미국 특허 제5,930,026호; 제5,961,804호; 제6,017,584호; 제6,067,185호; 제6,118,426호; 제6,120,588호; 제6,120,839호; 제6,124,851호; 제6,130,773호; 제6,130,774호; 및 제6,172,798호에 기재된 것들과 같은 캡슐형 전기영동 디스플레이에 사용될 수 있다.
- [0120] 상기로부터, 본 발명의 방법이 종래 기술의 방법보다 더 높은 가공 온도를 사용할 수 있게 하고 따라서 종래 기술의 방법보다 더 높은 품질의 반도체 층을 제조할 수 있는, 가요성 필름 상에 트랜지스터를 형성하는 방법을 제공함을 알 수 있을 것이다. 본 발명의 방법에 사용되는 기판은 대부분의 반도체 층의 열팽창 계수에 매우 일치하는 열팽창 계수를 가지며, 따라서 반도체 층과 기판 사이의 열팽창의 차이로 인한 반도체 층의 균열 및/또는 탈층의 위험을 감소시킨다. 본 발명은 롤-투-롤 조작(roll-to-roll operation)에 아주 적합한 방법을 제공하며, 따라서 본 발명의 방법은 가요성 필름 상의 대면적 트랜지스터 어레이의 제작에 매우 적합하다.
- [0121] 실시예
- [0122] 본 발명은 하기 실시예에서 추가로 설명될 것이며, 하기 실시예는 특허청구범위에 기재된 본 발명의 범위를 제한하고자 하지 않는다.
- [0123] 모든 실시예에서, 조성 중량 백분율을 등가 부피 백분율로 변환시키기 위한 계산에 있어서, 침상 이산화티타늄에 대해서는 4.2 g/cc, 활석에 대해서는 2.75 g/cc, SiC에 대해서는 3.22 g/cc, 그리고 폴리이미드에 대해서는 1.42 g/cc의 밀도를 사용하였다.
- [0124] 실시예 1 내지 실시예 4는 10 부피% 이상의 본 발명의 서브마이크로미터 충전제가 적절한 파단 신율을 유지하면서, 비충전된 비교예 1과 비교할 때, 유의하게 저장 탄성률을 증가시키고 CTE를 낮추는 것을 보여준다.
- [0125] 실시예 1
- [0126] PMDA//ODA 중의 15 부피% (34.3 중량%) 침상 TiO₂
- [0127] 25.0 g의 침상 TiO₂ (FTL-110, 이시하라 코퍼레이션(Ishihara Corporation), 미국 소재)를 141.11 g의 무수 DMAC와 배합하였다. 이러한 슬러리를 (블레이드 속도가 대략 4000 rpm인) 정사각형 구멍의 고전단 스크린

(square-hole, high-shear screen)을 구비한 실버슨(Silverson) 모델 L4RT 고전단 믹서 (실버슨 머신즈, 리미티드(Silverson Machines, LTD), 영국 체삼 벅스 소재)를 사용하여 대략 10 내지 15분 동안 고전단으로 혼합하였다.

- [0128] 둥근바닥 플라스크 내에서, 침상 TiO_2 를 함유한 74.1 g의 슬러리를 116.94 g의 PMDA//ODA 예비중합체 (무수 DMAC 중의 20 중량% 용액)와 혼합하였으며, 생성된 혼합물을 대략 24시간 동안 교반하였다. 이러한 조작 동안, 온화한 질소 가스 퍼지를 둥근바닥 플라스크 내에서 사용하였다.
- [0129] 대략 24시간 동안 교반 후, 45 마이크로미터 필터 매체 (밀리포어(Millipore), 45 마이크로미터 폴리프로필렌 스크린, PP4504700)를 통해 이 물질을 여과하였다.
- [0130] 별도의 용기 내에서, 9.00 g의 PMDA (알드리치(Aldrich) 412287, 미국 펜실베이니아주 알렌타운 소재) 및 15 mL의 DMAC를 배합함으로써 파이로멜리트산 무수물 (PMDA)의 6 중량% 용액을 제조하였다.
- [0131] 이 PMDA 용액을 예비중합체 슬러리에 서서히 첨가하여 1090 푸아즈의 최종 점도를 달성하였다. 이 제형을 0℃에서 하룻밤 보관하여 그 제형이 탈기되게 하였다.
- [0132] 635 μm (25 밀(mil)) 닥터 블레이드(doctor blade)를 이용하여 유리 플레이트의 표면 상으로 제형을 캐스팅하여, 7.6 cm \times 10.1 cm (3" \times 4") 필름을 형성하였다. 이어서, 캐스팅된 필름 및 유리 플레이트를 110 mL의 3-피콜린 (베타 피콜린, 알드리치, 242845) 및 110 mL의 아세트산 무수물 (알드리치, 98%, P42053)을 함유한 용액 중에 소aking한다(soak).
- [0133] 이어서, 필름을 유리 표면으로부터 들어 올려, 7.6 cm \times 10.1 cm (3" \times 4") 핀 프레임(pin frame) 상에 장착하였다. 장착된 필름을 소성로 (써모라인(Thermolyne), F6000 박스 소성로) 안에 넣었다. 질소로 소성로를 퍼지하고, 하기의 온도 프로토콜(temperature protocol)에 따라 가열하였다:
- [0134] 40℃에서 125℃ (4℃/min으로 승온(ramp))
- [0135] 125℃에서 125℃ (30분 소킹)
- [0136] 125℃에서 250℃ (4℃/min으로 승온)
- [0137] 250℃ (30분 소킹)
- [0138] 250℃에서 400℃ (5℃/min으로 승온)
- [0139] 400℃ (20분 소킹)
- [0140] 열기계 분석(TMA)에 의해 열팽창 계수를 측정하였다. 티에이 인스트루먼트 모델 2940을 인장 모드에서 사용하였다. 이 기기를 30 내지 50 mL/min으로 N_2 가스로 퍼지하였다. 기계적 쿨러(cooler)를 또한 사용하였는데, 이는 기기의 온도가 가열 사이클들 사이에서 신속히 냉각될 수 있게 하였다. 필름을 2.0 mm 폭 및 6 내지 9 mm 길이(MD 또는 캐스팅 방향)로 잘랐다. 7.5 내지 9.0 mm의 길이가 되게 필름을 길이 방향으로 클램핑하였다. 전부하 인장력(preload tension)을 5 g의 힘으로 설정하였다. 이어서, 필름을 10℃/min의 속도로 0℃로부터 400℃까지 가열되게 하였고, 400℃에서 3분 동안 유지하고, 다시 0℃로 냉각시켰다. 400℃로의 제2 가열 사이클을 동일한 방법으로 수행하였다. 60℃로부터 400℃까지 $\mu\text{m}/\text{m}\cdot\text{C}$ (또는 pp/℃) 단위로의 열팽창 계수의 계산을 제2 가열 사이클에 대하여 캐스팅 방향 (MD)에 대해 보고하였다.
- [0141] 동적 기계 분석(DMA) 기기를 사용하여 필름의 기계적 거동을 특성화함으로써 저장 탄성률(E')을 측정하였다. DMA 조작은 온도 및 시간의 함수로서 작은 진동 변형(oscillatory strain; 예를 들어, 10 μm)에 처해진 중합체의 점탄성 응답에 기초하였다 (미국 델라웨어주 뉴캐슬 소재의 티에이 인스트루먼트, DMA 2980). 필름을 다중 주파수-변형 모드에서 인장력 하에 두었다. 유한 크기의 직사각형 시편을 고정 조(stationary jaw) 및 가동 조(movable jaw) 사이에 클램핑하였다. 필름은 폭이 6 내지 6.4 mm이고 두께가 0.03 내지 0.05 mm이고 길이가 10 mm였다. MD 방향을 사용하였으며, 필름을 0.33 뉴턴-미터 (3 in-lb 토크 힘)로 고정시켰다. 길이 방향의 정적 힘은 0.05 N이었으며, 이때 자동 인장(autotension)은 125%였다. 필름을 1 Hz의 주파수에서 3℃/min의 속도로 0℃로부터 500℃까지 가열하였다. 25℃에서의 저장 탄성률은 5757 MPa인 것으로 측정되었다.
- [0142] 필름의 인장 특성 (% 파단 신율을 포함함)을 인스트론(Instron) 모델 3345 기기 상에서 측정하였다. 크로스헤드 갭 (샘플 시험 길이)은 2.54 cm (1 인치)였고 폭은 1.27 cm (0.5 인치)였다. 크로스헤드 속도는 2.54 cm (1 in)/min이었다.

