(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl.[6]
C08L 61/00

(45) 공고일자 2004년04월29일
(11) 등록번호 10-0395039
(24) 등록일자 2003년08월05일

(21) 출원번호 10-1996-0001063
(22) 출원일자 1996년01월19일

(65) 공개번호 10-1996-0029406
(43) 공개일자 1996년08월17일

(30) 우선권주장 95-007107 1995년01월20일 일본(JP)

(73) 특허권자 스미또모 가가꾸 고교 가부시끼가이샤
일본 오사까후 오사까시 쥬오꾸 기따하마 4쪼메 5방 33고

(72) 발명자 노무라 히데오
일본국 이바라키켄 쓰쿠바시 우메조노 2-13-1-2-203

고바야시 다다야스
일본국 오사카후 도요나카시 소네히가시마치 2-10-2-235

마에다 미쓰오
일본국 이바라키켄 쓰쿠바시 니노미야 1-12-19-202

아사이 구니아키
일본국 오사카후 돈다바야시시 다니가와초 8-8

(74) 대리인 이병호

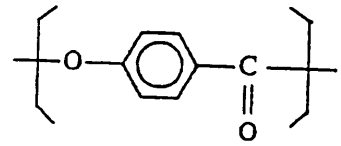
심사관 : 손창호

(54) 폴리에테르케톤수지조성물 및 반도체웨이퍼의 가공 및 처리용캐리어

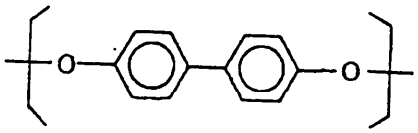
요약

본 발명은 폴리에테르케톤 95 내지 50중량%와 액정 폴리에스테르 5 내지 50중량%를 포함하는 조성물 100중량부당 평균 섬유 직경이 5 내지 20㎛이고 평균 섬유 길이가 30 내지 500㎛인 탄소 섬유를 5 내지 100중량부 포함하는 폴리에테르케톤 수지 조성물 및 당해 폴리에테르케톤 수지 조성물로부터 성형된, 반도체 웨이퍼 가공 및 처리용 캐리어에 관한 것이다. 본 발명의 조성물은 성형 특성이 탁월하고 캐리어는 강성, 치수 안정성 및 대전 방지 특성이 탁월하다. 액정 폴리에스테르는, 예를 들면, 하기 구조식(I), (II), (III) 및 (IV)의 반복 구조 단위를 (II)/(I)의 몰 비가 0.2 내지 1.0이고 [(III)+(IV)/(II)의 몰 비가 0.9 내지 1.1이고 (IV)/(III)의 몰 비가 0 내지 1.0으로 되도록 포함하는 액정 폴리에스테르를 포함한다.

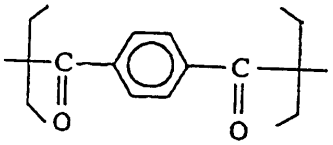
대표도



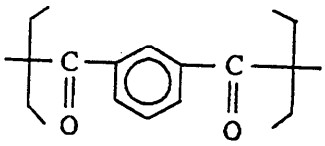
(I)



(II)



(III)



(IV)

명세서

도면의 간단한 설명

제1도는 용접 강도를 측정하기 위한 시험편의 평면도이다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 반도체 웨이퍼의 가공 및 처리를 위한 캐리어(carrier), 및 이러한 캐리어를 제공하고 성형 특성, 치수 안정성, 기계적 특성 및 대전방지성이 탁월한 폴리에테르케톤 수지 조성물에 관한 것이다.
실리콘 웨이퍼로 표현되는 반도체 웨이퍼는 IC(집적 회로) 칩인 목적하는 제품을 제조하기 위해 각종 가공 단계 및 처리 단계에 적용시킬 필요가 있다. 예를 들어, 실리콘 반도체 IC는 실리카를 원료 물질로 하여 제조한 미러 웨이퍼(mirror wafer)로 부터 출발하여, 산화 단계, 감광성 내식막의 도포 단계, 마스킹 단계, 광 노출 단계, 에칭 단계, 감압하에 CVD(화학적 증기 침착법)에 의한 결정 성장 단계 및 세척 단계 등을 반복하여 제조한다. 이러한 웨이퍼 처리 단계에 사용되는 캐리어 물질에는 테트라플루오로에틸렌 및 퍼플루오로알킬비닐에테르(이하, PFA로 약칭)의 공중합체, 알루미늄 금속, 폴리프로필렌 등이 포함된다. 일반적으로, PFA 캐 리어는 주로 불순물 확산 처리 후 웨이퍼의 세척 및 보관에 주로 사용되고, 알루미늄 금속 캐리어는 내식막 베이킹(baking)에 주로 사용되며, 폴리프로필렌 캐리어는 운반에 주로 사용된다. 단계들 사이에서 웨이퍼의 수송은 통상적으로 로보트에 의해 수행된다. 또한, PFA 캐리어가 보관을 위해 또는 200℃ 이하로의 내식막 베이킹을 위해 사용되는 경우, 고온에서의 연화에 의해 변형 경향이 커진다는 문제가 발생할 수 있는데, 즉 성형시에 수축이 크기 때문에 치수 정밀도가 열악해지는 문제점 등이 발생할 수 있다.
이러한 문제점을 극복하기 위해, 예를 들어 일본공개특허 공보 제60-147121호는 웨이퍼 처리용 용기를 제조하는데 PFA 수지 대신에 폴리에테르케톤 수지(이하, PEEK로 약칭)의 사용을 기술하고 있다. 그러나, 캐리어 물질용으로 PEEK가 단독으로 사용되는 경우, 고온에서 강도가 불충분하고 내식막 베이킹 도중 변형될 위험이 있고, PEEK의 유리전이온도인 143℃ 이상에서는 치수 정밀도가 불량하며, 또한 때때로 PEEK 수지가 고 용융점도를 갖는 사실로 인하여 성형을 위한 수지의 충전이 불충분하여 캐리어 성형시 유동성이 불량하게 된다는 단점 때문에, 실제 사용에 있어서 불편한 점이 나타날 수 있다. 더욱이 이러한 PEEK 캐리어의 단점은 웨이퍼 크기를 확대(scaling up)하기 전보다 사용상의 불편함을 증가시키게 된다.
본 발명의 목적은 상기의 문제점을 해결하고, 강도, 치수 안정성 및 대전방지성이 탁월한 반도체 웨이퍼의 가공 및 처리를 위한 캐리어를 제공하고, 이러한 캐리어를 제공하며 성형 특성이 탁월한 폴리에테르케톤 수지를 제공하는 것이다.
전술한 문제점을 해결하기 위해 집중적으로 연구한 결과, 본 발명자들은 폴 리에테르케톤 수지에 특정량의 액정 폴리에스테르 및 탄소 섬유를 혼합함으로써 당해 목적을 달성할 수 있는 조성물이 수득될 수 있으며, 이러한 조성물로부터

