(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0028769
(43) 공개일자 2009년03월19일

(51) Int. Cl.
C08L 79/08 (2006.01) *C08K 5/00* (2006.01)
C08G 73/10 (2006.01) *C09D 179/08* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2009-7000844
(22) 출원일자 2009년01월15일
심사청구일자 2009년01월15일
번역문제출일자 2009년01월15일
(86) 국제출원번호 PCT/US2007/013965
국제출원일자 2007년06월13일
(87) 국제공개번호 WO 2007/146382
국제공개일자 2007년12월21일
(30) 우선권주장
11/453,388 2006년06월15일 미국(US)

(71) 출원인
이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니
미합중국 데라웨아주 (우편번호 19898) 윌밍톤시 마아켓트 스트리이트 1007
(72) 발명자
듀버, 토마스, 이.
미국 19801 델라웨어주 윌밍톤 햄튼 로드 312
서머스, 존, 디.
미국 27514 노스캐롤라이나주 채플 힐 레드버드 레인 108
(74) 대리인
김영, 양영준, 양영환

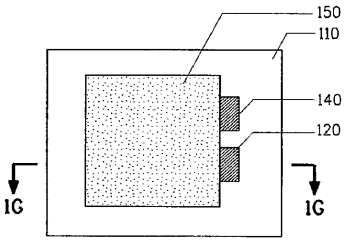
전체 청구항 수 : 총 22 항

(54) 전자 적용을 위한 소수성 조성물

(57) 요 약

물 흡수율이 2% 이하인 폴리이미드 수지; 임의로는 전기 절연성 충전제, 소포제 및 착색제 중 1종 이상; 및 1종 이상의 유기 용매를 포함하는 면적 조성물을 개시한다. 조성물은 캡슐화제로서 유용하며, 통합 온도가 190℃ 이하이다.

대 표 도



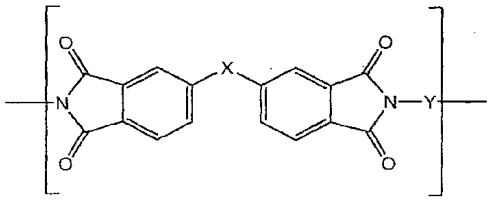
특허청구의 범위

청구항 1

폴리이미드 및 유기 용매를 포함하는 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 폴리이미드가 하기 화학식의 반복 단위를 포함하는 것인 조성물.



상기 식에서,

X는 SO_2 또는 $C(CF_3)_2$, $C(CF_3)$페닐, $C(CF_3)CF_2CF_3$ 또는 $C(CF_2CF_3)$페닐, 및 이들의 조합이며,

Y는 디아민이다.

청구항 3

제2항에 있어서, 디아민의 0 내지 30 몰%가 2,2'-비스(3-아미노-4-히드록시페닐)헥사플루오로프로판 (6F-AP), 3,3'-디히드록시-4,4'-디아미노비페닐 (HAB), 2,4-디아미노페놀, 2,3-디아미노페놀, 3,3'-디아미노-4,4'-디히드록시비페닐 및 2,2'-비스(3-아미노-3-히드록시페닐)헥사플루오로프로판으로 이루어진 군으로부터 선택되며, 디아민의 몰%는 조성물 중 디아민의 전체 몰을 기준으로 하는 것인, 조성물.

청구항 4

제3항에 있어서, 디아민의 30 내지 100 몰%가 3,4'-디아미노디페닐 에테르 (3,4'-ODA), 4,4'-디아미노-2,2'-비스(트리플루오로메틸)비페닐 (TFMB), 3,3',5,5'-테트라메틸벤지딘, 2,3,5,6-테트라메틸-1,4-페닐렌디아민, 3,3'-디아미노디페닐 술폰, 3,3'-디메틸벤지딘, 3,3'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘, 2,2'-비스(p-아미노페닐)헥사플루오로프로판, 비스(트리플루오로메톡시)벤지딘 (TFMOB), 2,2'-비스(펜타플루오로에톡시)벤지딘 (TFEOB), 2,2'-트리플루오로메틸-4,4'-옥시디아닐린 (OBABTF), 2-페닐-2-트리플루오로메틸비스(p-아미노페닐)메탄, 2-페닐-2-트리플루오로메틸비스(m-아미노페닐)메탄, 2,2'-비스(2-헵타플루오로이소프로폭시테트라플루오로에톡시)벤지딘 (DFPOB), 2,2-비스(m-아미노페닐)헥사플루오로프로판 (6-FmDA), 2,2-비스(3-아미노-4-메틸페닐)헥사플루오로프로판, 3,6-비스(트리플루오로메틸)-1,4-디아미노벤젠 (2TFMPDA), 1-(3,5-디아미노페닐)-2,2-비스(트리플루오로메틸)-3,3,4,4,5,5,5-헵타플루오로펜탄, 3,5-디아미노벤조트리플루오라이드 (3,5-DABTF), 3,5-디아미노-5-(펜타플루오로에틸)벤젠, 3,5-디아미노-5-(헵타플루오로프로필)벤젠, 2,2'-디메틸벤지딘 (DMBZ), 2,2',6,6'-테트라메틸벤지딘 (TMBZ), 3,6-디아미노-9,9-비스(트리플루오로메틸)크산텐 (6FCDAM), 3,6-디아미노-9-트리플루오로메틸-9-페닐크산텐 (3FCDAM), 3,6-디아미노-9,9-디페닐크산텐 및 이들의 배합물로 이루어진 군으로부터 선택되며, 디아민의 몰%는 조성물 중 디아민의 전체 몰을 기준으로 하는 것인, 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 폴리이미드가 이무수물 및 디아민을 포함하는 것인 조성물.

청구항 6

제5항에 있어서, 디아민의 0 내지 30 몰%가 2,2'-비스(3-아미노-4-히드록시페닐)헥사플루오로프로판 (6F-AP), 3,3'-디히드록시-4,4'-디아미노비페닐 (HAB), 2,4-디아미노페놀, 2,3-디아미노페놀, 3,3'-디아미노-4,4'-디히드록시-비페닐 및 2,2'-비스(3-아미노-3-히드록시페닐)헥사플루오로프로판으로 이루어진 군으로부터 선택되며, 디아민의 몰%는 조성물 중 디아민의 전체 몰을 기준으로 하는 것인, 조성물.

청구항 7

제6항에 있어서, 이무수물이 3,3',4,4'-디페닐술폰 테트라카르복실산 이무수물 (DSDA), 2,2-비스(3,4-디카르복시페닐)-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판 이무수물 (6-FDA), 1-페닐-1,1-비스(3,4-디카르복시페닐)-2,2,2-트리플루오로에탄 이무수물, 1,1,1,3,3,4,4,4-옥틸플루오로-2,2-비스(3,4-디카르복시페닐)부탄 이무수물, 1-페닐-2,2,3,3,3-펜타플루오로-1,1-비스(3,4-디카르복시페닐)프로판 이무수물, 4,4'-옥시디프탈산 무수물 (ODPA), 2,2'-비스(3,4-디카르복시페닐)프로판 이무수물, 2,2'-비스(3,4-디카르복시페닐)-2-페닐에탄 이무수물, 2,3,6,7-테트라카르복시-9-트리플루오로메틸-9-페닐크산텐 이무수물 (3FCDA), 2,3,6,7-테트라카르복시-9,9-비스(트리플루오로메틸)크산텐 이무수물 (6FCDA), 2,3,6,7-테트라카르복시-9-메틸-9-트리플루오로메틸크산텐 이무수물 (MTXDA), 2,3,6,7-테트라카르복시-9-페닐-9-메틸크산텐 이무수물 (MPXDA), 2,3,6,7-테트라카르복시-9,9-디메틸크산텐 이무수물 (NMXDA) 및 이들의 배합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 조성물.

청구항 8

제2항에 있어서, 물 흡수율이 1% 이하인 조성물.

청구항 9

제1항에 있어서, 1종 이상의 무기 기능성 충전제, 소포제 및 착색제를 더 포함하는 조성물.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 무기 기능성 충전제가 이산화티탄, 알루미나, 활석 및 퓸드 실리카로 이루어진 군으로부터 선택되는 전기 절연성 충전제인 조성물.

청구항 11

제9항에 있어서, 상기 무기 기능성 충전제가 금속 또는 금속 화합물인 조성물.

청구항 12

제10항에 있어서, 인쇄배선기판에 내장된 세라믹 커패시터를 위한 캡슐화제를 제조하는데 사용되는 조성물.

청구항 13

제12항에 있어서, 30% 황산 및 30% 수산화나트륨에 액침되었을 때 커패시터를 보호하는 조성물.

청구항 14

제12항에 있어서, 커패시터 위에서의 캡슐화제의 박리 강도가 2 lbf/inch를 초과하는 조성물.

청구항 15

제12항에 있어서, 캡슐화제가 습기, 상승된 온도 및 DC 바이어스에 노출시키는 가속 수명 시험 동안 커패시터에 향상된 보호를 제공하는 조성물.

청구항 16

제12항에 있어서, 통합 온도(consolidation temperature)가 190℃ 이하이거나, 단시간 적외선 경화(short infrared cure)로 약 350℃ 이하의 피크 온도에서 통합될 수 있는 조성물.

청구항 17

제12항에 있어서, 에칭된 홈(trench)을 충전하는데 사용되는 조성물.

청구항 18

제12항에 있어서, 반도체 접합 코팅, 반도체 스트레스 완충제, 상호연결 유전체, 결합 패드 재분배를 위한 보호 오버코트, 반도체의 "글로브 탑(glob top)" 보호 캡슐화, 또는 땜납 돌기 언더필(solder bump underfill) 분야의 집적 회로 패키지, 웨이퍼 레벨 패키지 및 혼성 회로 적용에서 임의의 전기 또는 비전기 소자를 위한 보호물

로서 사용되는 조성물.