- [0143] 결과는 표 1에 나타나 있다.
- [0144] 실시예 2
- [0145] PMDA//ODA 중의 10 부피% (24.70 중량%) 침상 TiO₂ (FTL-110)
- [0146] 하기를 제외하고는, 실시예 1에 기재된 것과 동일한 절차에 따랐다. 침상 TiO₂를 함유한 54.24 g의 슬러리 (FTL-110, DMAC 중의 15 중량%)를 136.15 g의 PMDA//ODA 예비중합체 (DMAC 중의 20 중량%)와 혼합하였다.
- [0147] 이 물질을 PMDA 용액을 사용하여 899 푸아즈의 점도로 피니싱(finish)하였다.
- [0148] CTE, E' 및 % 파단 신율을 실시예 1에서와 같이 측정하였다.
- [0149] 결과는 표 1에 나타나 있다.
- [0150] 실시예 3
- [0151] PMDA//ODA 중의 20 부피% (42.5 중량%) 침상 TiO₂ (FTL-110)
- [0152] 하기를 제외하고는, 실시예 1에 기재된 것과 동일한 절차에 따랐다. 침상 TiO₂를 함유한 57.7 g의 슬러리 (FTL-110, DMAC 중의 15 중량%, 고전단 혼합됨)를 63.3 g의 PMDA//ODA 예비중합체 (DMAC 중의 20.6 중량%)와 조합하였다.
- [0153] 이 물질을 PMDA 용액을 사용하여 1380 푸아즈의 점도로 피니싱하였다.
- [0154] CTE, E' 및 % 파단 신율을 실시예 1에서와 같이 측정하였다.
- [0155] 결과는 표 1에 나타나 있다.
- [0156] 실시예 4
- [0157] PMDA//ODA 중의 10 부피% (20.1 중량%) SiC 섬유
- [0158] 하기의 차이점을 제외하고는, 실시예 1에 기재된 것과 동일한 절차에 따랐다. 24.75 g의 SiC 섬유 (실라르 (Silar)(등록상표) 탄화규소 위스커, 베타 형태, 어드밴스드 컴포지츠 머티리얼즈(Advanced Composites Materials), 미국 사우스 캐롤라이나주 그리어 소재)를 140.25 g의 무수 DMAC와 배합하였다. 이 슬러리를 실시예 1에 기재된 바와 같이 고전단 조건 하에서 블렌딩하였다.
- [0159] 45.62 g의 이러한 슬러리를 144.44 g의 PMDA//ODA 예비중합체 (DMAC 중의 20.6 중량%)와 배합하였다.
- [0160] CTE, E' 및 % 파단 신율을 실시예 1에서와 같이 측정하였다.
- [0161] 결과는 표 1에 나타나 있다.
- [0162] 비교예 1
- [0163] 비충전된 PMDA//ODA
- [0164] 하기를 제외하고는, 실시예 1에 기재된 것과 동일한 절차에 따랐다. 무기 입자를 함유한 슬러리를 PDMA//ODA 예비중합체 (예비중합체는 DMAC의 20 중량%임)에 첨가하지 않았다.
- [0165] 이 물질을 PMDA 용액을 사용하여 90 푸아즈의 점도로 피니싱하였다.
- [0166] CTE, E' 및 % 파단 신율을 실시예 1에서와 같이 측정하였다.
- [0167] 결과는 표 1에 나타나 있다.
- [0168] 비교예 2 내지 비교예 5는 10 부피% 미만으로 존재하는 본 발명의 서브마이크로미터 충전제가 저장 탄성률 (특히, 500℃에서의 저장 탄성률)의 유의한 증가를 생성하지 않거나 CTE를 감소시키지 않음 (저장 탄성률 및 CTE의 상대적으로 작은 개선)을 보여준다.
- [0169] 비교예 2
- [0170] PMDA//ODA 중의 2.5 부피% (7 중량%) 침상 TiO₂

- [0171] 하기의 차이점을 제외하고는, 실시예 1에 기재된 것과 유사한 절차를 사용하였다. 24.08 g의 침상 TiO₂ (FTL-110, 이시하라 코포레이션, 미국 소재)를 135.92 g의 무수 DMAC와 배합하고, 이 슬러리를 고전단으로 혼합하였다.
- [0172] 침상 TiO₂를 함유한 10.1 g의 슬러리를 109.9 g의 PMDA//ODA 예비중합체와 혼합하였다.
- [0173] CTE, E' 및 % 파단 신율을 실시예 1에서와 같이 측정하였다.
- [0174] 결과는 표 1에 나타나 있다.
- [0175] 비교예 3
- [0176] PMDA//ODA 중의 5 부피% (13.5 중량%) 침상 TiO₂
- [0177] 하기의 차이점을 제외하고는, 실시예 1에 기재된 것과 유사한 절차를 사용하였다. 24.08 g의 침상 TiO₂ (FTL-110, 이시하라 코포레이션, 미국 소재)를 135.92 g의 무수 DMAC와 배합하고, 이 슬러리를 고전단으로 혼합하였다.
- [0178] 침상 TiO₂를 함유한 19.1 g의 슬러리를 100.9 g의 PMDA//ODA 예비중합체와 혼합하였다.
- [0179] CTE, E' 및 % 파단 신율을 실시예 1에서와 같이 측정하였다.
- [0180] 결과는 표 1에 나타나 있다.
- [0181] 비교예 4
- [0182] PMDA//ODA 중의 6.5 부피% (17.1중량%) 침상 TiO₂
- [0183] 하기의 차이점을 제외하고는, 실시예 1에 기재된 것과 유사한 절차를 사용하였다. 24.08 g의 침상 TiO₂ (FTL-110, 이시하라 코포레이션, 미국 소재)를 135.92 g의 무수 DMAC와 배합하고, 이 슬러리를 고전단으로 혼합하였다.
- [0184] 침상 TiO₂를 함유한 23.96 g의 슬러리를 96.1 g의 PMDA//ODA 예비중합체와 혼합하였다.
- [0185] CTE, E' 및 % 파단 신율을 실시예 1에서와 같이 측정하였다.
- [0186] 결과는 표 1에 나타나 있다.
- [0187] 비교예 5
- [0188] PMDA//ODA 중의 8.5 부피% (21.6중량%) 침상 TiO₂
- [0189] 하기의 차이점을 제외하고는, 실시예 1에 기재된 것과 유사한 절차를 사용하였다.
- [0190] 24.08 g의 침상 TiO₂ (FTL-110, 이시하라 코포레이션, 미국 소재)를 135.92 g의 무수 DMAC와 배합하고, 이 슬러리를 고전단으로 혼합하였다.
- [0191] 침상 TiO₂를 함유한 30.0 g의 슬러리를 90.0 g의 PMDA//ODA 예비중합체와 혼합하였다.
- [0192] CTE, E' 및 % 파단 신율을 실시예 1에서와 같이 측정하였다.
- [0193] 결과는 표 1에 나타나 있다.
- [0194] 비교예 6
- [0195] PMDA//ODA 중의 15 부피% (34.3 중량%)의 중형비 3:1 미만의 TiO₂
- [0196] 비교예 6은 중형비가 3:1 미만인 충전제가 중형비가 3:1 이상인 서브마이크로미터 충전제를 15 부피%로 갖는 실시예 1과 비교하여 더 낮은 저장 탄성률 및 더 높은 CTE를 갖는 필름을 생성함을 보여준다. 필름은 에지에서 취성이며, 이는 상업적인 제조 공정에서 실용적이지 않을 것이다.
- [0197] 하기를 제외하고는, 실시예 1에 기재된 것과 동일한 절차에 따랐다. 듀폰 광안정화 티타니아(Du Pont Light

Stabilized Titania), 210 (듀폰, 미국 델라웨어주 윌밍턴 소재, DMAC 중의 25 중량%, 고전단 혼합됨)을 함유한 33.84 g의 슬러리를 86.2 g의 PMDA//ODA 예비중합체 (DMAC 중의 20.6 중량%)와 배합하였다.