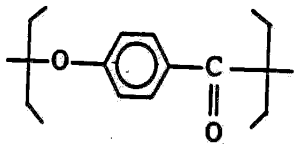
성형시킨 캐리어는 이의 가공 및 처리 단계 동안에 탁월한 특성을 가진다는 사실을 밝혀냈으며, 이러한 사실에 기초하여 본 발명을 완성하였다.

따라서, 본 발명은 다음과 같은 양태를 갖는다 :

(1) 폴리에테르케톤 95 내지 50중량% 및 액정 폴리에스테르 5 내지 50중량%를 포함하는 조성물 100중량부당, 평균 섬유 직경이 5 내지 20㎛이고 평균 섬유 길이가 30 내지 500㎛인 탄소 섬유 5 내지 100중량부를 포함하는 폴리에테르케톤 수지.

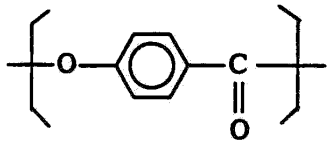
(2) 성형형의 표면 저항이 10^{8} 내지 10^{12} Ω인 상기 (1)에 따르는 폴리에테르케톤 수지 조성물.

(3) 액정 폴리에스테르가 하기 구조식(A_1)의 반복 구조 단위를 30mol% 이상 포함하는 상기 (1) 또는 (2)에 따르는 폴리에테르케톤 수지 조성물.

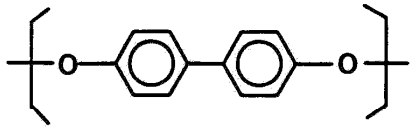


(A1)

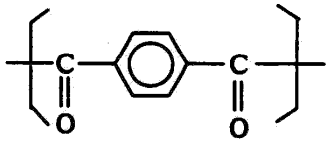
(4) 액정 폴리에스테르가 하기 구조식 (I) 내지 (IV)의 반복 구조 단위를, (II)/(I)의 몰 비가 0.2 내지 1.0이고, [(III)+(IV)]/(II)의 몰 비가 0.9 내지 1.1이고 (IV)/(III)의 몰 비가 0 내지 1.0이 되도록 포함하는 상기 (1) 또는 (2)에 따 르는 폴리에테르케톤 수지 조성물.



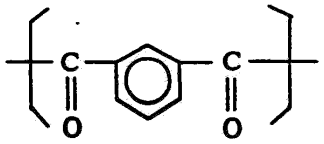
(I)



(II)

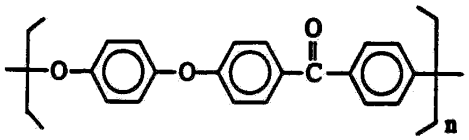


(III)



(IV)

(5) 폴리에테르케톤이 하기 일반식인 상기 (1), (2), (3) 또는 (4)에 따르는 폴리에테르케톤 수지 조성물.



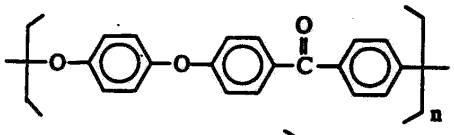
(6) 하기 방법에 의해 수득되는 폴리에테르케톤의 용융 점도가 500 내지 3800poise(poise)인 상기 (5)에 따르는 폴리에테르케톤 수지 조성물.

용융 점도의 측정법은 다음과 같다 :

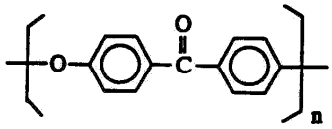
400℃로 가열한 수지 샘플을 내부 직경이 1mm이고 길이가 10mm인 노즐을 통해 $100sec^{-1}$ 의 전단 속도로 압출시키는 경우 관찰된 겉보기의 용융 점도.

(7) 상기 (1), (2), (3), (4), (5) 또는 (6)에 따르는 폴리에테르케톤 수지 조성물로부터 성형시킨 반도체 웨이퍼의 가공 및 처리를 위한 캐리어.