청구항 19

물 흡수율이 2% 미만인 1종 이상의 폴리이미드; 1종 이상의 전기 절연성 무기 충전제 및 소포제; 및 유기 용매를 배합하여, 캡슐화제 조성물을 제공하는 단계,

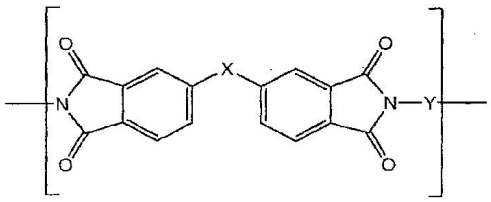
캡슐화제 조성물을 기판에 적용하는 단계; 및

적용된 캡슐화제 조성물을 통합시키는 단계

를 포함하는, 캡슐화제 조성물의 제조 방법.

청구항 20

제19항에 있어서, 폴리이미드가 하기 화학식의 반복 단위를 포함하는 것인 방법.



상기 식에서,

X는 SO_2 또는 $C(CF_3)_2$, $C(CF_3)$페닐, $C(CF_3)CF_2CF_3$ 또는 $C(CF_2CF_3)$페닐, 및 이들의 조합이며,

Y는 디아민이다.

청구항 21

제20항에 있어서, 적용된 캡슐화제 조성물을 통합하는 단계가 단시간 경화로 약 350℃ 이하의 피크 온도 또는 190℃ 이하의 온도로 가열하는 것을 포함하는 것인 방법.

청구항 22

제17항에 있어서, 폴리이미드의 물 흡수율이 1% 이하인 방법.

명 세 서

기 술 분 야

<1> 본 발명은 조성물, 및 보호 코팅을 위한 이러한 조성물의 용도에 관한 것이다. 조성물은 전자 장치 구조물, 특히 내장된 포일상소성(fired-on-foil) 세라믹 커패시터를 인쇄배선기판 가공 화학물질에의 노출로부터 보호하기 위해 그리고 환경적 보호를 위해 사용된다.

배 경 기 술

<2> 전자 회로에는 레지스터, 커패시터 및 인덕터와 같은 수동 전자 소자가 필요하다. 최근에는, 수동 전자 소자를 유기 인쇄회로기판 (PCB)에 내장 또는 통합시키는 경향이 있다. 커패시터를 인쇄회로기판에 내장시키는 것은 회로 크기의 감소 및 회로 성능의 개선을 가능하게 한다. 그러나, 내장된 커패시터는 높은 수율 및 성능과 같은 다른 필요조건과 함께 높은 신뢰성 필요조건이 충족되어야 한다. 신뢰성 필요조건의 충족은 가속 수명 시험을 통과하는 것과 관련되어 있다. 이러한 하나의 가속 수명 시험은 내장된 커패시터를 포함하는 회로를 5 V의 바이어스 하에서 85% 상대 습도 및 85℃에서 1000시간까지 노출시키는 것이다. 절연 저항의 임의의 현저한 하락은 불량(failure)으로 정해질 것이다.

<3> 인쇄회로기판에 내장된 고용량 세라믹 커패시터는 디커플링 적용에 특히 유용하다. 고용량 세라믹 커패시터는 "포일상소성" 기술에 의해 형성될 수 있다. 포일상소성 커패시터는 펠텐(Felten)의 미국 특허 제6,317,023 B1호에 개시되어 있는 후막 공정 또는 보를랜드 등(Borland et al.)의 미국 특허 공보 제20050011857 A1호에 개시

되어 있는 박막 공정으로 형성될 수 있다.

<4> 후막 포일상소성 세라믹 커패시터는, 금속 포일 기판 상에 후막 커패시터 유전체 물질 층을 침착시키고, 이어서 후막 커패시터 유전체 층 상에 상부 구리 전극 물질을 침착시킨 후, 질소 분위기에서 10분의 피크 시간 동안 900℃ 내지 950℃와 같은 구리 후막 소성 조건 하에서 소성시킴으로써 형성된다.

<5> 커패시터 유전체 물질은 디커플링에 적합한 작은 고용량 커패시터의 제조가 가능하도록 소성 후의 유전 상수(K)가 높아야 한다. K가 높은 후막 커패시터 유전체는, 유전 상수가 높은 분말 ("작용 상(functional phase)")을 유리 분말과 혼합하고, 혼합물을 후막 스크린 인쇄 비히클에 분산시킴으로써 형성된다.

<6> 후막 유전체 물질의 소성 동안, 유전체 물질의 유리 성분은 피크 소성 온도에 도달하기 전에 연질이 되어 흘러서, 합해지고, 작용 상을 캡슐화하여, 최종적으로 모놀리식(monolithic) 세라믹/구리 전극 막이 형성된다.

<7> 이어서, 포일상소성 커패시터를 포함하는 포일은 커패시터 소자 면이 아래가 되게 프리프레그(prepreg) 유전체 층에 적층되어, 내부 층을 형성하며, 금속 포일은 커패시터 및 임의의 관련 회로의 포일 전극이 형성되도록 에칭될 수 있다. 포일상소성 커패시터를 포함하는 내부 층은 통상적인 인쇄배선기판 방법에 의해 다층 인쇄배선기판에 도입될 수 있다.

<8> 소성된 세라믹 커패시터 층은 일부 공극을 포함할 수 있으며, 잘못된 취급으로 인해 굽힘력(bending force)을 받을 경우 일부 미세균열이 생길 수 있다. 이러한 공극 및 미세균열은 수분이 세라믹 구조에 침투하는 것을 가능하게 할 수 있으며, 가속 수명 시험에서 바이어스 및 온도에 노출되는 경우 낮은 절연 저항 및 불량을 생성할 수 있다.

<9> 또한, 인쇄회로기판 제조 공정에서, 포일상소성 커패시터를 포함하는 포일은 가성 탈거 포토레지스트 화학물질(caustic stripping photoresist chemical), 및 브라운 또는 블랙 옥사이드 처리에 노출될 수 있다. 이러한 처리는 구리 포일의 프리프레그에 대한 접착력을 개선하기 위해 종종 사용된다. 이는 구리 포일을 상승된 온도에서 가성 및 산 용액에 다수 노출시키는 것으로 구성된다. 이러한 화학물질은 커패시터 유전체 유리 및 도판트(dopant)를 공격할 수 있으며, 일부 용해시킬 수 있다. 종종, 이러한 손상은 유전체 상에 이온성 표면 침착물을 생성하며, 이는 커패시터가 습기에 노출되는 경우 절연 저항을 낮춘다. 또한, 이러한 하락은 커패시터의 가속 수명 시험을 손상시킨다.

<10> 일단 내장되면, 캡슐화된 커패시터가 하류의 가공 단계, 예컨대 땜납(solder) 재흐름 순환 또는 오버몰드(overmold) 소부 순환과 관련된 열 회류(thermal excursion) 동안 완전성을 유지하는 것이 또한 중요하다. 구조체의 임의의 여러 계면에서 또는 층들 자체 내에서 발생하는 탈층 및/또는 균열은 조립체에 수분 침투가 가능한 계곡(avenue)을 제공함으로써 내장된 커패시터의 완전성을 손상시킬 수 있다.

<11> 이러한 문제점들을 개선하기 위한 접근법이 요구되고 있다. 내장된 수동 소자를 개선하기 위한 다양한 접근법이 시도되어 왔다. 내장된 레지스터를 강화시키는데 사용되는 캡슐화제 조성물의 일 예는 켈텐의 미국 특허 제6,860,000호에서 찾을 수 있다. 내장된 레지스터를 보호하기 위한 캡슐화제 조성물의 추가의 일 예는 미국 특허 출원 제10/754348호 (EL0538 US NA)에 나타나 있다.

<12> <발명의 개요>

<13> 물 흡수율이 2% 이하인 폴리이미드; 임의로는 전기 절연성 충전제, 소포제 및 착색제 중 1종 이상; 및 1종 이상의 유기 용매를 포함하는 조성물을 개시한다. 조성물의 통합(consolidation) 온도는 190℃ 이하이다. 임의로는, 장애형 소수성 에폭시가 조성물에 첨가될 수 있다.

<14> 또한, 개시한 조성의 캡슐화제로 코팅되고 인쇄배선기판 또는 집적 회로 (IC) 패키지 구조체에 내장되는 포일상소성 세라믹 커패시터를 개시하며, 상기 캡슐화제는 인쇄배선기판에 내장되기 전후에 수분 및 인쇄배선기판 화학물질로부터 커패시터를 보호하며, 상기 내장된 커패시터 구조체는 5 V DC 바이어스 하에서 85℃ 및 85% 상대습도에서 수행되는 1000시간의 가속 수명 시험을 통과하도록 향상된 능력을 갖는다. 또한, 내장된 커패시터 구조체는 전형적으로 회로 기판 제조 공정과 관련된 땜납 재흐름 순환과 같은 열 회류 동안 완전성(intact)을 유지하는 능력을 갖는다.

<15> 또한, 물 흡수율이 2% 이하인 폴리이미드; 임의로는 1종 이상의 전기 절연성 충전제, 소포제 및 착색제; 및 유기 용매를 포함하는 조성물을 개시한다. 조성물의 통합 온도는 190℃ 이하이다.

<16> 또한, 본 발명은 물 흡수율이 2% 이하인 폴리이미드, 임의로는 전기 절연성 무기 충전제, 소포제 및 착색제 중

1종 이상, 및 1종 이상의 유기 용매를 배합하여, 경화되지 않은 조성물을 제공하는 단계; 경화되지 않은 조성물을 적용하여, 포일상소성 세라믹 커패시터를 코팅하는 단계; 및 적용된 조성물을 190℃ 이하의 온도로 가열하는 단계를 포함하는, 포일상소성 세라믹 커패시터의 캡슐화 방법에 관한 것이다.

<17> 유기 물질을 함유하는 조성물은 임의의 다른 전자 소자에 캡슐화제로서 적용될 수 있거나, 전기 절연성 무기 충전제, 소포제 및 착색제와 혼합되어 임의의 전자 소자에 캡슐화제로서 적용될 수 있다.