- [0198] 이 물질을 PMDA 용액을 사용하여 1100 푸아즈의 점도로 피니싱하였다.
- [0199] 듀폰 티타니아 210은 중량 기준으로 130 내지 140 nm 범위에 중심을 둔 입자 분포를 갖는 미세한 백색 분말이다. 입자는 대략 구형이다.
- [0200] CTE, E' 및 % 파단 신율을 실시예 1에서와 같이 측정하였다.
- [0201] 결과는 표 1에 나타나 있다.
- [0202] 비교예 7
- [0203] 비충전된 BPDA//PPD
- [0204] 침상 TiO₂를 제형에 첨가하지 않은 것을 제외하고는, 비교예 8에 대해 기재된 것과 동일한 절차에 따랐다.
- [0205] CTE, E' 및 % 파단 신율을 실시예 1에서와 같이 측정하였다.
- [0206] 결과는 표 1에 나타나 있다.
- [0207] 비교예 8 및 비교예 9는 본 발명의 서브마이크로미터 충전제가 모든 폴리이미드에서 예측가능하게 거동하는 것은 아님을 보여준다. BPDA//PPD 시스템의 경우에, CTE는 대략 15 부피%의 침상 TiO₂의 도입으로 (2배를 초과하여) 극적으로 증가한다.
- [0208] 비교예 8
- [0209] BPDA//PPD 중의 14.64 부피% (33.7 중량%) 침상 TiO₂ (FTL-110)
- [0210] CTE는 침상 TiO₂의 도입으로 증가하였다.
- [0211] BPDA//PPD 예비중합체 (무수 DMAC 중의 17.5 중량% 용액 69.3 g)를 5.62 g의 침상 TiO₂ (FTL-110, 이시하라 코포레이션, 미국 소재)와 배합하였으며, 생성된 슬러리를 24시간 동안 교반하였다. 별도의 용기 내에서, 0.9 g의 PMDA (알드리치 412287, 미국 펜실베이니아주 알렌타운 소재) 및 15 mL의 DMAC를 배합함으로써 파이로멜리트산 무수물 (PMDA)의 6 중량% 용액을 제조하였다.
- [0212] 이 PMDA 용액을 예비중합체 슬러리에 서서히 첨가하여 653 푸아즈의 최종 점도를 달성하였다. 이 제형을 0℃에서 하룻밤 보관하여 그 제형이 탈기되게 하였다.
- [0213] 635 μ m (25 밀) 닥터 블레이드를 사용하여 유리 플레이트의 표면 상으로 제형을 캐스팅하여, 7.6 cm \times 10.1 cm (3" \times 4") 필름을 형성하였다. 유리는 이형제로 전처리하여 유리 표면으로부터의 필름의 제거를 용이하게 하였다. 20분 동안 80℃에서 핫플레이트(hot plate) 상에서 필름을 건조시켰다. 이어서, 필름을 표면으로부터 들어 올려, 7.6 cm \times 10.1 cm (3" \times 4") 핀 프레임 상에 장착하였다.
- [0214] 12시간 동안 진공 하에 실온에서 추가로 건조시킨 후, 장착된 필름을 소성로(써모라인, F6000 박스 소성로) 안에 넣었다. 질소로 소성로를 퍼지하고, 하기의 온도 프로토콜에 따라 가열하였다:
- [0215] ? 125℃ (30분)
- [0216] ? 125℃에서 350℃ (4℃/min으로 승온)
- [0217] ? 350℃ (30분)
- [0218] ? 350℃에서 450℃ (5℃/min으로 승온)
- [0219] ? 450℃ (20분)
- [0220] ? 450℃에서 40℃ (8℃/min으로 냉각)
- [0221] CTE, E' 및 % 파단 신율을 실시예 1에서와 같이 측정하였다.
- [0222] 결과는 표 1에 나타나 있다.

- [0223] 비교예 9
- [0224] BPDA//PPD 중의 14.64 부피% 침상 TiO₂ (FTL-110)
- [0225] 파단 신율은 매우 낮다. 필름은 너무 취성이어서 제조 불가능하다.
- [0226] 하기의 차이점을 제외하고는, 실시예 1에 기재된 것과 동일한 절차를 사용하였다. 33.99 g의 침상 TiO₂ (FTL-110, 이시하라 코포레이션, 미국 소재)를 191.9 g의 무수 DMAC와 배합하였다. 이러한 슬러리를 (블레이드 속도가 대략 4000 rpm인) 정사각형 구멍의 고전단 스크린을 구비한 실버슨 모델 L4RT 고전단 믹서 (실버슨 머신즈, 리미티드, 영국 체삼 벅스 소재)를 사용하여 대략 10 내지 15분 동안 고전단으로 혼합하였다.
- [0227] 129.25 g의 BPDA//PPD 예비중합체 (무수 DMAC 중의 17.5 중량% 용액)를 침상 TiO₂를 함유한 69.335 g의 슬러리와 배합하였다. 생성된 슬러리를 24시간 동안 교반하였다. 별도의 용기 내에서, 0.9 g의 PMDA(알드리치 412287, 미국 펜실베이니아주 알렌타운 소재) 및 15 mL의 DMAC를 배합함으로써 파이로멜리트산 무수물(PMDA)의 6 중량% 용액을 제조하였다.
- [0228] 이 PMDA 용액을 예비중합체 슬러리에 서서히 첨가하여 998 푸아즈의 최종 점도를 달성하였다.
- [0229] 화학적 이미드화 후에, 필름을 유리 표면으로부터 들어 올려, 7.6 cm × 10.1 cm (3" × 4") 핀 프레임 상에 장착하였다. 장착된 필름을 소성로 (써모라인, F6000 박스 소성로) 안에 넣었다. 질소로 소성로를 퍼지하고, 하기의 온도 프로토콜에 따라 가열하였다:
- [0230] 125℃ (30분)
- [0231] 125℃에서 350℃ (4℃/min으로 승온)
- [0232] 350℃ (30분)
- [0233] 350℃에서 450℃ (5℃/min으로 승온)
- [0234] 450℃ (20분)
- [0235] 450℃에서 40℃ (8℃/min으로 냉각)
- [0236] CTE, E' 및 % 파단 신율을 실시예 1에서와 같이 측정하였다.
- [0237] 결과는 표 1에 나타나 있다.
- [0238] 비교예 10
- [0239] 비충전된 PMDA//ODA
- [0240] PMDA 및 ODA의 예비중합체 (DMAC 중에서 약 20.6%로 제조됨, 대략 50 푸아즈 점도)의 3개의 180 g 분액을 26 g의 DMAC의 첨가에 의해 18% 중합체 고형물로 희석시켜, 희석된 중합체의 3개의 206 g 분액을 제공하였다. 이들 3개의 희석된 예비중합체 샘플 중 하나를 분자량을 증가시키기 위하여 완전히 혼합하면서 DMAC 중의 6 중량% PMDA 용액의 단계적 첨가에 의해 반응("피니싱")시켜 약 2100 푸아즈의 점도 (#LV5 스핀들(spindle)을 갖는 브룩필드 DV-II+ 점도계)가 되게 하였다 (이하, "피니싱된 중합체"라 함). 폴리프로필렌 스크린 필터 디스크(45 마이크로미터)를 통해 용액을 가압 여과한 후, 이 용액을 진공 하에서 탈기하여 공기 버블을 제거하고 이어서 이 용액을 편지 크기 시트(letter size sheet)의 투명 폴리에스테르 필름(대략 76.2 μm [3 밀] 두께) 상으로 캐스팅하였다. 이어서, 폴리에스테르 시트 상의 폴리아믹산 코팅을 아세트산 무수물 및 3-피콜린의 1/1 v/v 혼합물이 들어 있는 조(bath) 안에 침지하였다. 약 2분 후, 일단 부분적으로 이미드화된 코팅이 폴리에스테르 시트로부터 분리되기 시작하면, 그것을 조에서 꺼내고 대략 20.3 cm × 20.3 cm (8" × 8") 핀 프레임 상에 핀으로 고정(pinned)시키고 약 10 내지 20분 동안 랩 후드(lab hood) 안에서 실온에 그대로 두었다. 다음으로 폴리아미드를 경화시키기 위하여, 핀 프레임 상의 필름을 질소 퍼지된 오븐 안에 넣고, 약 40℃에서 30분 동안 퍼지한 후 이 오븐을 70분에 걸쳐 320℃까지 승온하고, 그 온도에서 30분 동안 유지하고, 이어서 약 16분에 걸쳐 450℃까지 승온하고, 그 온도에서 4분 동안 유지하였다. 냉각 후, 생성된 61 마이크로미터 (2.4 밀) 필름을 오븐에서 꺼내고 핀 프레임에서 제거하였다.
- [0241] 동적 기계 분석 (티에이 인스트루먼트, DMA-2980, 5℃/min)에 의한 저장 탄성률(E')을 5℃/min으로 실온으로부터 500℃까지 가열함으로써 측정하였다.