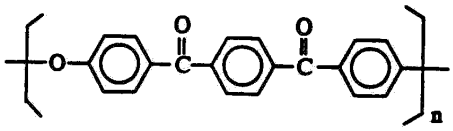
본 발명에 사용되는 폴리에테르케톤 수지는 페닐케톤 구조 및 페닐에테르 구조 모두를 갖는 수지를 의미한다. 폴리에테르케톤 구조식의 예는 하기 일반식을 포함하지만 이로써 제한되지는 않는다.



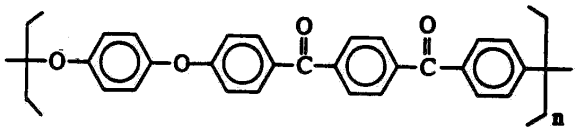
(V)



(VI)



(VII)



(VIII)

내열성, 기계적 특성 및 가공성의 균형의 관점에서, 특히 바람직한 폴리에테르케톤은 상표명 빅트렉스 PEEK(Victrex PEEK, 제조원 : VICTREX)로 시판중인 제품을 포함하는 일반식(V)의 반복 구조 단위를 갖는 것이다.

빅트리스 PEEK 제품 등급으로서 150P, 151P, 380P, 381P, 450P, 450G 등이 포함되며, 하기 방법으로 측정한 이들의 용융 점도는 각각 1500poise, 1500poise, 3800poise, 3800poise, 4500poise 및 4500poise이다.

용융 점도의 측정법 :

400℃로 가열한 수지 샘플을 내부 직경이 1mm이고 길이가 10mm인 노즐로부터 1000sec $^{-1}$ 의 전단 속도로 압출시키는 경우에 측정한 겉보기 용융 점도.

상기 방법으로 측정한 용융 점도가 3800poise를 초과하는 경우 본 발명의 목적인 탁월한 성형 특성을 제공하는 효과가 다소 저하된다.

이와는 반대로 용융 점도가 500poise 미만인 경우에는 폴리에테르케톤 자체의 기계적 특성이 다소 낮아진다.

본 발명에 사용되는 액정 폴리에스테르는,

(1) 방향족 디카복실산, 방향족 디올 및 방향족 하이드록시 카복실산의 혼합에 의해 형성된 폴리에스테르;

(2) 상이한 종류의 방향족 하이드록시카복실산의 혼합에 의해 형성된 폴리에스테르;

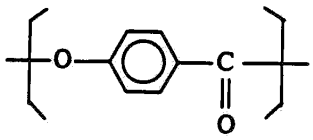
(3) 방향족 디카복실산 및 방향족 디올의 혼합에 의해 형성된 폴리에스테르; 및

(4) 400℃ 이하의 온도에서 이방성 용융물을 형성하는, 폴리에틸렌 테레프탈레이트와 같은 폴리에스테르를 방향족 하이드록시카복실산과 반응시킴으로써 제조한 폴리에스테르 등을 포함하는 소위 열호변성 액정 폴리에스테르라 불리우는 폴리에스테르를 의미한다.

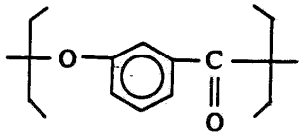
또한, 방향족 디카복실산, 방향족 디올 또는 방향족 하이드록시카복실산 대신에 이들의 에스테르 형성 유도체를 사용할 수 있다.

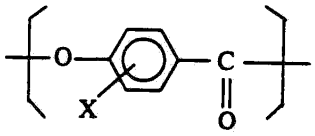
상기 액정 폴리에스테르 중의 액정 반복 구조 단위로서 하기 단위들이 제한없이 포함된다.

방향족 카복실산으로부터 유도된 반복 구조 단위 :

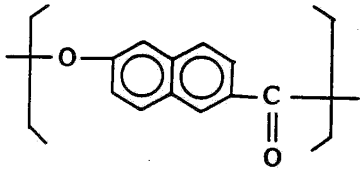


(A_1)

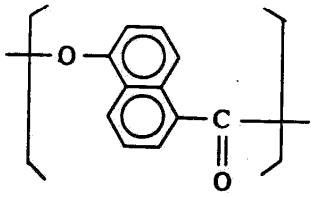




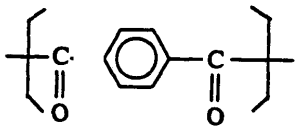
(X: 할로겐, 알킬)



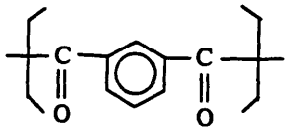
(A_2)



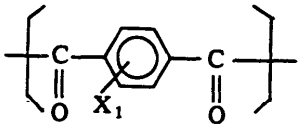
방향족 디카복실산으로부터 유도된 반복 구조 단위 :



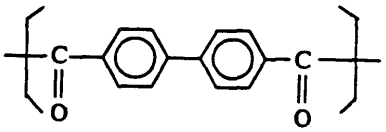
(B1)

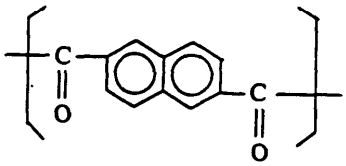


(B2)

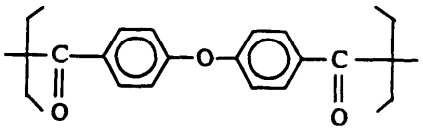


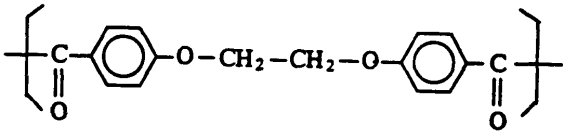
(X1: 할로겐, 알킬, 아릴)