<18> 통상적인 실시에 따라, 도면의 여러 특징부는 반드시 축척에 따라 그려진 것은 아니다. 여러 특징부의 치수는 본 발명의 실시양태를 보다 명백하게 나타내기 위해 확대 또는 축소될 수 있다.

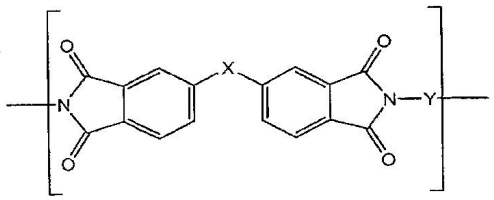
발명의 상세한 설명

<27> 물 흡수율이 2% 이하인 폴리이미드; 유기 용매; 및 임의로는 전기 절연성 무기 충전제, 소포제 및 착색제 염료 중 1종 이상을 포함하는 조성물을 개시한다. 물 흡수량은 당업자에게 공지된 방법인 ASTM D-570에 의해 결정된다. 임의로는, 장애형 소수성 에폭시가 조성물에 첨가될 수 있다.

<28> 또한, 캡슐화제로 코팅되고 인쇄배선기판에 내장된 포일상소성 세라믹 커패시터를 개시한다. 캡슐화제의 적용 및 가공은 인쇄배선기판 및 IC 패키지 공정과 상용성이도록 고안되고, 구조체에 내장되기 전후에 수분 및 인쇄배선기판 제조 화학물질로부터 포일상소성 커패시터를 보호한다. 상기 캡슐화제를 포일상소성 세라믹 커패시터에 적용하는 것은 인쇄배선기판 내부에 내장된 커패시터가 5 V DC 바이어스 하에서 85℃ 및 85% 상대 습도에서 수행되는 1000시간의 가속 수명 시험을 견디도록 향상된 능력을 갖는 것을 가능하게 한다.

<29> 본 발명자들에 의해, 2% 이하, 바람직하게는 1.5% 이하, 더 바람직하게는 1% 이하로 낮은 수분 흡수율을 또한 갖는 폴리이미드를 사용하는 경우 가장 안정한 중합체 매트릭스가 달성되는 것으로 결정되었다. 물 흡수율이 1% 이하인 조성물에서 사용되는 중합체는 바람직한 보호 특성을 갖는 통합된 물질을 제공하는 경향이 있다.

<30> 일반적으로, 본 발명의 폴리이미드 성분은 하기 화학식으로 나타낼 수 있다.

<31> 

<32> 상기 식에서, X는 $C(CF_3)_2$, SO_2, O, 화학 결합, $C(CF_3)$페닐, $C(CF_3)CF_2CF_3$, $C(CF_2CF_3)$페닐 (및 이들의 조합)일 수 있으며; Y는 2,2'-비스(3-아미노-4-히드록시페닐)헥사플루오로프로판 (6F-AP), 3,3'-디히드록시-4,4'-디아미노비페닐 (HAB), 2,4-디아미노페놀, 2,3-디아미노페놀, 3,3'-디아미노-4,4'-디히드록시비페닐 및 2,2'-비스(3-아미노-4-히드록시페닐)헥사플루오로프로판으로 이루어진 군으로부터 선택되는 0 내지 30 몰%의 페놀 함유 디아민을 포함하는 디아민 성분으로부터 유도된다.

<33> 디아민 성분의 나머지 부분 (즉, 전체 디아민 성분의 약 70 내지 100 몰%를 포함하는 부분)을 포함시키는데 유용한 디아민은 3,4'-디아미노디페닐 에테르 (3,4'-ODA), 4,4'-디아미노-2,2'-비스(트리플루오로메틸)비페닐 (TFMB), 3,3',5,5'-테트라메틸벤지딘, 2,3,5,6-테트라메틸-1,4-페닐렌디아민, 3,3'-디아미노디페닐 술폰, 3,3'-디메틸벤지딘, 3,3'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘, 2,2'-비스(p-아미노페닐)헥사플루오로프로판, 비스(트리플루오로메톡시)벤지딘 (TFMOB), 2,2'-비스(펜타플루오로에톡시)벤지딘 (TFEOB), 2,2'-트리플루오로메틸-4,4'-옥시디아닐린 (OBABTF), 2-페닐-2-트리플루오로메틸비스(p-아미노페닐)메탄, 2-페닐-2-트리플루오로메틸비스(m-아미노페닐)메탄, 2,2'-비스(2-헵타플루오로이소프로폭시테트라플루오로에톡시)벤지딘 (DFPOB), 2,2-비스(m-아미노페닐)헥사플루오로프로판 (6-FmDA), 2,2-비스(3-아미노-4-메틸페닐)헥사플루오로프로판, 3,6-비스(트리플루오로메틸)-1,4-디아미노벤젠 (2TFMPDA), 1-(3,5-디아미노페닐)-2,2-비스(트리플루오로메틸)-3,3,4,4,5,5,5-헵타플루오로펜탄, 3,5-디아미노벤조트리플루오라이드 (3,5-DABTF), 3,5-디아미노-5-(펜타플루오로에틸)벤젠, 3,5-디아미노-5-(헵타플루오로프로필)벤젠, 2,2'-디메틸벤지딘 (DMBZ), 2,2',6,6'-테트라메틸벤지딘 (TMBZ), 3,6-디아미노-9,9-비스(트리플루오로메틸)크산텐 (6FCDAM), 3,6-디아미노-9-트리플루오로메틸-9-페닐크산텐 (3FCDAM), 3,6-디아미노-9,9-디페닐크산텐일 수 있다. 이들 디아민은 단독으로 또는 서로와의 배합물로 사용될 수 있다.

<34> 본 발명자들은 페놀 함유 디아민이 디아민 성분의 약 30 몰%를 초과하는 경우 폴리이미드가 원하지 않는 물 흡수에 대해 민감성일 수 있음을 발견하였다. 이에 따라, 전형적으로 본 발명의 디아민 성분은 효과적이도록 페놀 함유 디아민을 약 0 내지 약 30 몰% 포함할 수 있다.

<35> 본 발명의 폴리이미드는 적합한 이무수물 (또는 적합한 이무수물들의 혼합물, 또는 상응하는 이들의 디산 디에스테르, 디산 할라이드 에스테르 또는 테트라카르복실산)을 하나 이상의 선택된 디아민과 반응시킴으로써 제조된다. 이무수물 성분 대 디아민 성분의 몰 비율은 바람직하게는 0.9 내지 1.1이다. 바람직하게는, 약간 몰 과잉인 이무수물 또는 디아민이 약 1.01 내지 1.02의 몰 비율로 사용될 수 있다. 폴리이미드의 사슬 길이를 제어하기 위해, 프탈산 무수물과 같은 말단 캡핑제가 첨가될 수 있다.

<36> 본 발명을 실시하는데 (즉, 폴리이미드 성분을 제조하는데) 유용한 것으로 발견된 일부 이무수물은 3,3',4,4'-디페닐술폰 테트라카르복실산 이무수물 (DSDA), 2,2-비스(3,4-디카르복시페닐)-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판 이무수물 (6-FDA), 1-페닐-1,1-비스(3,4-디카르복시페닐)-2,2,2-트리플루오로에탄 이무수물, 1,1,1,3,3,4,4,4-옥틸플루오로-2,2-비스(3,4-디카르복시페닐)부탄 이무수물, 1-페닐-2,2,3,3,3-펜타플루오로-1,1-비스(3,4-디카르복시페닐)프로판 이무수물, 4,4'-옥시디프탈산 무수물 (ODPA), 2,2'-비스(3,4-디카르복시페닐)프로판 이무수물, 2,2'-비스(3,4-디카르복시페닐)-2-페닐에탄 이무수물, 2,3,6,7-테트라카르복시-9-트리플루오로메틸-9-페닐크산텐 이무수물 (3FCDA), 2,3,6,7-테트라카르복시-9,9-비스(트리플루오로메틸)크산텐 이무수물 (6FCDA), 2,3,6,7-테트라카르복시-9-메틸-9-트리플루오로메틸크산텐 이무수물 (MTXDA), 2,3,6,7-테트라카르복시-9-페닐-9-메틸크산텐 이무수물 (MPXDA), 2,3,6,7-테트라카르복시-9,9-디메틸크산텐 이무수물 (NMXDA) 및 이들의 배합물일 수 있다. 이들 이무수물은 단독으로 또는 서로와의 배합물로 사용될 수 있다.

<37> 조성물은 유기 용매를 포함한다. 용매 또는 용매들의 혼합물의 선택은 조성물에서 사용되는 반응성 수지에 따라 일부 좌우될 것이다. 임의의 선택된 용매 또는 용매 혼합물은 수지를 용해시켜야 하며, 예를 들어 저온에 노출되었을 때 분리되는 경향이 없어야 한다. 예시적인 용매의 목록은 테르피네올, 에테르 알코올, 환형 알코올, 에테르 아세테이트, 에테르, 아세테이트, 환형 락톤 및 방향족 에스테르로 이루어진 군으로부터 선택된다. 본 발명의 실시에 따라 유용한 것으로 공지된 용매는 (i) 핸슨(Hanson) 극성 용해도 파라미터가 2.1, 2.2, 2.3, 2.4, 2.5, 2.6, 2.7, 2.8, 2.9 및 3.0 중 임의의 2개의 수와 그들 사이의 수이며, (ii) 정상 비점이 200, 210, 220, 230, 240, 250 및 260℃ 중 임의의 2개의 수와 그들 사이의 수의 범위인, 유기 액체를 포함한다. 본 발명의 일 실시양태에서, 유용한 용매는 디메틸 숙시네이트, 디메틸 글루타레이트 및 디메틸 아디페이트를 포함하는 듀폰(DuPont) DBE(등록상표) 용매를 포함하나 이에 제한되지 않는 1종 이상의 2염기산 에스테르 용매로부터 선택된다. 다른 유용한 용매는 프로필렌글리콜 디아세테이트 (PGDA), 다와놀(Dowanol, 등록상표) PPh, 부틸 카르비톨 아세테이트, 카르비톨 아세테이트 및 이들의 혼합물을 포함한다. 공용매가 첨가될 수 있되, 단 조성물이 여전히 가용성이고, 스크린 인쇄의 성능이 역영향을 받지 않고, 수명 저장이 역영향을 받지 않아야 한다.