- [0242] 열기계 분석 (티에이 인스트루먼츠, TMA-2940, 10℃/min으로 460℃까지 가열하고 나서 냉각시키고, 그리고 500℃까지 재가열함)에 의한 열팽창 계수(CTE)를 상기 재가열 중에 50℃와 350℃ 사이에서 평가하였다.
- [0243] % 인장 신율 (인스트론 모델 3345 인장 시험기) - 0.5 인치 시편 폭, 2.54 cm (1 인치) 게이지 길이, 2.54 cm (1 인치)/min 크로스헤드 속도.
- [0244] 결과는 표 1에 나타나 있다.
- [0245] 비교예 11
- [0246] PMDA//ODA 중의 5.4 부피% (10 중량%) 활석
- [0247] 비교예 11은 약 5.5 부피% 미만의 활석이 예측가능하게 거동하지 않음을 보여준다.
- [0248] 비교예 10과 유사한 방법으로, PMDA 및 ODA의 예비중합체 (DMAC 중에서 약 20.6%로 제조됨, 대략 50 푸아즈 점도)의 분액을 DMAC의 첨가에 의해 18% 중합체 고형물로 희석시켰다. 이어서, 예비중합체를 텅키(Thinky) ARE-250 원심분리형 믹서 내에서 수 분 동안 SF310 활석과 블렌딩하여 PAA 용액 중의 충전제의 분산액을 생성하여 PI 필름 중의 약 10 중량% 로딩률을 달성하였다. 피니싱, 여과, 캐스팅 및 경화는 비교예 10에 기재된 것과 유사하였다. 25 마이크로미터 (1 밀) 필름을 제조하였다.
- [0249] CTE, E' 및 % 파단 신율을 비교예 10에서와 같이 측정하였다.
- [0250] 결과는 표 1에 나타나 있다.
- [0251] 실시예 5 내지 실시예 9는 약 5.5 부피% 초과 활석이 적절한 파단 신율을 유지하면서 유의하게 저장 탄성률을 증가시키고 CTE를 낮추는 것을 보여준다.
- [0252] 실시예 5
- [0253] PMDA//ODA 중의 14.0 부피% (24 중량%) 활석
- [0254] 하기를 제외하고는, 실시예 1에 기재된 것과 동일한 절차에 따랐다. 25 g의 활석 (플렉스탈크(Flextalck) 610, 키시 컴퍼니, 인크.(Kish Company, Inc.), 미국 오하이오주 멘토 소재)을 141 g의 무수 DMAC와 고전단으로 혼합하였다.
- [0255] 55.9 g의 이러한 슬러리를 134.7 g의 PMDA//ODA 예비중합체와 혼합하였다.
- [0256] CTE, E' 및 % 파단 신율을 실시예 1에서와 같이 측정하였다.
- [0257] 결과는 표 1에 나타나 있다.
- [0258] 실시예 6
- [0259] PMDA//ODA 중의 18 부피% (30 중량%) 활석
- [0260] 비교예 11과 유사한 방법으로, 비교예 10으로부터의 희석된 예비중합체의 두 번째 206 g 분액을 14.77 g의 플렉스탈크 610 (로트(Lot) M1085, 키시 컴퍼니, 미국 오하이오주 멘토 소재)와 블렌딩하였다. 피니싱, 여과, 캐스팅 및 경화는 비교예 10에 기재된 것과 유사하였다. 충전제 로딩률은 폴리이미드 필름 중의 대략 30 중량%였다. 81 마이크로미터 (3.2 밀) 필름을 제조하였다.
- [0261] CTE, E' 및 % 파단 신율을 비교예 10에서와 같이 측정하였다.
- [0262] 결과는 표 1에 나타나 있다.
- [0263] 실시예 7
- [0264] PMDA//ODA 중의 18.1 부피% (30 중량%) 활석
- [0265] 비교예 11과 유사한 방법으로, 비교예 10으로부터의 희석된 예비중합체의 세 번째 206 g 분액을 14.77 g의 SF310 활석 (키시 컴퍼니, 미국 오하이오주 멘토 소재)와 블렌딩하였다. 피니싱, 여과, 캐스팅 및 경화는 비교예 10에 기재된 것과 유사하였다. 충전제 로딩률은 폴리이미드 필름 중의 대략 30 중량%였다. 81 마이크로미터 (3.2 밀) 필름을 제조하였다.
- [0266] CTE, E' 및 % 파단 신율을 비교예 10에서와 같이 측정하였다.

- [0267] 결과는 표 1에 나타나 있다.
- [0268] 실시예 8
- [0269] PMDA//ODA 중의 34 부피% (50 중량%) 활석
- [0270] 비교예 11과 유사한 방법으로, PMDA//ODA 예비중합체를 SF310 활석과 블렌딩하여 PI 필름 중의 약 50 중량% 로딩률을 달성하였다. 피니싱, 여과, 캐스팅 및 경화는 비교예 10에 기재된 것과 유사하였다. 충전제 로딩률은 폴리이미드 필름 중의 대략 50 중량%였다. 46 마이크로미터 (1.8 밀) 필름을 제조하였다.
- [0271] CTE, E' 및 % 파단 신율을 비교예 10에서와 같이 측정하였다.
- [0272] 결과는 표 1에 나타나 있다.
- [0273] 실시예 9
- [0274] PMDA//ODA 중의 43.6 부피% (60 중량%) 활석
- [0275] 비교예 11과 유사한 방법으로, PMDA//ODA 예비중합체를 SF310 활석과 블렌딩하여 PI 필름 중의 약 60 중량% 로딩률을 달성하였다. 피니싱, 여과, 캐스팅 및 경화는 비교예 10에 기재된 것과 유사하였다. 33 마이크로미터 (1.3 밀) 필름을 제조하였다.
- [0276] CTE, E' 및 % 파단 신율을 비교예 10에서와 같이 측정하였다.
- [0277] 결과는 표 1에 나타나 있다.
- [0278] 실시예 10 및 실시예 11은 폴리이미드 공중합체 중의 10 부피% 초과와 본 발명의 서브마이크로미터 충전제가, 비교예 13에서의 비충전된 공중합체와 비교할 때, 유의하게 저장 탄성률을 증가시키고 CTE를 낮추는 것을 보여준다.
- [0279] 실시예 10
- [0280] PMDA//ODA/PPD 100//70/30의 랜덤 공중합체 중의 18.1 부피% (30 중량%) 활석
- [0281] 비교예 11과 유사한 방법으로, 비교예 13으로부터의 예비중합체의 186.87 g 분액을 13.13 g의 플렉스탈크 610 (로트 M6734, 키시 컴퍼니, 미국 오하이오주 멘토 소재)와 블렌딩하였다. 피니싱, 여과, 캐스팅 및 경화는 비교예 10에 기재된 것과 유사하였다. 충전제 로딩률은 폴리이미드 필름 중의 대략 30 중량%였다. 56 마이크로미터 (2.2 밀) 필름을 제조하였다.
- [0282] CTE, E' 및 % 파단 신율을 비교예 10에서와 같이 측정하였다.
- [0283] 결과는 표 1에 나타나 있다.
- [0284] 실시예 11
- [0285] PMDA//ODA/PPD 100//70/30의 랜덤 공중합체 중의 12.6 부피% (30 중량%) 침상 TiO₂
- [0286] 비교예 11과 유사한 방법으로, 비교예 13으로부터의 예비중합체의 173 g 분액을 DMAC 중의 침상 TiO₂ (이시하라 코포레이션 (미국)으로부터의 FTL-110 분말)의 밀링/분산된 45 중량% 슬러리 27 g과 블렌딩하였다. 피니싱, 여과, 캐스팅 및 경화는 비교예 10에 기재된 것과 유사하였다. 충전제 로딩률은 폴리이미드 필름 중의 대략 30 중량%였다. 28 마이크로미터 (1.1 밀) 필름을 제조하였다.
- [0287] CTE, E' 및 % 파단 신율을 비교예 10에서와 같이 측정하였다.
- [0288] 결과는 표 1에 나타나 있다.
- [0289] 비교예 12
- [0290] 비충전된 PMDA//ODA/PPD 100//70/30의 랜덤 공중합체
- [0291] 질소 퍼지된 글로브 박스 내의 1.5 리터 비커 내에서, 15.118 g (0.1398 몰)의 PPD 및 65.318 g (0.3262 몰)의 ODA를 779.2 g의 DMAC에 첨가하고, 기계적 교반기를 사용하여 잘 교반하였다. 실온에서 잠시 혼합 후, 99.612 g (0.4567 몰)의 PMDA를 서서히 첨가하여 온도를 40℃ 미만으로 유지하고, 이어서 41.0 g의 DMAC를 첨가하고, 반응을 약 2시간 동안 진행시켰다. 생성된 예비중합체 용액 (다리아민에 대한 2무수물의 전체 화학량론 98%,

18% 중합체 고형물)을 병 안에 가만히 따르고 사용할 때까지 냉동고 내에 보관하였다. 이러한 예비중합체의 분액을 실시예 A에서와 유사하게 피니싱하고, 여과하고, 이어서 비교예 10과 유사하게 필름을 캐스팅하고 경화시켰다. 36 마이크로미터 (1.4 밀) 필름을 제조하였다.