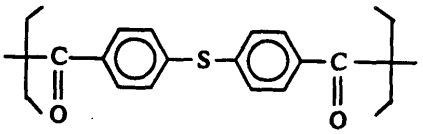




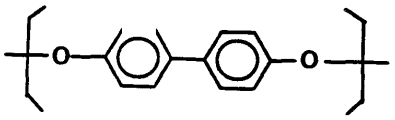
(B3)



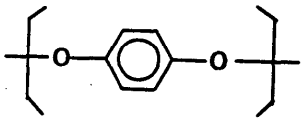




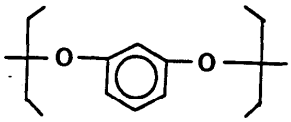
방향족 디올로부터 유도된 반복 구조 단위 :



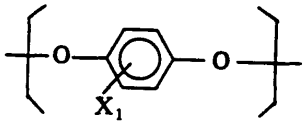
(C1)



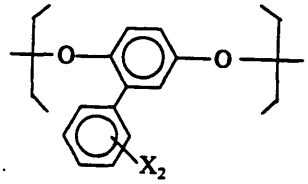
(C2)



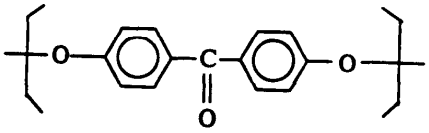
(C3)

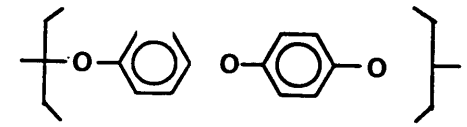


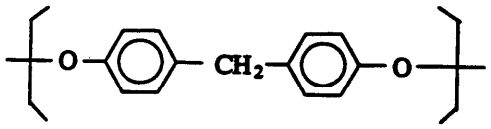
(X1: 할로겐, 알킬, 아릴)

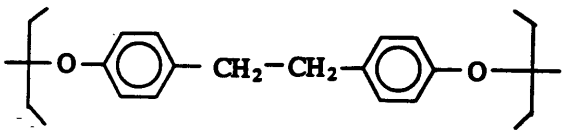


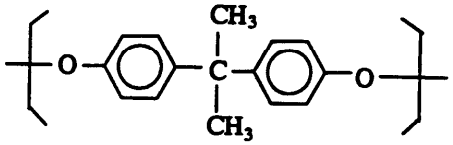
(X2: H, 할로겐, 알킬)

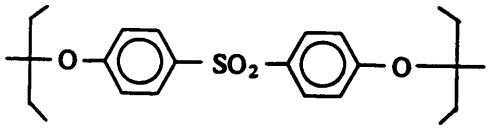


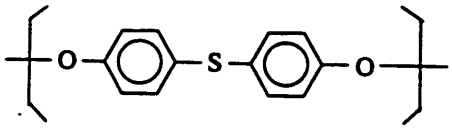


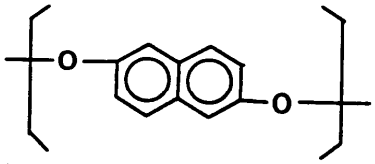


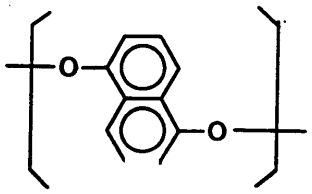




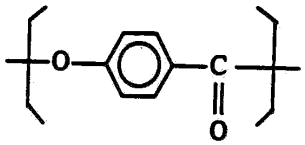








내열성, 기계적 특성 및 가공성의 균형의 관점에서 바람직한 액정 폴리에스 테르는 하기 구조식(A_1)의 구조 단위 30mol% 이상을 함유하는 폴리에스테르이다.



(A_1)

특히, 하기 제형(a) 내지 (f)로 표현되는 반복 구조 단위의 조합인 폴리에스테르가 바람직하다:
(a) : (A_1), (B_1) 또는 (B_1) 및 (B_2)의 혼합물, 및 (C_1)
(b) : (A_1) 및 (A_2);
(c) : 반복 구조 단위의 조합(a)에서 A_1 부분을 A_2 로 대체시킨 것;
(d) : 반복 구조 단위의 조합(a)에서 B_1 부분을 B_3 으로 대체시킨 것;
(e) : 반복 구조 단위의 조합(a)에서, C_1 부분을 C_3 으로 대체시킨 것;
및
(f) : 구조 단위 B_1 및 C_1 을 (b)에서의 구조 단위에 부가한 것.
기본 구조의 액정 폴리에스테르(a) 및 (b)는, 각각 예를 들어 일본 특허 공보 제47-47870호 및 제63-3888호에 기술되어 있다. 특히 바람직한 액정 폴리에스테르는 전술한 반복 구조 단위(I), (II), (III) 및 (IV)를, (II)/(I)의 몰 비가 0.2 내지 1.0이고, [(III)+(IV)]/(II)의 몰 비가 0.9 내지 1.1이고, (IV)/(III)의 몰 비가 0 내지 1.0이 되도록 포함하는 폴리에스테르를 포함한다.
본 발명에 사용된 탄소 섬유는 화학 조성의 90% 이상이 탄소이고 폴리아크릴로니트릴, 피치, 재생 셀룰로즈 등이 출발 물질로서 사용되는 섬유상 물질이다. 1000 내지 2000℃에서 출발 물질로부터 방사시킨 섬유상 전구체를 처리하거나 2000 내지 3000℃에서 섬유상 전구체를 흑연화시킴으로써 제조한 물질은 고강성 및 고탄성이므로 일반적으로