<38> 본 발명에 개시한 용매를 사용하는 것의 또다른 이점은, 특정 실시양태에서 페이스트 조성물의 취급시에 폴리이미드의 침전이 존재하더라도 매우 적게 관찰된다는 점이다. 또한, 폴리아믹산 용액의 사용을 회피할 수 있다. 추후의 가공 동안 폴리이미드로 열적으로 이미드화될 수 있는 폴리아믹산을 사용하는 대신에, 미리 형성된 폴리이미드가 사용된다. 이는 폴리아믹산을 폴리이미드로 거의 완전하게 전환시키는데 필수가 아닌 온도가 사용되도록 경화 온도를 보다 낮출 수 있다. 짧게 말하면, 생성된 용액은, 폴리이미드를 경화시키지 않고 코팅 및 스크린 인쇄 적용을 위한 액체 또는 페이스트 조성물로 직접 혼입될 수 있다.

<39> 대부분의 캡슐화제 조성물은 제형화된 조성물을 스크린 인쇄함으로써 기판 또는 소자에 적용되며, 광형상화된 패턴 또는 달리 예비성형된 패턴으로의 닥터 블레이드 처리, 스텐실 인쇄, 분산, 또는 다른 기술이 가능하다.

<40> 후막 캡슐화제 페이스트는 적절한 특성을 가져서 용이하게 인쇄될 수 있도록 제형화되어야 한다. 따라서, 후막 캡슐화제 조성물은 스크린 인쇄에 적합한 유기 용매, 임의로는 소포제, 착색제 및 미분된 무기 충전제, 및 또한 수지를 포함한다. 소포제는 캡슐화제를 인쇄한 후 포획된 기포를 제거하는 것을 보조한다. 본 발명자들에 의해, 실리콘 함유 유기 소포제가 인쇄 후 기포 제거에 특히 적합한 것으로 결정되었다. 미분된 무기 충전제는 페이스트에 요변성(thixotropy)의 방책(measure)을 일부 제공하여, 스크린 인쇄 유동성을 개선한다. 본 발명자들에 의해, 퓸드 실리카가 상기 목적을 위해 특히 적합한 것으로 결정되었다. 또한, 자동 등록 가능성을 개선하기 위해, 착색제가 첨가될 수 있다. 이러한 착색제는, 예를 들면 유기 염료 조성물일 수 있다. 또한, 조성물은 매우 미세한 특징부와 사용하기 위해 캡슐화제를 광성형(photodefining)하기 위한 광중합체를 포함할 수 있다. 유기 용매는 긴 스크린 수명 및 양호한 건조 속도가 제공되도록 비점이 충분히 높아야 하고, 적절한 고체 및 기판의 습윤성을 제공해야 한다. 또한, 유기 용매는 중합체와 함께 미분된 불용성 무기 충전제를 적합한

안정도로 분산시키는 작용을 한다.

<41> 스크린 인쇄는 종종 PTF 레지스터를 위한 선택적인 방법이기 때문에, 본 발명에 따른 페이스트는 일반적으로 주변 수분 (즉, 페이스트가 스크린 상에 있는 동안)에 매우 장시간 노출되는 것에 대해 여전히 안정해야 한다. 폴리이미드/에폭시 용액이 수분 흡수에 안정하지 않은 경우에는, 폴리이미드 성분이 침전되어 (바람직하지 않음), 페이스트를 이용불가능하게 만들 수 있어서, 스크린으로부터 잔여 "손상 페이스트"를 제거하기 위해 상당한 노력이 필요할 수 있다. 추가로, 과잉의 취수율(water uptake)은 또한 페이스트의 점도를 하락시킬 수 있어서, 인쇄된 레지스터 두께, 및 최종적으로는 내경화성을 변화시킬 수 있다.

<42> 폴리이미드는 일반적으로 불용성이다. 가용성인 몇몇 폴리이미드는 단지 선택적인 극성 유기 용매에서 가용성이다. 그러나, 많은 극성 유기 용매는 흡습성이어서, 주변 환경으로부터 물을 흡수한다. 종종, 대기의 상대 습도는 많은 물이 조성물로 흡수되기에 충분하게 매우 높다. 조성물 및 폴리이미드 용액 중의 물은 폴리이미드를 침전시킬 수 있으며, 이는 본질적으로 조성물을 대부분의 목적에 대해 이용불가능하게 만들 수 있다. 이러한 조성물은 폐기되어야 하며, 스크린은 스크린의 구멍을 막고 있는 처리가 어려운 페이스트를 제거하려는 시도 동안에 손상될 수 있다.

<43> 본 발명의 폴리이미드는 본원에 기재한 상이한 용매를 사용한 열적 및 화학적 이미드화에 의해 제조될 수 있다. 폴리이미드 성분은 메탄올과 같은 비용매 중에 침전시켜 용매로부터 분리될 수 있으며, 이후 본원에 이미 개시한 용매 중에 재용해될 수 있다. 열적 방법을 사용하여, 이무수물은 m-크레졸, 2-피롤리돈, N-메틸피롤리돈 (NMP), N-에틸피롤리돈, N-비닐피롤리돈, N,N'-디메틸-N,N'-프로필렌 우레아 (DMPU), 시클로헥실피롤리돈 (CHP), N,N-디메틸아세트아미드 (DMAc), N,N-디메틸포름아미드 (DMF) 및 γ-부티로락톤 (BLO)인 임의의 극성 용매 중 디아민의 용액에 첨가될 수 있다. 폴리아믹산 또는 폴리아믹산 에스테르의 제조를 위한 반응 온도는 전형적으로 25℃ 내지 40℃이다. 별법으로, 이무수물을 이들 용매 중 하나 중에 용해시키고, 디아민을 이무수물 용액에 첨가한다.

<44> 폴리아믹산 (또는 폴리아믹산 에스테르)을 제조한 후, 이어서 반응 용액의 온도를 현저하게 상승시켜, 탈수 폐환을 완료한다. 폐환을 완료하는데 사용되는 온도는 전형적으로 150℃ 내지 200℃이다. 폴리아믹산의 폴리이미드로의 전환을 확보하기 위해, 높은 온도가 사용된다. 임의로는, 공용매 (예를 들면, 톨루엔, 크실렌 및 다른 방향족 탄화수소)가 이미드화 동안 생성되는 물을 제거하는 것을 보조하는데 사용될 수 있다.

<45> 화학적 방법은 탈수 또는 폐환을 촉매화하는데 사용되는 화학적 이미드화제의 사용을 포함한다. 아세트산 무수물 및 β-피콜린과 같은 화학적 이미드화제가 사용될 수 있다. 반응 용매는, 폴리아믹산 및 폴리이미드를 용해시킬 수 있는 한, 특별히 제한되지 않는다. 이어서, 생성된 폴리이미드를 침전시킨다. 이는 폴리이미드를 비용매에 첨가함으로써 수행될 수 있다. 이러한 비용매는 메탄올, 에탄올 또는 물일 수 있다. 비용매를 사용하여 고체를 여러 회 세척하고, 침전물을 오븐 건조시킨다.

<46> 일반적으로, 후막 조성물은 혼합되고, 이어서 3 롤 밀에서 블렌딩된다. 페이스트는 전형적으로 적합한 분산액에 도달할 때까지 증가한 압력 수준에서 3회 이상 통과 동안 롤 밀 처리된다. 롤 밀 처리 후, 페이스트는 용매를 첨가하여 인쇄 점도 필요조건으로 제형화될 수 있다.

<47> 페이스트 또는 액체 조성물의 통합은 대류 가열, 강제 공기 대류 가열, 증기 상 응축 가열, 전도(conduction) 가열, 적외선 가열, 유도(induction) 가열, 또는 당업자에게 공지된 다른 기술을 비롯한 임의의 개수의 표준 경화 방법에 의해 달성된다.

<48> 중합체가 본 발명의 조성물에 제공하는 한 이점은, 가열 온도가 비교적 낮다는 점이다. 조성물은 190℃ 이하의 온도로 적당한 시간 동안 통합될 수 있다. 상기는 인쇄배선기판 공정과 상용성이며 구리 포일의 산화나 소자 특성의 손상 또는 하락이 회피되기 때문에, 특히 유리하다.

<49> 190℃의 온도는 열 프로파일에서 달성될 수 있는 최대 온도가 아님을 이해해야 한다. 예를 들면, 조성물은 또한 단시간 적외선 경화(short infrared cure)로 약 350℃ 이하의 피크 온도를 사용하여 가열될 수 있다. 용어 "단시간 적외선 경화"는 몇 초 내지 몇 분 범위의 시간 동안 고온 스파이크가 있는 경화 프로파일을 제공하는 것으로 정의된다.

<50> 중합체가 본 발명의 조성물에 제공하는 또다른 이점은, 인쇄배선기판 또는 IC 패키지 기판 적층 공정을 사용하여 프리프레그에 결합시킬 때 프리프레그에 대한 접착력이 비교적 높다는 점이다. 상기는 신뢰할 수 있는 적층 공정, 및 추후의 공정 또는 사용에서의 탈층을 방지하기에 충분한 접착력을 가능하게 한다.

<51> 본 발명의 캡슐화제 페이스트 조성물은 1종 이상의 금속 접착제를 더 포함할 수 있다. 바람직한 금속 접착제는 폴리벤즈이미다졸, 2-머캅토벤즈이미다졸 (2-MB) 및 벤조트리아졸로 이루어진 군으로부터 선택된다.