[0292] CTE, E' 및 % 파단 신율을 비교예 10에서와 같이 측정하였다.

[0293] 결과는 표 1에 나타나 있다.

[0294] 실시예 12 및 실시예 13은 본 발명의 서브마이크로미터 충전제의 혼합물이, 비교예 10에서의 비충전된 폴리이미드와 비교할 때, 유의하게 저장 탄성률을 증가시키고 CTE를 낮추는 것을 보여준다.

[0295] 실시예 12

[0296] PMDA//ODA의 중합체 중의 10 중량% 활석, 20 중량% 침상 TiO₂

[0297] PMDA 및 ODA의 예비중합체 (DMAC 중에서 약 20.6%로 제조됨, 대략 50 푸아즈 점도)의 168.21 g 분액을 4.60 g의 SF310 활석 및 20.46 g의 FTL-110 TiO₂ (실시예 11에 기재된 45% 슬러리)와 함께 블렌딩하여 PI 필름 중의 서브마이크로미터 충전제들에 대해 각각 10 중량% 및 20 중량% 로딩률 (총 30 중량%)을 달성하였다. 피니싱, 여과, 캐스팅 및 경화는 비교예 10에 기재된 것과 유사하였다. 25 마이크로미터 (1.0 밀) 필름을 제조하였다.

[0298] CTE, E' 및 % 파단 신율을 비교예 10에서와 같이 측정하였다.

[0299] 결과는 표 1에 나타나 있다.

[0300] 실시예 13

[0301] PMDA//ODA의 중합체 중의 20 중량% 활석, 10 중량% 침상 TiO₂

[0302] 실시예 12와 유사한 방법으로, PMDA//ODA 예비중합체의 173.13 g 분액을 9.45 g의 SF310 활석 및 10.50 g의 FTL-110 TiO₂ (실시예 11에 기재된 45% 슬러리)와 함께 블렌딩하여 PI 필름 중의 서브마이크로미터 충전제들에 대해 각각 20 중량% 및 10 중량% 로딩률 (총 30 중량%)을 달성하였다. 피니싱, 여과, 캐스팅 및 경화는 비교예 10에 기재된 것과 유사하였다. 56 마이크로미터 (2.2 밀) 필름을 제조하였다.

[0303] CTE, E' 및 % 파단 신율을 비교예 10에서와 같이 측정하였다.

[0304] 결과는 표 1에 나타나 있다.

[0305] 실시예 14 및 실시예 15는 본 발명의 TiO₂ 서브마이크로미터 충전제가 CTE에 관하여 모든 폴리이미드에서 동일한 방법으로 거동하는 것은 아님을 보여준다.

[0306] 실시예 14

[0307] PMDA//ODA/PPD 100//80/20의 블록 공중합체 중의 11.7 부피% (28.23 중량%) 침상 TiO₂

[0308] 실시예 14의 블록 공중합체 중의 고 중형비 TiO₂는 비교예 13의 비충전된 블록 공중합체에 비하여 CTE를 대체로 유지하면서 저장 탄성률을 유의하게 증가시킨다.

[0309] 하기의 차이점을 제외하고는, 실시예 1에 기재된 것과 유사한 절차를 사용하였다. 이 예비중합체를 제조하기 위하여, 1.36 g의 PPD를 110.0 g의 무수 DMAC와 배합하고, 대략 20분 동안 40℃에서 온화하게 가열하면서 교반하였다. 이어서, 2.71 g의 PMDA를 이 혼합물에 첨가하여 제1 블록을 생성하고, 이것을 대략 2.5시간 동안 온화하게 가열(35 내지 40℃)하면서 교반하였다. 이 혼합물을 실온으로 냉각하였다.

[0310] 이러한 제형에, 10.10 g의 ODA를 첨가하고 약 5분 동안 제형 중에 용해되게 하였다. 이어서, 빙수조를 사용하여 후속 PMDA 첨가 동안 온도를 제어하였다. 10.9 g의 PMDA를 이러한 혼합물에 서서히 첨가하였다. 추가 15 g의 DMAC를 제형에 첨가하고, 이 반응물을 90분 동안 온화하게 가열(30 내지 35℃)하면서 교반하였다. 이 혼합물을 실온에서 대략 18시간 동안 교반시켰다.

[0311] 별도의 용기 내에서, 20.88 g의 침상 TiO₂ (FTL-11)를 25.52 g의 무수 DMAC 및 0.426 g의 솔플러스(Solplus) D540 (루브리졸(Lubrizol))과 배합하고, 8 mm 구형 밀링 매체를 사용하여 항아리 밀(jar mill) 내에서 24시간 동안 밀링하였다.

- [0312] TiO₂를 함유한 14.2 g의 슬러리를 상기에 기재된 105.8 g의 예비중합체 제형과 혼합하였다.
- [0313] 하기에 나타난 바와 같이, 변형된 가열 절차를 사용하였다:
- [0314] 40℃에서 125℃ (4℃/min으로 승온)
- [0315] 125℃ (30분 소킹)
- [0316] 125℃에서 350℃ (4℃/min으로 승온)
- [0317] 350℃에서 350℃ (30분 소킹)
- [0318] 350℃에서 450℃ (5℃/min으로 승온)
- [0319] 450℃ (20분 소킹)
- [0320] CTE, E' 및 % 파단 신율을 실시예 1에서와 같이 측정하였다.
- [0321] 결과는 표 1에 나타나 있다.
- [0322] 실시예 15
- [0323] PMDA//ODA/PPD 100//80/20의 블록 공중합체 중의 17.5 부피% (38.5 중량%) 침상 TiO₂
- [0324] 실시예 15의 블록 공중합체 중의 고 중형비 TiO₂는 비교예 13의 비충전된 블록 공중합체에 비하여 횡방향으로 CTE를 약간 감소시키면서 저장 탄성률을 유의하게 증가시킨다.
- [0325] 하기의 차이점을 제외하고는, 실시예 1에 기재된 것과 유사한 절차를 사용하였다. 이 예비중합체를 제조하기 위하여, 1.36 g의 PPD를 113.0 g의 무수 DMAC와 배합하고, 대략 20분 동안 40℃에서 온화하게 가열하면서 교반하였다. 이어서, 2.71 g의 PMDA를 이 혼합물에 첨가하여 제1 블록을 생성하고, 이것을 대략 2.5시간 동안 온화하게 가열(35 내지 40℃)하면서 교반하였다. 이 혼합물을 실온으로 냉각하였다.
- [0326] 이러한 제형에, 10.10 g의 ODA를 첨가하고 약 5분 동안 제형 중에 용해되게 하였다. 이어서, 빙수조를 사용하여 후속 PMDA 첨가 동안 온도를 제어하였다. 10.9 g의 PMDA를 이러한 혼합물에 서서히 첨가하였다. 추가 12 g의 DMAC를 제형에 첨가하고, 이 반응물을 90분 동안 온화하게 가열(30 내지 35도)하면서 교반하였다. 이 혼합물을 실온에서 대략 18시간 동안 교반시켰다.
- [0327] 별도의 용기 내에서, 20.88 g의 침상 TiO₂ (FTL- 11)를 25.52 g의 무수 DMAC 및 0.426 g의 숄플러스 D540 (루브리졸)과 배합하고, 80 rpm으로 회전하는 8 mm 구형 밀링 매체를 사용하여 (내경) 10.1 cm (4") 나일론 항아리 밀 내에서 24시간 동안 밀링하였다.
- [0328] TiO₂를 함유한 15.34 g의 슬러리를 상기에 기재된 72.0 g의 예비중합체 제형과 혼합하였다.
- [0329] 하기에 나타난 바와 같이, 변형된 가열 절차를 사용하였다:
- [0330] 40℃에서 125℃ (4℃/min으로 승온)
- [0331] 125℃ (30분 소킹)
- [0332] 125℃에서 350℃ (4℃/min으로 승온)
- [0333] 350℃에서 350℃ (30분 소킹)
- [0334] 350℃에서 450℃ (5℃/min으로 승온)
- [0335] 450℃ (20분 소킹)
- [0336] CTE, E' 및 % 파단 신율을 실시예 1에서와 같이 측정하였다.
- [0337] 결과는 표 1에 나타나 있다.
- [0338] 비교예 13
- [0339] 비충전된 PMDA//ODA/PPD 100//80/20의 블록 공중합체
- [0340] 침상 TiO₂ 슬러리를 제형에 첨가하지 않은 것을 제외하고는, 실시예 15에 기재된 것과 동일한 절차를

사용하였다. 제형의 최종 점도는 1000 내지 1200 푸아즈였다.