사용된다. 출발 물질로서 폴리아크릴로니트릴을 사용하는 것이 보다 강하고 탄성있는 물질의 수득에 바람직하다. 평균 섬유 길이가 500㎛ 이하인 탄소 섬유를 수득하기 위한 수단은 금속, 세라믹 등으로 해머링-밀링(hammering-milling)함으로써 일반적으로 제조한다. 본 발명에 사용되는 탄소 섬유의 평균 섬유 직경은 5 내지 20㎛이고 평균 섬유 길이는 30 내지 500㎛이다. 바람직한 탄소 섬유는 평균 섬유 직경이 5 내지 15㎛이고 평균 섬유 길이가 30 내지 200㎛이다. 평균 섬유 직경이 5㎛ 미만인 섬유는 본 발명에서 요구되는 강도, 치수 안정성 및 대전방지성을 개선시키는 효과가 평균 직경이 5 내지 20㎛인 것과 현저한 차이가 없더라도 조성물을 제조하기 위해 압출기로 용융 혼련하는 도중 압출된 생성물의 흡수 특성이 불량하다. 평균 섬유 직경이 20㎛ 이상인 섬유는 성형 제품의 외양 및 성형 제품에서 섬유의 균일 분산성이 만족스럽지 않기 때문에 바람직하지 않다. 한편 평균 섬유 길이가 30㎛ 미만 섬유는 조성물의 강도가 불충분하므로 바람직하지 않다. 평균 섬유 길이가 500㎛ 이상인 섬유는 성형 제품의 표면 위로 올라와 표면 상태가 거칠어지고, 이로부터 수득된 성형 제품이 반도체 웨이퍼의 가공 및 처리를 위한 캐리어로서 사용되는 경우 오염을 유발할 수 있다는 점에서 바람직하지 않다.

폴리아크릴로니트릴로부터 제조된 시판용 탄소 섬유는 상표명 파이로필(PYROFIL) M-FE, M-ME(제조원 : MITSUBISHI RAYON CO., LTD.), 베스파이트(BESFIGHT) HTA-CMF-0070N/S, HTA-CMF-0160N/S(제조원 : TOHO Rayon Co., Ltd.) 등의 제품을 포함한다. 피치로부터 제조한 시판용 탄소 섬유는 상표명 M2007S(제조원 : KUREHA CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.)의 제품을 포함한다.

본 발명의 폴리에테르케톤 수지 조성물 중의 폴리에테르케톤 및 액정 폴리에스테르의 혼합비는 바람직하게는 폴리에테르케톤 95 내지 50중량% 당 액정 폴리에스테르 5 내지 50중량%이다. 특히 바람직한 혼합비는 폴리에스테르케톤 90 내지 70중량%당 액정 폴리에스테르 10 내지 30중량%이다. 액정 폴리에스테르의 혼합량이 5중량% 미만인 것은, 성형 가공 도중 유동성 및 고온에서의 치수 안정성의 개선 효과가 만족스럽지 못하므로 바람직하지 않다. 또한, 액정 폴리에스테르의 혼합량이 50중량% 이상인 것은, 성형 제품의 용접 강도가 감소하므로 바람직하지 않다.

본 발명의 폴리에테르케톤 수지 조성물에 있어서, 평균 섬유 직경이 5 내지 20㎛이고 평균 섬유 길이가 30 내지 500㎛인 탄소 섬유의 혼합량이, 폴리에테르케톤 95 내지 50중량% 및 액정 폴리에스테르 5 내지 50중량%를 포함하는 조성물 100중량부당 5 내지 100중량부인 것이 바람직하다. 특히 바람직한 혼합량은 10 내지 50중량%이다. 5중량부 미만의 탄소 섬유 혼합량은 성형제품의 대전방지성 및 강도의 개선 효과가 불충분하기 때문에 바람직하지 못하다. 또한, 100중량부를 초과하는 탄소 섬유의 혼합량은 성형품의 전기 전도도가 너무 높아져서 반도체 웨이퍼의 가공-처리용 캐리어로서 사용될 경우 전류 도입시 장애를 초래할 위험이 있으며, 성형 제품의 표면을 조면화시키므로 바람직하지 않다.

폴리에테르케톤 수지 조성물로부터 생성된 성형 제품은 10^{8} Ω내지 10^{12} Ω의 표면 저항을 갖는 것이 바람직하다. 표면 저항률이 10^{12} Ω를 초과하는 성형 제품은 성형 제품의 대전방지성이 불충분하고 먼지와 같은 이물질이 부착되기 쉬우며 반도체 웨이퍼를 오염시킬 수 있기 때문에 바람직하지 않다. 또한, 표면 저항이 10^{8} Ω 미만인 성형 제품은 성형 제품의 전기 전도도가 너무 높아져, 반도체 웨이퍼의 가공-처리용 캐리어로서 사용될 경우 전류 도입시 장애를 초래할 위험이 있으며, 성형 제품의 표면을 조면화시키므로 바람직하지 않다.

본 발명에 따른 적용에 있어서, 사용시 성형 제품으로부터 다량의 흡장 가스를 방출시킨다는 문제가 발생한다. 한편, 본 발명의 조성물에 있어서, 디페닐설폰으로 대표되는, 폴리에테르케톤용 중합 용매가 흡장 가스로서 소량 방출될 수 있는데, 이러한 방출 가스는 성형 제품의 어닐링 처리에 의해 실질적으로 문제가 되지 않는 수준으로 감소시킬 수 있다. 일반적으로 사용되는 어닐링 조건은 180 내지 230℃에서 1 내지 10시간의 처리를 포함한다.