<52> 또한, 본 발명의 조성물은 용액으로 제공될 수 있으며, 반도체 스트레스 완충제, 상호연결 유전체, 보호 오버코트 (예를 들면, 스크래치 보호, 부동화(passivation) 및 에칭 마스크 등), 결합 패드 재분배 및 땜납 돌기 언더필(underfill)로서 IC 및 웨이퍼 레벨 패키지에서 사용될 수 있다. 조성물에 의해 제공되는 한 이점은 190℃ 미만으로 통합 온도가 낮거나, 단시간 IR 경화로 350℃의 피크 온도에서의 지속시간이 짧다는 점이다. 현행의 패키지에서는 약 300℃±25℃의 경화 온도가 필요하다.

<53> 상기한 바와 같이, 본 발명의 조성물(들)은 많은 적용에서 유용하다. 조성물(들)은 임의의 전자, 전기 또는 비전기 소자를 위한 보호물로서 사용될 수 있다. 예를 들면, 조성물(들)은 반도체 접합 코팅, 반도체 스트레스 완충제, 상호연결 유전체, 결합 패드 재분배를 위한 보호 오버코트, 반도체의 "글로브 탑(glob top)" 보호 캡슐화 또는 땜납 돌기 언더필 분야에서 집적 회로 패키지, 웨이퍼 레벨 패키지 및 혼성 회로 적용에 유용할 수 있다. 또한, 조성물은 배터리 자동 점화 코일, 커패시터, 필터, 모듈, 전위차계, 압력 감응 장치, 레지스터, 스위치, 센서, 변압기, 전압 조절기, LED 칩 캐리어 및 모듈을 위한 LED 코팅과 같은 조명 적용, 밀봉 및 연결식 의료용 및 이식가능 장치, 및 태양 전지 코팅에서 유용할 수 있다.

<54> 본 발명의 조성물 및 비교예의 시험에서 사용되는 시험 절차를 하기에 나타내었다.

<55> **절연 저항**

<56> 커패시터의 절연 저항은 휴렛 패커드(Hewlett Packard) 고저항계를 사용하여 측정한다.

<57> **온도 습도 바이어스 (THB) 시험**

<58> 인쇄배선기판에 내장된 세라믹 커패시터의 THB 시험은 인쇄배선기판을 환경실에 넣고, 커패시터를 85℃, 85% 상대 습도, 및 5 V DC 바이어스에 노출시키는 것을 포함한다. 커패시터의 절연 저항은 24시간 마다 모니터링한다. 커패시터의 불량은 커패시터의 절연 저항이 50 Mohm 미만일 때로 정의된다.

<59> **브라운 옥사이드 시험**

<60> 다음 일련의 단계를 사용하여, 시험 하의 장치를 아토테크(Atotech) 브라운 옥사이드 처리에 노출시킨다. (1) 4% 내지 8%의 H_2SO_4 용액에 40℃에서 60초 동안 담그고, (2) 연수에 실온에서 120초 동안 담그고, (3) 아민을 5% 내지 10% 포함하는 3% 내지 4%의 NaOH 용액에 60℃에서 240초 동안 담그고, (4) 연수에 실온에서 120초 동안 담그고, (5) 첨가제를 포함하는 20 ml/l H_2O_2 및 H_2SO_4 산에 40℃에서 120초 동안 담그고, (6) A 액부 280 ml/l 및 B 액부 40 ml/l의 용액에 40℃에서 120초 동안 담그고, (7) 탈이온수에 실온에서 480초 동안 담근다.

<61> 이어서, 시험 후 커패시터의 절연 저항을 측정하며, 불량은 커패시터가 50 Mohm 미만일 때로 정의된다.

<62> **블랙 옥사이드 시험**

<63> 블랙 옥사이드 방법은 특성 및 범위가 상기한 브라운 옥사이드 절차와 유사하지만, 전형적인 블랙 옥사이드 방법의 산 및 염기 용액은 30%만큼 높은 농도를 가질 수 있다. 따라서, 캡슐화된 유전체의 신뢰성은 30% 황산 및 30% 가성 용액에 각각 2분 및 5분 동안 노출시킨 후 평가한다.

<64> **내부식성 시험**

<65> 캡슐화제의 샘플을 구리 포일 상에 코팅하고, 경화된 샘플을 고정구(fixture)에 고정하여, 구리 포일의 캡슐화제 코팅면을 물 중 3% NaCl 용액과 접촉시키고, 60℃로 가열한다. 본 시험 동안에는, 각각 2V 및 3V DC 바이어스를 적용한다. 내부식성 (R_p)을 10시간의 시험 시간 동안 주기적으로 모니터링한다.

<66> **물 침투 시험**

<67> 캡슐화제의 샘플을 구리 포일 상에 코팅하고, 경화된 샘플을 고정구에 고정하여, 구리 포일의 캡슐화제 코팅면을 물 중 3% NaCl 용액과 접촉시키고, 60℃로 가열한다. 본 시험 동안에는, 바이어스를 적용하지 않는다. 용량 저항으로 표시되는 물 침투 속도를 10시간의 시험 시간 동안 주기적으로 모니터링한다.

<68> **폴리이미드 막 수분 흡수율 시험**

<69> 20 밀 닥터 나이프를 사용하여 1 온스의 구리 포일 기판 상에 폴리이미드 용액을 코팅하는 ASTM D570 방법을 사

용한다. 습윤 코팅을 강제 통풍 오븐에서 190℃에서 약 1시간 동안 건조시켜, 두께가 2 밀인 폴리이미드 막을 수득한다. 시험 방법에 설명되어 있는 바와 같이 5 밀을 초과하는 두께를 수득하기 위해, 건조된 폴리이미드 막의 상부에 2 층을 더 코팅하고, 제2 및 제3 코팅 사이에서 강제 통풍 오븐에서 190℃에서 30분 동안 건조시킨다. 3 층의 코팅을 강제 통풍 오븐에서 190℃에서 1시간 동안 건조시키고, 이어서 질소 퍼징되는 진공 오븐에서 190℃에서 16시간 동안 건조시키거나, 일정 중량이 수득될 때까지 건조시킨다. 상업적으로 이용가능한 산 에칭 기술을 사용하여 구리를 에칭하여, 폴리이미드 막을 구리 기판으로부터 분리한다. 유리된 막에서 1 인치 ×3 인치 치수의 샘플을 절단하고, 120℃에서 1시간 동안 건조시킨다. 띠를 칭량하고, 24시간 동안 탈이온수에 담근다. 샘플을 흡입 건조(blotted drying)시키고, 칭량하여, 물 흡수율을 계산할 수 있도록 중량 증가를 결정한다. 또한, 막 샘플을 85/85 실에 48시간 동안 넣어, 이러한 조건 하에서의 샘플의 취수율을 측정한다.

<70> 하기는 사용되는 각각의 구성성분의 명칭 및 약어의 목록이다.

<71>

6FDA	2,2-비스(3,4-디카르복시페닐)-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판 이무수물
TFMB	4,4'-디아미노-2,2'-비스(트리플루오로메틸)비페닐
6F-AP	2,2'-비스(3-아미노-4-히드록시페닐)헥사플루오로프로판
퓸드 실리카	데구사(Degussa)와 같은 여러 공급원에서 입수가능한 표면적이 높은 실리카
오르가노실록산 기포방지제	와커 실리콘스 코포레이션(Wacker Silicones Corp.)에서 입수가능한 소포제 SWS-203

실 시 예

<72> 실시예 1

<73> 화학적 이미드화를 사용하여 폴리아믹산을 폴리이미드로 전환시켜, 폴리이미드를 제조하였다. 질소 주입구, 기계 교반기 및 응축기가 구비된 건조 3구 둥근 바닥 플라스크에, DMAC 800.45 g, 3,3'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘 (TFMB) 89.98 g, 3,3'-디히드록시-4,4'-디아미노비페닐 (HAB) 3.196 g 및 프탈산 무수물 (분자량을 제어하기 위함) 0.878 g을 첨가하였다.

<74> 상기 교반 용액에, 3,3',4,4'-디페닐술폰 테트라카르복실산 이무수물 (DSDA) 104.87 g을 1시간에 걸쳐 첨가하였다. 폴리아믹산의 용액을, 온도 33℃로 만들고, 가열하지 않고 16시간 동안 교반하였다. 아세트산 무수물 119.56 g을 첨가하고, 이어서 3-피콜린 109.07 g을 첨가하고, 용액을 80℃로 1시간 동안 가열하였다.

<75> 용액을 실온으로 냉각시키고, 용액을 블렌더 내의 과잉의 메탄올에 첨가하여, 생성물 폴리이미드를 침전시켰다. 고체를 여과로 수집하고, 고체를 메탄올 중에 재블렌딩하여, 2회 세척하였다. 생성물을 질소 퍼징되는 진공 오븐에서 150℃에서 16시간 동안 건조시켜, 수평균 분자량이 46,300이고 중량평균 분자량이 93,900인 생성물 188.9 g을 수득하였다. 폴리이미드 중합체의 분자량은 폴리스티렌 표준물을 사용한 크기 배제 크로마토그래피에 의해 수득하였다. 폴리(아믹산)을 화학적으로 탈수시키는데 사용되는 조건 하에서, 일부 페놀기는 아세틸화되었다 (NMR 분석에 의해 결정됨).

<76> 폴리이미드를, 프로필렌글리콜 디아세테이트 (PGDA)/다와놀(등록상표) PPh의 60/40 중량/중량 혼합물 중에 20% 고형분으로 용해시켰다.

<77> 실시예 2

<78> 실시예 1의 절차에 따라, 6FDA 및 TFMB 기재 폴리이미드를 제조하였다. 181 g을 수득하였으며, GPC 분석에 따르면 수평균 분자량은 48,500 g/m이고, 중량평균 분자량은 110,000 g/m이었다. 폴리이미드를 DBE-2 중에 25% 고형분으로 용해시켰다. 폴리이미드를 부틸 카르비톨 아세테이트 중에 25 중량% 고형분으로 또한 용해시켰다.