[0341] CTE, E' 및 % 파단 신율을 실시예 1에서와 같이 측정하였다.

[0342] 결과는 표 1에 나타나 있다.

[0343] 실시예 16

[0344] 12.6 부피% (30 중량%) 침상 TiO₂ 충전된 PMDA//ODA/PPD 100//70/30의 블록 공중합체

[0345] 실시예 16은 본 발명의 침상 TiO₂ 서브마이크로미터 충전제가 CTE에 관하여 모든 폴리이미드에서 동일한 방법으로 거동하는 것은 아님을 보여준다. CTE는 비교예 14에서의 비충전된 블록 공중합체에 비하여 증가하지만, 여전히 바람직한 범위 내로 유지된다.

[0346] 비교예 11과 유사한 방법으로, 비교예 14로부터의 예비중합체의 173 g 분액을 DMAC 중의 침상 TiO₂(이시하라 코포레이션(미국)으로부터의 FTL-110 분말)의 밀링/분산된 45 중량% 슬러리 27 g과 블렌딩하였다. 피니싱, 여과, 캐스팅 및 경화는 비교예 10에 기재된 것과 유사하였다. 충전제 로딩률은 폴리이미드 필름 중의 대략 30 중량%였다. 76 마이크로미터 (3.0 밀) 필름을 제조하였다.

[0347] CTE, E' 및 % 파단 신율을 비교예 10에서와 같이 측정하였다.

[0348] 결과는 표 1에 나타나 있다.

[0349] 비교예 14

[0350] 비충전된 PMDA//ODA/PPD 100//70/30의 블록 공중합체

[0351] 질소 퍼지된 글로브 박스 내의 1.5 리터 비커 내에서, 15.115 g의 PPD를 396.7 g의 DMAC에 첨가하고, 기계적 교반기를 사용하여 잘 교반하였다. 실온에서 잠시 혼합 후 (일부이며 전부는 아닌 PPD가 용해된 후), 28.962 g의 PMDA를 서서히 첨가하여 온도를 40℃ 미만으로 유지하였다. 이들 단량체를 용해 및 반응시키고, 이 폴리아믹산(PAA) 용액을 1시간 동안 교반시켰다. 이후에, 이 용액을 382.3 g의 DMAC로 희석시키고, 이어서 65.304 g의 ODA를 첨가하였다. 이 용액을 30분 동안 교반하였고, ODA를 PAA 용액 중에 용해시켰다. 이어서, 70.627 g의 PMDA에 이어 41.0 g의 DMAC를 서서히 첨가하였고, 반응을 약 2시간 동안 진행시켰다. 생성된 예비중합체 용액(다리아민에 대한 2무수물의 전체 화학량론 98%, 18% 중합체 고형물)을 병 안에 가만히 따르고 사용할 때까지 냉동고 내에 보관하였다. 이 예비중합체의 180 g 분액을 약 2200 푸아즈로 비교예 10에서와 같이 피니싱하고, 여과하고, 이어서 비교예 10과 유사하게 필름을 캐스팅하고 경화시켰다. 생성된 56 마이크로미터 (2.2 밀) 필름의 특성

[0352] CTE, E' 및 % 파단 신율을 비교예 10에서와 같이 측정하였다.

[0353] 결과는 표 1에 나타나 있다.

[0354] 실시예 17 내지 실시예 20은 활석이 약 5.5 부피% 초과인 블록 공중합체가 적절한 파단 신율을 유지하면서 유의하게 저장 탄성률을 증가시키고 CTE를 유지하는 것을 보여준다.

[0355] 실시예 17

[0356] 18.1 부피% (30 중량%) 활석 충전된 PMDA//ODA/PPD 100//70/30의 블록 공중합체

[0357] 비교예 11과 유사한 방법으로, 비교예 14에서 제조된 예비중합체의 186.87 g 분액을 13.13 g의 SF-310 활석 (로트 M685, 키시 컴퍼니, 미국 오하이오주 멘토 소재)과 블렌딩하였다. 이러한 충전제 함유 PPA 용액을 비교예 10에서와 유사하게 피니싱하여 약 2000 푸아즈의 점도를 생성하였다. 이 용액을 45 마이크로미터 폴리프로필렌 스크린을 통해 가압 여과하고 진공 하에서 탈기하여 공기 버블을 제거하였다. 비교예 10과 유사하게 필름을 캐스팅하고 경화시켰다. 충전제 로딩률은 폴리이미드 필름 중의 대략 30 중량%였다. 66 마이크로미터 (2.6 밀) 필름을 제조하였다.

[0358] CTE, E' 및 % 파단 신율을 비교예 10에서와 같이 측정하였다.

[0359] 결과는 표 1에 나타나 있다.

[0360] 실시예 18

- [0361] 18.1 부피% (30 중량%) 활석 충전된 PMDA//ODA/PPD 100//70/30의 블록 공중합체
- [0362] 비교예 11과 유사한 방법으로, 비교예 14로부터의 예비중합체의 186.87 g 분액을 13.13 g의 플렉스탈크 610 (로트 M1085, 키시 컴퍼니, 미국 오하이오주 멘토 소재)과 블렌딩하였다. 피니싱, 여과, 캐스팅 및 경화는 비교예 10에 기재된 것과 유사하였다. 충전제 로딩률은 폴리이미드 필름 중의 대략 30 중량%였다. 74 마이크로미터 (2.9 밀) 필름을 제조하였다.
- [0363] CTE, E' 및 % 파단 신율을 비교예 10에서와 같이 측정하였다.
- [0364] 결과는 표 1에 나타나 있다.
- [0365] 실시예 19
- [0366] 25.6 부피% (40 중량%) 활석 충전된 PMDA//ODA/PPD 100//70/30의 블록 공중합체
- [0367] 비교예 15와 유사한 방법으로, PMDA//ODA/PPD 100//70/30 블록 예비중합체를 SF310 활석과 블렌딩하여 PI 필름 중의 약 40 중량% 로딩률을 달성하였다. 피니싱, 여과, 캐스팅 및 경화는 비교예 10에 기재된 것과 유사하였다. 46 마이크로미터 (1.8 밀) 필름을 제조하였다.
- [0368] CTE, E' 및 % 파단 신율을 비교예 10에서와 같이 측정하였다.
- [0369] 결과는 표 1에 나타나 있다.
- [0370] 실시예 20
- [0371] 34 부피% (50 중량%) 활석 충전된 PMDA//ODA/PPD 100//70/30의 블록 공중합체
- [0372] 비교예 14와 유사한 방법으로, 70/30 비의 ODA 대 PPD로 블록 예비중합체를 제조하였다. 이어서, 비교예 11과 유사한 방법으로, 이 예비중합체의 171.75 g 분액을 28.255 g의 SF310 활석과 블렌딩하여 PI 필름 중의 약 50 중량% 로딩률을 달성하였다. 피니싱, 여과, 캐스팅 및 경화는 비교예 10에 기재된 것과 유사하였다. 38 마이크로미터 (1.5 밀) 필름을 제조하였다.
- [0373] CTE, E' 및 % 파단 신율을 비교예 10에서와 같이 측정하였다.
- [0374] 결과는 표 1에 나타나 있다.
- [0375] 비교예 15
- [0376] 5.4 부피% (10 중량%) 활석 충전된 PMDA//ODA/PPD 100//70/30의 블록 공중합체
- [0377] 비교예 15는 약 5.5 부피% 미만의 활석이 저장 탄성률을 유의하게 증가시키지 않음을 보여준다.
- [0378] 비교예 14와 유사한 방법으로, 70/30 비의 ODA 대 PPD로 블록 예비중합체를 제조하였다. 이어서, 비교예 11과 유사한 방법으로, 이 예비중합체의 187.16 g 분액을 3.48 g의 SF310 활석과 블렌딩하여 PI 필름 중의 약 10 중량% 로딩률을 달성하였다. 피니싱, 여과, 캐스팅 및 경화는 비교예 10에 기재된 것과 유사하였다. 43 마이크로미터 (1.7 밀) 필름을 제조하였다.
- [0379] CTE, E' 및 % 파단 신율을 비교예 10에서와 같이 측정하였다.
- [0380] 결과는 표 1에 나타나 있다.
- [0381] 실시예 21 내지 실시예 24는 본 발명의 조성물 내에 추가의 공단량체를 포함시키고 여전히 바람직한 특성을 달성할 수 있다는 것을 보여준다.
- [0382] 실시예 21
- [0383] 18.1 부피% (30 중량%) 활석 충전된 PMDA/BPDA//ODA/PPD 95/5//70/30의 블록 공중합체
- [0384] 비교예 14와 유사한 방법으로, 393.4 g의 DMAC 중의 14.988 g의 PPD 및 28.720 g의 PMDA로부터 예비중합체를 제조하고, 이어서 386.8 g의 DMAC로 희석시키고, 이어서 64.758 g의 ODA, 그 다음에 6.796 g의 BPDA (이는 용해/반응시켰음), 그 다음에 64.998 g의 PMDA, 이어서 41.0 g의 DMAC를 첨가하였다. 비교예 11과 유사하게, 이 예비중합체의 186.8 g 분액을 13.17 g의 SF310 활석 (로트 M685, 키시 컴퍼니, 미국 오하이오주 멘토 소재)과 블렌딩하고, 비교예 10에서와 같이 피니싱하고, 여과시키고, 이어서 비교예 10과 유사하게 필름을 캐스팅하고 경화시켰다. 51 마이크로미터 (2.0 밀) 필름을 제조하였다.