경우에 따라, 본 발명에 따른 조성물은 유리 섬유, 실리카-알루미나 섬유, 규회석, 티탄산칼륨 휘스커 등을 포함하는 섬유상 또는 침상 보강재; 탄산칼슘, 백운암, 활석, 운모, 점토, 유리 비드 등을 포함하는 무기 충전제; 불소 수지 등을 포함하는 이형제; 염료, 안료 등을 포함하는 착색제; 산화방지제; 열안정제; 자외선 흡수제; 대전방지제; 표면활성제 등과 같은 유용한 첨가제 하나 이상을 추가로 함유할 수 있다.

또한, 소량의 하나 이상의 열가소성 수지(예: 폴리아미드, 폴리에스테르, 폴리페닐렌설파이드, 폴리카보네이트, 폴리페닐렌에테르 및 이의 개질 생성물, 폴리설폰, 폴리에테르설폰, 폴리에테르이미드 등) 및 소량의 열경화성 수지(예: 페놀 수지, 에폭시 수지, 폴리이미드 수지 등)를 가할 수 있다.

본 발명의 폴리에테르케톤 수지 조성물의 제조에 있어서, 성분들을 혼합하는 수단은 특별히 제한되지 않는다. 폴리에테르케톤, 액정 폴리에스테르, 탄소 섬유 및, 경우에 따라, 유리 섬유, 무기 충전제, 이형제, 열안정제 등과 같은 보강재를 헨쉘(Henschel) 혼합기, 텀블러 등을 사용하여 혼합한 다음, 압출기를 사용하여 용융-혼련시키는 것이 바람직하다.

본 발명의 폴리에테르케톤 수지 조성물로부터 성형된, 반도체 웨이퍼 가공 및 처리용 캐리어의 형태는 특별히 제한되지 않으며 어떠한 공지된 형태도 적용할 수 있다. 일반적으로, 캐리어는 고립된 상태의 다수의 웨이퍼를 고정하기 위한 다수의 홈을 갖는 형태이다.

또한, 본 발명의 폴리에테르케톤 수지 조성물은 이의 탁월한 내열성, 치수안정성, 강도 및 대전방지성을 이용하는 LCD 제조 단계에서 사용되는 캐리어로서도 사용될 수 있다.

본 발명의 폴리에테르케톤 수지 조성물은 성형 특성, 치수 안정성, 기계적 특성 및 대전방지성이 탁월하고, 이러한 폴리에테르케톤 수지 조성물로부터 성형된, 반도체 웨이퍼 가공 및 처리용 캐리어는, 예를 들면, 감광성 내 식막 베이킹, 세척, 불순물의 확산 처리 등과 같은 각종 가공 및 처리 단계와 또한 이의 저장 및 운반 단계에 적합하고 단계들 사이에 웨이퍼의 수송을 생략할 수 있기 때문에, 본 발명의 조성물은 이러한 용도에 매우 유용하다. 또한, 본 발명의 폴리에테르케톤 수지 조성물로부터 성형된, 반도체 웨이퍼의 가공 및 처리용 캐리어는 이후 기대되는 웨이퍼의 확대(scaling up)에 특히 유용하다.

실시예

본 발명을 이제 실시예를 참조하면서 설명할 것이지만, 이는 본 발명의 영역을 제한하지는 않는다. 실시예에 기술된 각종 특성 측정 및 시험은 다음 방법에 따라 수행된다.

(1) 성형 수축율 : 두께가 3mm인 64mm ^{2} 의 평판 시험편을 성형하고 유동 방향에서의 이의 성형 수축률을 측정한다.

(2) 선팽창 계수 : ASTM No. 4 덤벨(dumbbell)을 성형하고 넥(neck)의 중앙부를 절단하고 열역학적 분석기로 유동 방향에서의 팽창 계수를 측정한다.

(3) 인장 강도 : ASTM No. 4 인장 덤벨을 성형하고 ASTM D 638에 따라 평가한다.

(4) 굽힘 모듈러스(flexural modulus) 및 하중하 디플렉션(deflection) 온도 : 길이 127mm, 폭 12.7mm 및 두께 6.4mm의 시험편을 성형하고 ASTM D 790 및 ASTM D 648에 따라 각각 평가한다.

(5) 표면 저항률 : 성형 수축률 측정용 시험편을 절연저항계[유형 : 토아 일 렉트로닉스 리미티드(TOA ELECTRONICS LIMITED)에서 제조한 SE-10]를 사용하여 250V의 전압에서 평가한다.

(6) 용융 점도 : 직경이 1mm이고 길이가 10mm인 오리피스(orifice)를 갖는, 시마즈 세이사쿠쇼(Shimazu Seisakusho)에서 제조한 CFT-500 타입 유동 시험기를 사용하여 400℃에서 50kg의 하중을 가할 때의 겉보기 용융 점도를 측정한다.

(7) 내화학물질성 시험 : ASTM No. 4 덤벨을 성형하고 실온에서 각종 화학물질 속에 일정 기간 동안 침지시킨 후의 중량 변화율 및 인장 강도 보유율에 대해 평가한다.

(8) 용접 강도 보유율 평가 : 수지 조성물로부터 제1도에 도시한 시험편을 성형한다. 시험편은 두께가 3mm이고 외부 치수는 64mm이고 내부 치수는 38mm이다. 제1도에 도시한 용접선을 포함하는 영역(용접부 1 및 2) 및 용접선을 포함하지 않는 영역(비용접부)을 절단하고, ASTM D790에 따라 굽힘 강도를 측정한다. 용접부 1 및 2 영역에 대한 굽힘 강도값의 평균값을 계산하고 비용접 영역의 굽힘 강도값과 비교하여 보유율을 계산한다.