<79> 실시예 3

<80> 실시예 1의 절차에 따라, 6FDA, TFMB 및 6F-AP 기재 폴리이미드 (90/10 아민 몰 비율)를 제조하였다. 185 g을 수득하였으며, GPC 분석에 따르면 수평균 분자량은 44,200 g/m이고, 중량평균 분자량은 93,000 g/m이었다. 폴리이미드를 부틸 카르비톨 아세테이트 중에 20% 고형분으로 용해시켰다.

<81> 실시예 4

<82> 실시예 1의 절차에 따라, 6FDA, TFMB 및 6F-AP 기재 폴리이미드 (75/25 아민 몰 비율)를 제조하였다. 178 g을 수득하였으며, GPC 분석에 따르면 수평균 분자량은 39,600 g/m이고, 중량평균 분자량은 84,700 g/m이었다. 폴리이미드를 부틸 카르비톨 아세테이트 중에 20% 고형분으로 용해시켰다.

<83> 실시예 5

<84> 하기 조성 및 절차에 따라, 캡슐화제 조성물을 제조하였다.

<85>

물질	중량 (g)
실시예 2로부터의 중합체 용액 (DBE-2)	40
퓸드 실리카 (카브-오-실(CAB-O-SIL) TS-500)	2.5

<86> 혼합물을 각각 0, 50, 100, 200, 250 및 300 psi로 3회 통과시켜 1 밀 간극(gap)으로 롤 밀 처리하여, 잘 분산된 페이스트를 수득하였다.

<87> 시판 96% 알루미나 기판 상의 커패시터를 캡슐화제 조성물로 피복하고, 시험 비히클로서 사용하여, 선택된 화학물질에 대한 캡슐화제의 내성을 결정하였다. 시험 비히클을 도 1A 내지 1G에 도시한 하기 방식으로 제조하였다.

<88> 도 1A에 나타낸 바와 같이, 전극 물질 (이. 아이. 듀폰 드 네모아 앤드 컴파니(E. I. du Pont de Nemours and Company)에서 입수가능한 EP 320)을 알루미나 기판 상에 스크린 인쇄하여, 전극 패턴 (120)을 형성하였다. 도 1B에 나타낸 바와 같이, 전극은 면적이 0.3 인치×0.3 인치였으며, 추후의 단계에서 전극에 연결하는 것을 가능하게 하는 돌출 "핑거(finger)"를 포함하였다. 전극 패턴을 120℃에서 10분 동안 건조시키고, 구리 후막 질소 분위기 소성 조건 하에서 930℃에서 소성시켰다.

<89> 도 1C에 나타낸 바와 같이, 유전체 물질 (이. 아이. 듀폰 드 네모아 앤드 컴파니에서 입수가능한 EP 310)을 전극 상에 스크린 인쇄하여, 유전체 층 (130)을 형성하였다. 유전체 층은 면적이 대략 0.33 인치×0.33 인치였으며, 돌출 핑거 이외의 전극 전체가 피복되었다. 제1 유전체 층을 120℃에서 10분 동안 건조시켰다. 이어서, 제2 유전체 층을 적용하고, 동일한 조건을 사용하여 또한 건조시켰다. 유전체 패턴의 평면도를 도 1D에 나타내었다.

<90> 도 1E에 나타낸 바와 같이, 구리 페이스트 EP 320을 제2 유전체 층 위에 인쇄하여, 전극 패턴 (140)을 형성하였다. 전극은 0.3 인치×0.3 인치였으며, 알루미나 기판으로 연장되는 돌출 핑거를 포함하였다. 구리 페이스트를 120℃에서 10분 동안 건조시켰다.

<91> 이어서, 제1 유전체 층, 제2 유전체 층 및 구리 페이스트 전극을 구리 후막 소성 조건 하에서 930℃에서 공소성시켰다. 도 1F에 나타낸 패턴을 사용하여, 캡슐화제 조성물을 두 핑거 이외의 커패시터 전극 및 유전체 전체 위에 325 메시 스크린을 통해 스크린 인쇄하여, 0.4 인치×0.4 인치의 캡슐화제 층 (150)을 형성하였다. 캡슐화제 층을 120℃에서 10분 동안 건조시켰다. 또다른 캡슐화제 층을 인쇄하고, 120℃에서 10분 동안 건조시켰다. 최종 적층물의 측면도를 도 1G에 나타내었다. 이어서, 두 캡슐화제 층을 질소 하에서 강제 통풍 오븐에서 190℃에서 30분 동안 소부시켰다. 캡슐화제의 최종 경화 두께는 대략 10 ㎛였다.

<92> 캡슐화 후, 커패시터의 평균 용량은 41.4 nF이고, 평균 손실 지수는 1.5%이고, 평균 절연 저항은 2.2 Gohm이었다. 이어서, 시편을 5% 황산 용액에 실온에서 6분 동안 침지시키고, 탈이온수로 세정하고, 이어서 120℃에서 30분 동안 건조시켰다. 산 처리 후, 평균 용량, 손실 지수 및 절연 저항은 각각 40.8 nF, 1.5% 및 1.9 Gohm이었다. 캡슐화되지 않은 시편은 산 및 염기 노출을 견디지 못했다.

<93> 또한, 3 인치 정사각형의 캡슐화제 페이스트를 6" 정사각형의 1 온스의 구리 시트 상에 인쇄하고, 경화시켜, 상기한 내부식성 시험에 적합한 무결함 코팅을 수득하였다. 코팅을 2V 및 3V DC 바이어스 하에서 3% NaCl 용액에 12시간 동안 노출시켰다. 내부식성은 시험 동안 0.01 Hz에서 7×10^{9} ohm.㎠ 초과로 유지되었다.

<94> 물 침투 시험에서, 캡슐화제 막 용량은 450분을 초과하는 액침(immersion) 시간 동안 변화없이 유지되었다. 실시예 11에 나타낸 절차에 따라, 시편을 제조하였다. 상기 시험 시편을 사용하여, 캡슐화제의 접착력은 구리 전극 위에서 2.2 lbf/inch 그리고 커패시터 유전체 위에서 2.8 lbf/inch인 것으로 측정되었다. 막 수분 흡수율 시험에 의해 결정되는 평균 취수율은 85/85 조건 하에서 0.16%였다.

<95> 실시예 6

<96> 실시예 5에 나타낸 절차에 따라, 카브-오-실 TS-500 퓸드 실리카를 11 중량% 함유하는 하기 조성의 캡슐화제를 제조하였다.

<97>

물질	중량 (g)
실시예 2로부터의 중합체 용액 (DBE-2)	40.0 g
퓸드 실리카 (카브-오-실 TS-500)	5 g

<98> 실시예 5에 기재한 바와 같이, 캡슐화제를 알루미나 기판 상에 제조된 커패시터 위에 인쇄하고, 경화시켰다. 이어서, 강산 및 강염기의 존재하의 캡슐화제 안정성을 평가하기 위해, 선택된 시편을 5% 황산 용액에 45℃에서 2분 동안 침지시키고, 탈이온수로 세정하고, 이어서 120℃에서 30분 동안 건조시켰다. 추가의 시편을 5% 수산화나트륨 조에 60℃에서 5분 동안 노출시켰다. 노출 후, 상기 시편을 탈이온수로 또한 세정하고, 건조시킨 후, 시험하였다. 하기 표에 산 및 염기 노출 전후의 커패시터 특성을 요약하였다.

<99>

조건	용량 (nF)	손실 지수 (%)	절연 저항 (Gohm)
캡슐화 후	35.5	1.4	3.4
염기 처리 후	36.9	1.5	4.1
산 처리 후	36.0	1.5	3.7

<100> 캡슐화되지 않은 시편은 산 및 염기 노출을 견디지 못했다.

<101> 3 인치 정사각형의 캡슐화제 페이스트를 6" 정사각형의 1 온스의 구리 시트 상에 또한 인쇄하고, 경화시켜, 상기한 내부식성 시험에 적합한 무결함 코팅을 수득하였다. 코팅을 2V 및 3V DC 바이어스 하에서 3% NaCl 용액에 12시간 동안 노출시켰다. 내부식성은 시험 동안 0.01 Hz에서 7×10^{9} ohm.㎠ 초과로 유지되었다.

<102> 물 침투 시험에서, 캡슐화제 막 용량은 450분을 초과하는 액침 시간 동안 변화없이 유지되었다. 실시예 11에 나타낸 절차에 따라, 시편을 제조하였다. 상기 시험 시편을 사용하여, 캡슐화제의 접착력은 구리 전극 위에서 3.6 lbf/inch 그리고 커패시터 유전체 위에서 4.0 lbf/inch인 것으로 측정되었다. 막 수분 흡수율 시험에 의해 결정되는 평균 취수율은 85/85 조건 하에서 0.12%였다.

<103> 실시예 7

<104> 실시예 5에 나타낸 절차에 따라, 카브-오-실 TS-500 퓸드 실리카를 5.8 중량% 함유하는 하기 조성의 캡슐화제를 제조하였다.

<105>

물질	중량 (g)
실시예 3으로부터의 중합체 용액	40.0 g
퓸드 실리카 (카브-오-실 TS-500)	2.5 g

<106> 실시예 5에 기재된 바와 같이, 캡슐화제를 알루미나 기판 상에 제조된 커패시터 위에 인쇄하고, 경화시켰다. 이어서, 강산 및 강염기 존재하의 캡슐화제 안정성을 평가하기 위해, 선택된 시편을 5% 황산 용액에 45℃에서 2분 동안 침지시키고, 탈이온수로 세정하고, 이어서 120℃에서 30분 동안 건조시켰다. 추가의 시편을 5% 수산화나트륨 조에 60℃에서 5분 동안 노출시켰다. 노출 후, 상기 시편을 탈이온수로 또한 세정하고, 건조시킨 후, 시험하였다. 하기 표에 산 및 염기 노출 전후의 커패시터 특성을 요약하였다.