- [0385] CTE, E' 및 % 파단 신율을 비교예 10에서와 같이 측정하였다.
- [0386] 결과는 표 1에 나타나 있다.
- [0387] 실시예 22
- [0388] 12.6 부피% (30 중량%) 침상 TiO₂ 충전된 PMDA/BPDA//ODA/PPD 95/5//70/30의 블록 공중합체
- [0389] 실시예 21과 유사한 방법으로, 실시예 21로부터의 예비중합체의 172.7 g 분액을 실시예 16에 기재된 TiO₂ 슬러리의 27.3 g 분액과 블렌딩하였다. 피니싱, 여과, 캐스팅 및 경화는 비교예 10에 기재된 것과 유사하였다. 충전제 로딩률은 폴리이미드 필름 중의 대략 30 중량%였다. 56 마이크로미터 (2.2 밀) 필름을 제조하였다.
- [0390] CTE, E' 및 % 파단 신율을 비교예 10에서와 같이 측정하였다.
- [0391] 결과는 표 1에 나타나 있다.
- [0392] 실시예 23
- [0393] 18.1 부피% (30 중량%) 활석 충전된 PMDA/BPDA//ODA/PPD 75/25//70/30의 블록 공중합체
- [0394] 비교예 14와 유사한 방법으로, 378.1 g의 DMAC 중의 14.407 g의 PPD 및 27.607 g의 PMDA로부터 예비중합체를 제조하고, 이어서 401 g의 DMAC로 희석시키고, 이어서 62.249 g의 ODA, 그 다음에 32.666 g의 BPDA (이는 용해/반응시켰음), 그 다음에 43.106 g의 PMDA, 이어서 41.0 g의 DMAC를 첨가하였다. 비교예 11과 유사하게, 이 예비중합체의 186.8 g 분액을 13.17 g의 SF310 활석 (로트 M685, 키시 컴퍼니, 미국 오하이오주 멘토 소재)과 블렌딩하고, 비교예 10과 유사하게 피니싱하고, 캐스팅하고 경화시켰다. 43 마이크로미터 (1.7 밀) 필름을 제조하였다.
- [0395] CTE, E' 및 % 파단 신율을 비교예 10에서와 같이 측정하였다.
- [0396] 결과는 표 1에 나타나 있다.
- [0397] 실시예 24
- [0398] 12.6 부피% (30 중량%) 침상 TiO₂ 충전된 PMDA/BPDA//ODA/PPD 75/25//70/30의 블록 공중합체
- [0399] 실시예 23과 유사한 방법으로, 실시예 23으로부터의 예비중합체의 172.7 g 분액을 실시예 16에 기재된 TiO₂ 슬러리의 27.3 g 분액과 블렌딩하였다. 피니싱, 여과, 캐스팅 및 경화는 비교예 10에 기재된 것과 유사하였다. 58 마이크로미터 (2.3 밀) 필름을 제조하였다.
- [0400] CTE, E' 및 % 파단 신율을 비교예 10에서와 같이 측정하였다.
- [0401] 결과는 표 1에 나타나 있다.
- [0402] 하기의 실시예는 폴리이미드 필름의 특성에 대한 미립자(3:1 미만의 중형비) 대 고 중형비(3:1 초과 중형비) 소관형 충전제의 특성에 대한 영향을 보여준다. 소관형 충전제가 등가 중량 로딩률에서 유리하게는 더 높은 탄성률 및 더 낮은 CTE를 생성한다. (이들 두 충전제의 평균 입자 크기가 입자 크기 분석 (호리바(Horiba) LA-930 입자 크기 분석기)을 통해 유의하게 상이하게 (소관형이 유의하게 더 크게) 나타날지라도, 특성에 대한 영향은 평균 입자 크기의 임의의 차이보다 오히려 충전제 형상에 주로 기인하는 것으로 여겨진다는 것을 알아야 한다.)
- [0403] 비교예 16
- [0404] PMDA//ODA 중의 (40 중량%) 중형비 3:1 미만의 Al₂O₃ (미립자)
- [0405] PMDA 및 ODA의 폴리아믹산 예비중합체 (DMAC 중에서 약 20.6%로 제조됨, 대략 50 푸아즈 점도)의 분액을 실버슨 (모델 L4RT-A) 고전단 믹서 내에서 미립자 알루미늄 충전제 (마르톡시드(Martoxid) MZS-1, 알버마를 코포레이션 (Albermarle Corporation))와 블렌딩하였다. 알루미늄의 양은 궁극적으로 폴리이미드 중의 알루미늄의 로딩률이 40 중량%인 최종 폴리이미드 필름을 생성하도록 선택하였다. 이어서, 폴리아믹산을 고 토크 기계적 믹서/교반 블레이드를 통한 완전한 혼합과 함께 DMAC 중의 6 중량% PMDA 용액의 단계적 첨가에 의해 추가로 반응("피니싱")시켜 약 537 푸아즈의 점도 (#LV5 스핀들을 갖는 브룩필드 DV-II+ 점도계)가 되게 하였다. 이어서, 이 중합체를 유리 플레이트 상으로 캐스팅하고, 무점착(tack free) 필름이 얻어질 때까지 약 80℃까지 가열하였다.

필름을 유리로부터 조심스럽게 벗겨내고 핀 프레임 상에 놓고, 순환식 공기 오븐 안에 넣고, 온도를 320℃까지 서서히 승온하고 그 온도에서 30분 동안 유지하였다. 다음으로, 필름을 320℃ 오븐에서 꺼내고, 5분 동안 400℃ 공기 오븐 안에 넣어 두었다. 이후에, 핀 프레임 상의 폴리이미드 필름을 오븐에서 꺼내고 실온으로 냉각시켰다. 이어서, 필름을 핀 프레임으로부터 분리시켰다.

[0406] E'를 비교예 10에서와 같이 측정하였다. 샘플을 380℃까지 가열하고 나서 냉각시키고 그리고 380℃까지 재가열한 것을 제외하고는, 비교예 10과 동일한 기기에서 그리고 동일한 속도로 CTE를 측정하고, 상기 재가열 중에 50℃와 350℃ 사이에서 CTE를 평가하였다.

[0407] 결과는 표 1에 나타나 있다.

[0408] 실시예 25

[0409] PMDA//ODA 중의 (40 중량%) 중형비 3:1 초과와 Al₂O₃ (판상)

[0410] 비교예 16과 유사한 방법으로, PMDA//ODA 예비중합체의 분액을 비교예 16으로부터의 특정 알루미늄과 동일한 로딩 수준으로 소관형 알루미늄 (오스트레일리아 소재의 어드밴스드 나노테크놀로지 리미티드(Advanced Nanotechnology Limited)로부터의 "플라틸"(Platyl))와 블렌딩하고 502 푸아즈의 브룩필드 점도로 피니싱하였다. 이 충전된 중합체 용액을 비교예 16에서와 같이 캐스팅하고 열경화시켰다.