실시예 1 내지 5 및 비교 실시예 1 내지 4

빅트렉스 PEEK(Victrex PEEK, 제조원: Victrex), 폴리에테르케톤 수지, 상기한 반복 구조 단위(I), (II), (III) 및 (IV)를 (I):(II):(III):(IV)=60:20:15:5의 몰 비로 포함하는 액정 폴리에스테르, 및 평균 섬유 직경이 6㎛이고 평균 섬유 길이가 40 내지 160㎛인 폴리아크릴로니트릴로부터 유도된 탄소 섬유를 헨쉘 혼합기 속에서 표 1에 나타낸 조성으로 혼합하고, 트윈스크류 압출기[PCM-30 타입, 제조 원: IKEGAI CORPORATION]를 사용하여 340℃의 실린더 온도에서 입상화시켜 폴리에테르케톤 수지 조성물을 제조한다.

수득된 필렛을 니쎄이 플라스틱 캄파니, 리미티드(NISSEI PLASTIC CO., LTD)가 제조한 PS40E5ASE 타입 사출기를 사용하여 360℃의 실린더 온도 및 160℃의 주형 온도에서 사출 성형하여 ASTM No. 4 덤벨, JIS 1(1/2) 덤벨, 굴곡 시험용 시험편 및 성형 수축률 평가용 시험편을 제조하여, 성형 수축률, 인장 강도 및 굽힘 모듈러스 측정과 내화학물질성 시험 및 용접 강도 시험용으로 사용한다. 결과는 표 1 및 표 2에 나타낸다.

본 발명에 따른 폴리에테르케톤 수지 조성물(실시예 1 내지 5)은 성형 수축률 및 200℃ 이하에서의 선팽창 계수가 매우 낮고 내화학물질성 및 기계적 특성이 탁월한 것으로 나타났다. 한편, 폴리에테르케톤과 액정 폴리에스테르의 총량을 기준으로 하여, 액정 폴리에스테르의 양이 5중량% 미만인 조성물(비교 실시예 1 내지 3)은 용융 점도 저하 효과가 불충분하고 성형 수축률 및 선팽창 계수의 저하 효과가 만족스럽지 못하다. 특히, 액정 폴리에스테르와 탄소 섬유 둘 다를 함유하지 않는 조성물(비교 실시예 1)은 선팽창 계수가 높다. 또한, 액정 폴리에스테르의 양이 50중량%를 초과하는 조성물(비교 실시예 4)은 용접 강도의 보유율이 낮다.

비교 실시예 5 및 6

탄소 섬유의 양이 5중량부 미만인 것을 제외하고는 실시예 1과 유사한 방식으로 혼합되고 펠렛화된 조성물을 사용하여 수행한 시험의 결과(비교 실시예 5)를 표 1에 나타내었다. 비교 실시예 5의 조성물은 성형 제품의 대전 방지성 및 강도의 개선 효과가 불충분하다. 또한, 탄소 섬유 100중량부 이상을 함유하는 조성물(비교 실시예 6)은 매우 낮은 표면 저항률 및 불량한 표면 상태를 나타낸다.

비교 실시예 7

평균 섬유 직경이 6㎛이고 평균 섬유 길이가 1000㎛인 탄소 섬유를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1과 유사한 방식으로 혼합되고 펠렛화된 조성물을 사용하여 수행한 시험의 결과(비교 실시예 7)를 표 1에 나타내었다. 탄소 섬유의 평균 섬유 길이가 500㎛를 초과하는 조성물(비교 실시예 7)은 상당히 불량한 외관을 갖는 성형 제품을 생성한다.

표 1a

	조성(중량부)				성형 수축률 (%)	선팽창 계수 $\times 10^{-3}$(/℃)		인장강도 (kg/㎠)	굽힘 모듈러스 (kg/㎠)	하중하의 디플렉션 온도(℃)	표면 저항 (Ω)	400℃에서의 용융점도 (poise)	용접강도 보유율 (%)	성형품의 표면 상태(1)	용융혼련능(2)
	폴리 에테르케톤		액정 폴리 에스테르	탄소섬유 (평균 섬유길이)		50~150℃	150~200℃								
	150P	450P													
실시예 1	77	-	23	15 (160㎛)	0.60	2.0	1.0	1380	80000	255	10^{10}~10^{11}	660	73	○	○
실시예 2	85	-	15	20 (160㎛)	0.55	1.9	0.9	1450	89000	260	10^{1}~10^{9}	800	80	○	○
실시예 3	77	-	23	30 (70㎛)	0.58	2.0	1.1	1410	82000	256	10^{1}~10^{9}	750	71	○	○
실시예 4	77	-	23	40 (40㎛)	0.57	2.0	1.0	1400	83000	260	10^{1}~10^{3}	820	70	○	○
실시예 5	-	77	23	15 (160㎛)	0.55	2.0	1.0	1230	72000	242	10^{10}~10^{11}	2620	71	○	○