<107>

조건	용량 (nF)	손실 지수 (%)	절연 저항 (Gohm)
캡슐화 후	39.5	1.5	3.4
염기 처리 후	40.4	1.5	3.1
산 처리 후	39.2	1.5	3.7

<108> 캡슐화되지 않은 시편은 산 및 염기 노출을 견디지 못했다.

<109> 3 인치 정사각형의 캡슐화제 페이스트를 6" 정사각형의 1 온스의 구리 시트 상에 또한 인쇄하고, 경화시켜, 상기한 내부식성 시험에 적합한 무결함 코팅을 수득하였다. 코팅을 2V 및 3V DC 바이어스 하에서 3% NaCl 용액

에 12시간 동안 노출시켰다. 내부식성은 시험 동안 0.01 Hz에서 7×10^{9} ohm.㎠ 초과로 유지되었다.

<110> 물 침투 시험에서, 캡슐화제 막 용량은 450분을 초과하는 액침 시간 동안 변화없이 유지되었다. 실시예 11에 나타낸 절차에 따라, 시편을 제조하였다. 상기 시험 시편을 사용하여, 캡슐화제의 접착력은 구리 전극 위에서 4.2 lbf/inch 그리고 커패시터 유전체 위에서 4.6 lbf/inch인 것으로 측정되었다. 막 수분 흡수율 시험에 의해 결정되는 평균 취수율은 85/85 조건 하에서 0.27%였다.

<111> 실시예 8

<112> 실시예 5에 나타낸 절차에 따라, 카브-오-실 TS-500 퓸드 실리카를 5.8 중량% 함유하는 하기 조성의 캡슐화제를 제조하였다.

<113>

물질	중량 (g)
실시예 4로부터의 중합체 용액	40.0 g
퓸드 실리카 (카브-오-실 TS-500)	2.5 g

<114> 실시예 5에 기재된 바와 같이, 캡슐화제를 알루미나 기판 상에 제조된 커패시터 위에 인쇄하고, 경화시켰다. 이어서, 강산 및 강염기 존재하의 캡슐화제 안정성을 평가하기 위해, 선택된 시편을 5% 황산 용액에 45℃에서 2분 동안 침지시키고, 탈이온수로 세정하고, 이어서 120℃에서 30분 동안 건조시켰다. 추가의 시편을 5% 수산화나트륨 조에 60℃에서 5분 동안 노출시켰다. 노출 후, 상기 시편을 탈이온수로 또한 세정하고, 건조시킨 후, 시험하였다. 하기 표에 산 및 염기 노출 전후의 커패시터 특성을 요약하였다.

<115>

조건	**용량 (nF)**	**손실 지수 (%)**	**절연 저항 (Gohm)**
캡슐화 후	42.5	1.4	4.1
염기 처리 후	41.4	1.5	3.9
산 처리 후	40.2	1.4	3.7

<116> 캡슐화되지 않은 시편은 산 및 염기 노출을 견디지 못했다.

<117> 3 인치 정사각형의 캡슐화제 페이스트를 6" 정사각형의 1 온스의 구리 시트 상에 또한 인쇄하고, 경화시켜, 상기한 내부식성 시험에 적합한 무결함 코팅을 수득하였다. 코팅을 2V 및 3V DC 바이어스 하에서 3% NaCl 용액에 12시간 동안 노출시켰다. 내부식성은 시험 동안 0.01 Hz에서 7×10^{9} ohm.㎠ 초과로 유지되었다.

<118> 물 침투 시험에서, 캡슐화제 막 용량은 450분을 초과하는 액침 시간 동안 변화없이 유지되었다. 실시예 11에 나타낸 절차에 따라, 시편을 제조하였다. 상기 시험 시편을 사용하여, 캡슐화제의 접착력은 구리 전극 위에서 4.1 lbf/inch 그리고 커패시터 유전체 위에서 4.4 lbf/inch인 것으로 측정되었다. 막 수분 흡수율 시험에 의해 결정되는 평균 취수율은 85/85 조건 하에서 0.31%였다.

<119> 실시예 9

<120> 실시예 5에 기재된 바와 같이, 실시예 3으로부터의 중합체 용액 기재 캡슐화제를 알루미나 기판 상에 제조된 커패시터 위에 인쇄하고, 경화시켰다. 상기 샘플에는 실리카가 첨가되지 않아서, 롤 밀 처리가 필요 없었다. 이어서, 강산 및 강염기의 존재하의 캡슐화제 안정성을 평가하기 위해, 선택된 시편을 5% 황산 용액에 45℃에서 2분 동안 침지시키고, 탈이온수로 세정하고, 이어서 120℃에서 30분 동안 건조시켰다. 추가의 시편을 5% 수산화나트륨 조에 60℃에서 5분 동안 노출시켰다. 노출 후, 상기 시편을 탈이온수로 또한 세정하고, 건조시킨 후, 시험하였다. 하기 표에 산 및 염기 노출 전후의 커패시터 특성을 요약하였다.

<121>

조건	**용량 (nF)**	**손실 지수 (%)**	**절연 저항 (Gohm)**
캡슐화 후	38.5	1.5	3.1
염기 처리 후	39.4	1.5	3.9
산 처리 후	39.2	1.5	3.2

<122> 캡슐화되지 않은 시편은 산 및 염기 노출을 견디지 못했다.

<123> 3 인치 정사각형의 캡슐화제 페이스트를 6" 정사각형의 1 온스의 구리 시트 상에 또한 인쇄하고, 경화시켜, 상

기한 내부식성 시험에 적합한 무결함 코팅을 수득하였다. 코팅을 2V 및 3V DC 바이어스 하에서 3% NaCl 용액에 12시간 동안 노출시켰다. 내부식성은 시험 동안 0.01 Hz에서 7×10^{9} ohm.㎠ 초과로 유지되었다.

<124> 물 침투 시험에서, 캡슐화제 막 용량은 450분을 초과하는 액침 시간 동안 변화없이 유지되었다. 실시예 11에 나타낸 절차에 따라, 시편을 제조하였다. 상기 시험 시편을 사용하여, 캡슐화제의 접착력은 구리 전극 위에서 4.4 lbf/inch 그리고 커패시터 유전체 위에서 4.8 lbf/inch인 것으로 측정되었다. 막 수분 흡수율 시험에 의해 결정되는 평균 취수율은 85/85 조건 하에서 0.29%였다.

<125> 실시예 10

<126> 실시예 5에 기재된 바와 같이, 실시예 4로부터의 중합체 용액 기재 캡슐화제를 알루미나 기판 상에 제조된 커패시터 위에 인쇄하고, 경화시켰다. 상기 샘플에는 실리카가 첨가되지 않아서, 롤 밀 처리가 필요 없었다. 이어서, 강산 및 강염기 존재하의 캡슐화제 안정성을 평가하기 위해, 선택된 시편을 5% 황산 용액에 45℃에서 2분 동안 침지시키고, 탈이온수로 세정하고, 이어서 120℃에서 30분 동안 건조시켰다. 추가의 시편을 5% 수산화나트륨 조에 60℃에서 5분 동안 노출시켰다. 노출 후, 상기 시편을 탈이온수로 또한 세정하고, 건조시킨 후, 시험하였다. 하기 표에 산 및 염기 노출 전후의 커패시터 특성을 요약하였다.

<127>

조건	용량 (nF)	손실 지수 (%)	절연 저항 (Gohm)
캡슐화 후	41.7	1.4	3.9
염기 처리 후	42.4	1.5	3.1
산 처리 후	43.2	1.5	3.6

<128> 캡슐화되지 않은 시편은 산 및 염기 노출을 견디지 못했다.

<129> 3 인치 정사각형의 캡슐화제 페이스트를 6" 정사각형의 1 온스의 구리 시트 상에 또한 인쇄하고, 경화시켜, 상기한 내부식성 시험에 적합한 무결함 코팅을 수득하였다. 코팅을 2V 및 3V DC 바이어스 하에서 3% NaCl 용액에 12시간 동안 노출시켰다. 내부식성은 시험 동안 0.01 Hz에서 7×10^{9} ohm.㎠ 초과로 유지되었다.

<130> 물 침투 시험에서, 캡슐화제 막 용량은 450분을 초과하는 액침 시간 동안 변화없이 유지되었다. 실시예 11에 나타낸 절차에 따라, 시편을 제조하였다. 상기 시험 시편을 사용하여, 캡슐화제의 접착력은 구리 전극 위에서 4.1 lbf/inch 그리고 커패시터 유전체 위에서 4.3 lbf/inch인 것으로 측정되었다. 막 수분 흡수율 시험에 의해 결정되는 평균 취수율은 85/85 조건 하에서 0.33%였다.

<131> 실시예 11

<132> 실시예 5에 기재된 바와 같이, 실시예 2로부터의 중합체 용액 (부틸 카르비톨 아세테이트 용매) 기재 캡슐화제를 알루미나 기판 상에 제조된 커패시터 위에 인쇄하고, 경화시켰다. 상기 샘플에는 실리카가 첨가되지 않아서, 롤 밀 처리가 필요 없었다. 이어서, 강산 및 강염기 존재하의 캡슐화제 안정성을 평가하기 위해, 선택된 시편을 5% 황산 용액에 45℃에서 2분 동안 침지시키고, 탈이온수로 세정하고, 이어서 120℃에서 30분 동안 건조시켰다. 추가의 시편을 5% 수산화나트륨 조에 60℃에서 5분 동안 노출시켰다. 노출 후, 상기 시편을 탈이온수로 또한 세정하고, 건조시킨 후, 시험하였다. 하기 표에 산 및 염기 노출 전후의 커패시터 특성을 요약하였다.

<133>

조건	용량 (nF)	손실 지수 (%)	절연 저항 (Gohm)
캡슐화 후	38.7	1.4	3.2
염기 처리 후	39.4	1.5	3.1
산 처리 후	38.2	1.4	3.3

<134> 캡슐화되지 않은 시편은 산 및 염기 노출을 견디지 못했다.