[0411] E'를 비교예 10에서와 같이 측정하였다. 비교예 16과 동일한 기기에서 그리고 동일한 속도로 CTE를 측정하였다.

[0412] 결과는 표 1에 나타나 있다.

[0413] 전반적인 설명 또는 실시예에서 전술된 모든 작용이 요구되지는 않으며, 특정 작용의 일부가 요구되지 않을 수 있고, 설명된 것에 더하여 추가의 작용이 수행될 수 있음을 알아야 한다. 또한, 각각의 작용들이 나열된 순서는 반드시 그들이 수행되는 순서는 아니다. 본 명세서를 읽은 후, 당업자들은 그들의 특정 필요 또는 요구를 위해 어떠한 작용을 사용할 수 있는지 결정할 수 있을 것이다.

[0414] 상기 명세서에서, 본 발명은 특정 실시 형태를 참고로 하여 기재되었다. 그러나, 당업자는 이하의 특허청구범위에서 설명되는 바와 같은 본 발명의 범주로부터 벗어남이 없이 다양한 변형 및 변경이 이루어질 수 있음을 이해한다. 따라서, 명세서 및 임의의 도면은 제한적이라기보다 예증적인 의미로 간주되어야 하며, 그러한 모든 변형은 본 발명의 범주 내에 포함시키고자 한다.

[0415] 이득, 다른 이점, 및 문제에 대한 해결책이 특정 실시 형태에 관해 전술되었다. 그러나, 이득, 이점, 문제에 대한 해결책, 그리고 임의의 이득, 이점 또는 해결책을 발생시키거나 더 명확해지게 할 수 있는 임의의 요소(들)는 임의의 또는 모든 특허청구범위의 매우 중요하거나, 요구되거나, 필수적인 특징 또는 요소로서 해석되어서는 안 된다.

[0416] 양, 농도, 또는 다른 값 또는 파라미터가 범위, 바람직한 범위 또는 상한값 및 하한값의 열거로서 주어지는 경우, 범위가 별도로 개시되는 지에 상관없이 임의의 한 쌍의 임의의 상한 범위 한계치 또는 바람직한 값 및 임의의 하한 범위 한계치 또는 바람직한 값으로 형성된 모든 범위를 구체적으로 개시하는 것으로 이해되어야 한다. 수치 값의 범위가 본 명세서에서 언급될 경우, 달리 기술되지 않는다면, 그 범위는 그 종점 및 그 범위 내의 모든 정수와 분수를 포함하고자 하는 것이다. 본 발명의 범주는 범위를 정의할 때 언급되는 특정 값으로 한정되지 않고자 한다.

표 1

	중합체 (ODA/PPD 비)	중합체	중량 %	불가 무리%, 중합체에 대해서는 1.42 g/cc, 원상 TiO2에 대해서는 4.2 g/cc, 환석에 대해서는 2.75 g/cc, SiC에 대해서는 3.22 g/cc의 밀도를 사용함	(달리 기재되지 않는다면) 50°C에서의 E', GPa	300°C에서의 E', GPa	480°C에서의 E', GPa	CTE MD, ppm/°C	CTE TD, ppm/°C	% 과단 인장 신율 MD/TD
1	PMDA/ODA	원상 TiO2	34.3	15.00	5.7 (25°C)	3.2	0.854 (500°C)	24.0	26.4	35.6 MD
2	PMDA/ODA	원상 TiO2	24.7	10.00	6.2 (25°C)	3.5	0.875 (500°C)	24.6	32.4	
3	PMDA/ODA	원상 TiO2	42.5	20.00	6.14 (25°C)	3.6	1.02 (500°C)	27.1	17.4	
4	PMDA/ODA	SiC 함유	20.1	10.00	5.3 (25°C)	2.7	0.27 (500°C)	22.0	31.2	35.8 MD
비교예 1	PMDA/ODA	없음	0	0.00	3.5 (25°C)	1.8	0.4 (500°C)	38.4	39.6	
비교예 2	PMDA/ODA	원상 TiO2	7	2.50	3.9 (25°C)	2.1	0.51 (500°C)	38.0	38.6	
비교예 3	PMDA/ODA	원상 TiO2	13.5	5.00	4.4 (25°C)	2.3	0.55 (500°C)	31.0	36.8	
비교예 4	PMDA/ODA	원상 TiO2	17.1	6.50	4.4 (25°C)	2.4	0.61 (500°C)	30.0	33.8	
비교예 5	PMDA/ODA	원상 TiO2	21.6	8.50	4.3 (25°C)	2.2	0.51 (500°C)	32.9	34.1	

[0417]

비교예 6	PMDA/ODA	구경 TiO2	34.3	15.00	4.42 (25°C)	2.2	0.48 (500°C)	37.7	43.5	
비교예 7	BPDA/PPD	없음	0	0.00				10.8		
비교예 8	BPDA/PPD	원상 TiO2	33.7	14.64				23.0		
비교예 9	모두 양성 모노인 BPDA/PPD	원상 TiO2	33.7	14.64						6
비교예 10	PMDA/ODA	없음	0	0.00	2.9		0.29	43.0	42.0	
비교예 11	PMDA/ODA	환식	10	5.42	3.0		0.21	29.0	23.0	126/136
5	PMDA/ODA	환식	24	14.02	5.7 (25°C)			25.4		
6	PMDA/ODA	환식	30	18.08	5.8		0.78	24.0	23.0	178/181
7	PMDA/ODA	환식	30	18.08	5.4		0.86	21.0	19.0	171/148
8	PMDA/ODA	환식	50	34.00	8.9		1.20	11.0	13.0	56/73
9	PMDA/ODA	환식	60	43.60	11.1		1.96	8.0	9.0	42/56
10	PMDA/ODA/PPD 렌딩 (70/30)	환식	30	18.08	7.1		1.17	13.0	17.0	63/41
11	PMDA/ODA/PPD 렌딩 (70/30)	원상 TiO2	30	12.64	6.3		0.87	18.0	25.0	27/45
비교예 12	PMDA/ODA/PPD 렌딩 (70/30)	없음	0	0.00	4.5		0.45	23.0	25.0	122/123
12	PMDA/ODA	환식 10 중량%, TiO2 20 중량%			7.3		0.94	21.0	29.0	69/72

[0418]

13	PMDA/ODA	환식 20 중량%, TiO2 10 중량%			5.9		0.94	19.0	21.0	76/78
14	PMDA//ODA/PPD 80/20	원상 TiO2	28.2 3	11.74	6.8 (25°C)	4.0	1.5 (500°C)	23.0	21.0	
15	PMDA//ODA/PPD 80/20	원상 TiO2	38.5	17.50	7.1 (25°C)	4.1	1.3 (500°C)	20.0	17.5	
비교예 13	PMDA//ODA/PPD 80/20	없음	0	0.00	3.5	2.0	1.2 (500°C)	23.0	24.0	
16	PMDA//ODA/PPD 70/30	원상 TiO2	30	12.64	7.5		1.22	15.0	14.0	41/53
비교예 14	PMDA//ODA/PPD 70/30	없음	0	0.00	5.2		0.70	7.0	9.0	107/124
17	PMDA//ODA/PPD 70/30	환식	30	18.08	6.9		1.24	9.0	9.0	84/69
18	PMDA//ODA/PPD 70/30	환식	30	18.08	7.4		1.34	8.0	13.0	62/54
19	PMDA//ODA/PPD 70/30	환식	40	25.62	9.5		1.80	10.0	9.0	58/52
20	PMDA//ODA/PPD 70/30	환식	50	34.00	11.1		2.60	8.0	7.0	31/41
비교예 15	PMDA//ODA/PPD 70/30	환식	10	5.42	5.4		0.72	9.0	4.0	60/66
21	PMDA/BPDA//OD A/PPD 95/5//70/30	환식	30	18.08	9.7 (25°C)		1.42 (498°C)	6.0	10.0	60/80
22	PMDA/BPDA//OD A/PPD 95/5//70/30	원상 TiO2	30	12.64	8.3 (25°C)		1.26 (498°C)	11.0	17.0	40/56
23	PMDA/BPDA//OD A/PPD 75/25//70/30	환식	30	18.08	10.9 (25°C)		0.88 (498°C)	8.0	11.0	51/38
24	PMDA/BPDA//OD A/PPD 75/25//70/30	원상 TiO2	30	12.64	9 (25°C)		0.61 (498°C)	11.0	20.0	32/68
비교예 16	PMDA/ODA	입자 Al2O3	40		4.1		0.28	52.0		
25	PMDA/ODA	원상 Al2O3	40		6.6		1.10	20.0		

[0419]

도면

도면1