표 1b

	조성(중량부)				성형 수축률 (%)	선팽창 계수 $\times 10^{-3}$(/℃)		인장강도 (kg/㎠)	굽힘 모듈러스 (kg/㎠)	하중하의 디플렉션 온도(℃)	표면 저항 (Ω)	400℃에서의 용융점도 (poise)	용접강도 보유율 (%)	성형품의 표면 상태(1)	용융혼련능(2)
	폴리 에테르케톤		액정 폴리 에스테르	탄소섬유 (평균 섬유길이)		50~150℃	150~200℃								
	150P	450P													
비교실시예1	100	-	0	0	1.70	2.1	19.0	1400	38000	166	10^{16}	1400	98	○	○
비교실시예2	100	-	0	15 (160㎛)	0.81	1.9	4.0	1030	68500	223	10^{10}~10^{11}	2100	83	○	○
비교실시예3	98	-	2	15 (160㎛)	0.78	1.9	4.0	1410	70000	228	10^{10}~10^{11}	2010	79	○	○
비교실시예4	40	-	60	15 (160㎛)	0.41	1.5	1.0	1290	105000	273	10^{10}~10^{11}	<100	45	○	○
비교실시예5	77	-	23	2 (160㎛)	0.70	2.0	1.7	1270	54000	254	10^{16}	560	84	○	○
비교실시예6	77	-	23	110 (160㎛)	0.21	1.7	0.9	2550	160000	280	10^{3}	2150	53	○	○
비교실시예7	77	-	23	15 (1000㎛)	0.11	1.9	1.0	1710	110000	280	10^{5}	860	63	○	○

(1) 육안 평가, ○: 양호, ×: 불량

(2) ○: 양호, ×: 압출기에 의한 인취가 불량함

표 2: 내화학물질성[1]

	화학물질	중량 증가율(%)				강도 보유율(%)			
		실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4
유기 화학물질	이소프로필 알콜	0	0	0	0	100	100	100	100
	아세톤	0	0	0	0	100	100	100	100
	클로로포름	0	0	0	0	100	100	100	100
	트리클렌	0	0	0	0	100	100	99	100
	에틸 아세테이트	0	0	0	0	100	100	100	100
	메틸 에틸 케톤	0	0	0	0	100	100	100	100
	N-메틸-2-피롤리돈	0	0	0	0	100	100	100	100
무기 화학물질	30% 과산화수소수	0	0	-1	0	100	100	100	100
	40% 질산	0	0	0	0	100	100	100	100
	50% 황산	0	0	0	0	100	100	100	100
	10% 수산화나트륨 수용액	0	0	0	0	100	100	99	100

(1) 실온에서 2주 동안 침지시킨 후 측정한 값

(57) 청구의 범위

청구항 1.

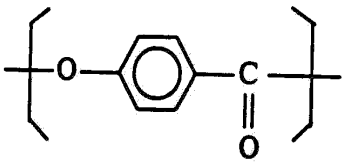
폴리에테르케톤 95 내지 50중량% 및 액정 폴리에스테르 5 내지 50중량%를 포함하는 조성물 100중량부당, 평균 섬유 직경이 5 내지 20㎛이고 평균 섬유 길이가 30 내지 500㎛인 탄소 섬유를 5 내지 100중량부 포함하는 폴리에테르케톤 수지 조성물.

청구항 2.

제1항에 있어서, 성형 후의 표면 저항률이 10^{8} 내지 10^{12} Ω인 폴리에테르케톤 수지 조성물.

청구항 3.

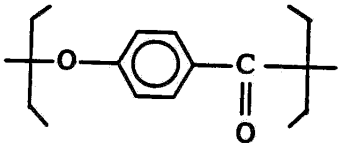
제1항 또는 제2항에 있어서, 액정 폴리에스테르가 하기 구조식(A1)의 반복 구조 단위를 30몰% 이상 포함하는 폴리에테르케톤 수지 조성물.



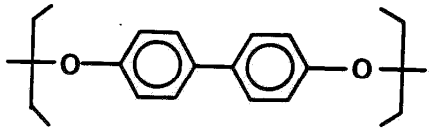
(A1)

청구항 4.

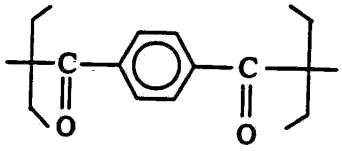
제1항 또는 제2항에 있어서, 액정 폴리에스테르가 하기 구조식(I), (II), (III) 및 (IV)의 반복 구조 단위를, (II)/(I)의 몰 비가 0.2 내지 1.0이고 [(III)+(IV)]/(II)의 몰 비가 0.9 내지 1.1이고 (IV)/(III)의 몰 비가 0 내지 1.0 으로 되도록 포함하는 폴리에테르케톤 수지 조성물.



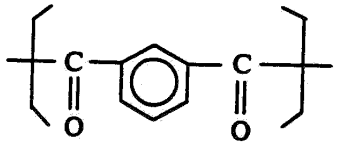
(I)



(II)



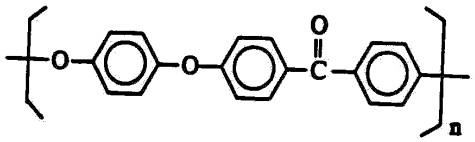
(III)



(IV)

청구항 5.

제1항 또는 제2항에 있어서, 폴리에테르케톤이 하기 구조식을 갖는 폴리에테르케톤 수지 조성물.



청구항 6.

제5항에 있어서, 폴리에테르케톤이, 400℃로 가열된 수지 샘플을 내부 직경이 1mm이고 길이가 10mm인 노즐을 통해 1000s-1의 전단 속도로 압출시킬 때 관찰되는 겉보기 용융 점도로서의 용융 점도 값 500 내지 3800poise를 갖는 폴리에테르케 톤 수지 조성물.

청구항 7.

제1항에 따르는 폴리에테르케톤 수지 조성물로부터 성형된, 반도체 웨이퍼 가공 및 처리용 캐리어.

도면

도면1