<135> 3 인치 정사각형의 캡슐화제를 페이스트 6" 정사각형의 1 온스의 구리 시트 상에 또한 인쇄하고, 경화시켜, 상기한 내부식성 시험에 적합한 무결함 코팅을 수득하였다. 코팅을 2V 및 3V DC 바이어스 하에서 3% NaCl 용액에 12시간 동안 노출시켰다. 내부식성은 시험 동안 0.01 Hz에서 7×10^{9} ohm.㎠ 초과로 유지되었다.

<136> 물 침투 시험에서, 캡슐화제 막 용량은 450분을 초과하는 액침 시간 동안 변화없이 유지되었다. 실시예 11에

나타낸 절차에 따라, 시편을 제조하였다. 상기 시험 시편을 사용하여, 캡슐화제의 접착력은 구리 전극 위에서 3.6 lbf/inch 그리고 커패시터 유전체 위에서 3.8 lbf/inch인 것으로 측정되었다. 막 수분 흡수율 시험에 의해 결정되는 평균 취수율은 85/85 조건 하에서 0.23%였다.

<137> 실시예 12

<138> 시험 구조체로서 사용하기 위해, 하기 방법을 사용하여 포일상소성 커패시터를 제조하였다. 도 2A에 나타낸 바와 같이, 1 온스의 구리 포일 (210)을, 예비 인쇄물로서의 구리 페이스트 EP 320 (이. 아이. 듀폰 드 네모아 앤드 컴파니에서 입수가능함)을 포일에 적용함으로써 예비 처리하여, 패턴 (215)를 형성하고, 구리 후막 소성 조건 하에서 930℃에서 소성시켰다. 각각의 예비 인쇄물 패턴은 대략 1.67 cm×1.67 cm였다. 예비 인쇄물의 평면도를 도 2B에 나타내었다.

<139> 도 2C에 나타낸 바와 같이, 유전체 물질 (이. 아이. 듀폰 드 네모아 앤드 컴파니에서 입수가능한 EP 310)을 예비 처리된 포일의 예비 인쇄물 상에 스크린 인쇄하여, 패턴 (220)을 형성하였다. 유전체 층의 면적은 1.22 cm × 1.22 cm이고, 예비 인쇄물의 패턴 내였다. 제1 유전체 층을 120℃에서 10분 동안 건조시켰다. 이어서, 제2 유전체 층을 적용하고, 동일한 조건을 사용하여 또한 건조시켰다.

<140> 도 2D에 나타낸 바와 같이, 구리 페이스트 EP 320을 제2 유전체 층 위에 그리고 유전체의 면적 내에 인쇄하여, 전극 패턴 (230)을 형성하고, 120℃에서 10분 동안 건조시켰다. 전극의 면적은 0.9 cm× 0.9 cm였다.

<141> 이어서, 제1 유전체 층, 제2 유전체 층 및 구리 페이스트 전극을 구리 후막 소성 조건 하에서 930℃에서 공소성시켰다.

<142> 도 2E에 나타낸 패턴을 사용하여, 실시예 6에 기재한 캡슐화제 조성물을 커패시터 위에 325 메시 스크린을 통해 이중 인쇄하여, 캡슐화제 층 (240)을 형성하였다. 여러 프로파일을 사용하여, 캡슐화제를 건조시키고, 경화시켰다. 경화된 캡슐화제의 두께는 대략 10 ㎛였다. 구조체의 평면도를 도 2F에 나타내었다. 포일의 소자 면을 400 psi에서 375°F에서 90분 동안 1080 BT 수지 프리프레그 (250)에 적층하여, 도 2G에 나타낸 구조체를 형성하였다. 프리프레그의 캡슐화제에 대한 접착력은 IPC-TM-650 접착력 시험 번호 2.4.9를 사용하여 시험하였다. 접착력 결과를 하기에 나타내었으며, 이는 커패시터 위에서의 프리프레그에 대한 접착력이 광범위한 가열 조건에서 매우 이용가능함을 나타내었다.

<143>

건조 순환	경화 순환	Cu 위의 캡슐화제 (lbf/inch)	커패시터 위의 캡슐화제 (lbf/inch)
80℃/5 min	190℃/30 min	3.6	3.9
100℃/5 min	150℃/30 min	3.8	4.1
120℃/10 min	190℃/30 min	3.5	3.7

도면의 간단한 설명

<19> 도 1A는 전기 물질을 알루미나 기판 상에 스크린 인쇄하여 패턴을 형성하는 것의 예시이다.

<20> 도 1B는 추후의 단계에서 전극에 연결하는 것을 가능하게 하는 돌출부(protrusion)의 도시이다.

<21> 도 1C는 유전체 물질을 전극 (130) 상에 스크린 인쇄하여 제1 유전체 층을 형성하는 것의 예시이다. 제1 유전체 층을 건조시킨 후, 제2 유전체 층을 적용한다.

<22> 도 1D는 유전체 패턴의 평면도이다.

<23> 도 1E는 구리 페이스트를 제2 층 위에 인쇄하는 것의 예시이다.

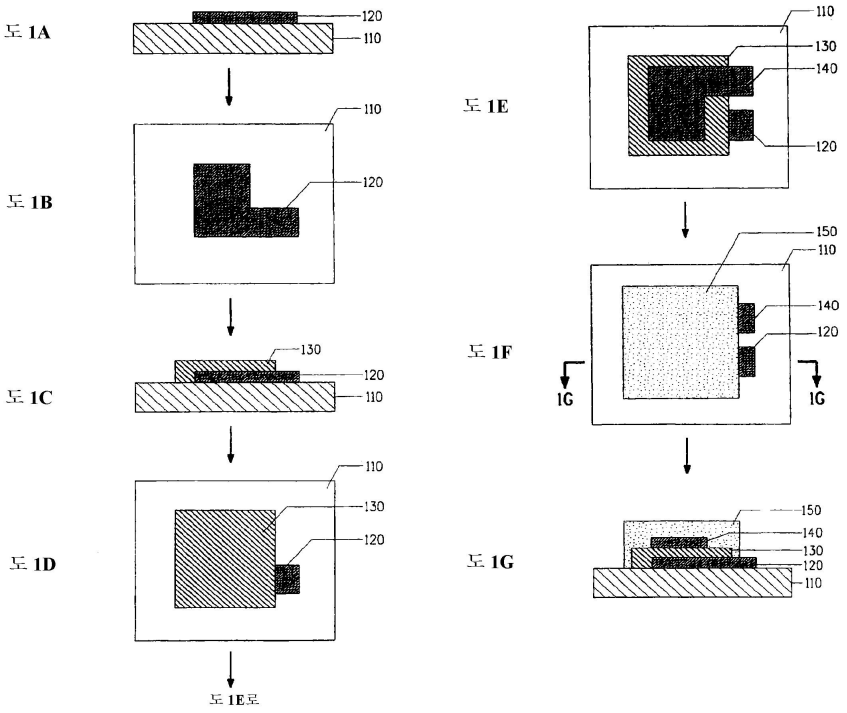
<24> 도 1F는 캡슐화제 패턴을 커패시터 전극 및 유전체 위에 메시 스크린을 통해 스크린 인쇄하는데 사용된 패턴의 예시이다.

<25> 도 1G는 캡슐화제 층을 스크린 인쇄한 후의 최종 적층물의 측면도이다.

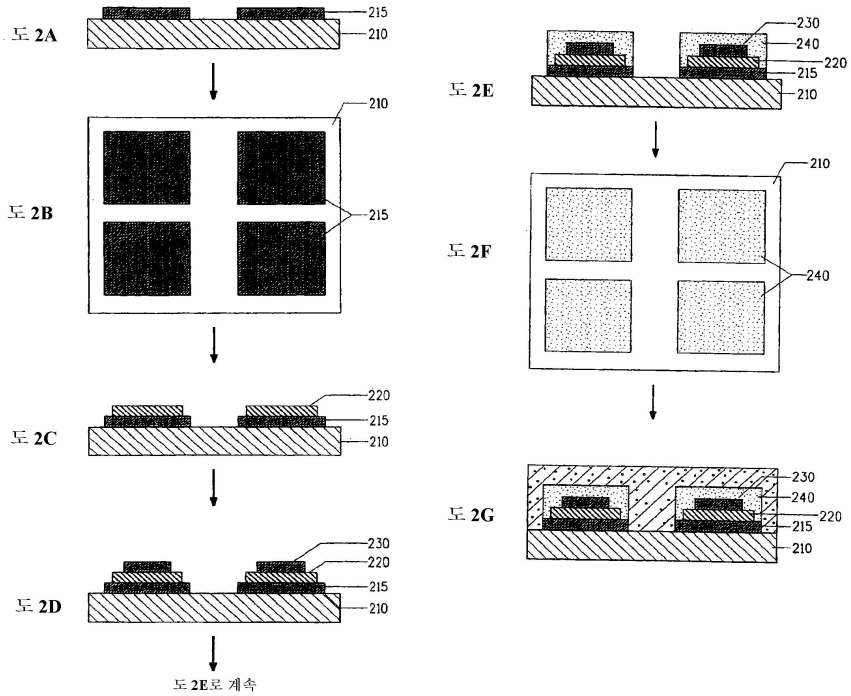
<26> 도 2A 내지 2G는 실시예 12에 기재된 방법을 사용하여 포일상소성 커패시터를 제조하는 것의 예시이다.

도면

도면1


도 1A
120
110
도 1B
110
120
도 1C
130
120
110
도 1D
110
130
120
도 1E로
도 1E
110
130
140
120
도 1F
150
110
140
120
1G
1G
도 1G
150
140
130
120
110

도면2


도 2A
215
210
도 2B
210
215
도 2C
220
215
210
도 2D
230
220
215
210
도 2E로 계속
도 2E
230
240
220
215
210
도 2F
210
240
도 2G
230
240
220
215
210