



등록특허 10-2309828



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년10월08일
(11) 등록번호 10-2309828
(24) 등록일자 2021년09월30일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B32B 27/28 (2006.01) *B32B 27/08* (2006.01)
B32B 27/18 (2006.01) *B32B 27/20* (2006.01)
B32B 7/12 (2019.01) *C08G 73/10* (2006.01)
C08K 3/04 (2006.01) *C08K 3/36* (2006.01)
C09J 163/00 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
B32B 27/281 (2013.01)
B32B 27/08 (2021.01)
- (21) 출원번호 10-2016-7015292
- (22) 출원일자(국제) 2014년12월10일
심사청구일자 2019년10월22일
- (85) 번역문제출일자 2016년06월09일
- (65) 공개번호 10-2016-0096608
- (43) 공개일자 2016년08월16일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2014/069503
- (87) 국제공개번호 WO 2015/089161
국제공개일자 2015년06월18일
- (30) 우선권주장
61/915,690 2013년12월13일 미국(US)

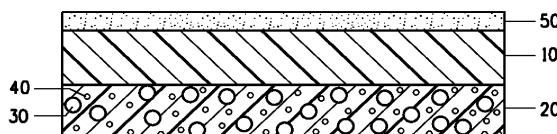
- (56) 선행기술조사문현
KR1020110125264 A*
KR1020120055578 A*
KR1020120027178 A
JP2013195452 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문현

전체 청구항 수 : 총 10 항

심사관 : 박현철

(54) 발명의 명칭 **다층 필름****(57) 요약**

본 발명은 L* 색상이 30 미만이고 60 도 광택 값이 10 미만인 다층 필름에 관한 것이다. 다층 필름은 제1 폴리 이미드 층과 제2 폴리 이미드 층을 갖는다. 제2 폴리 이미드 층은 45 내지 67 wt%의 폴리 이미드, 14 wt% 초과의 실리카 소광제 또는 실리카 소광제와 적어도 하나의 추가의 소광제의 혼합물 및 적어도 하나의 서브마이크로미터 카본 블랙을 포함하며, 서브마이크로미터 카본 블랙과 폴리 이미드의 총량은 85 wt% 미만 45 wt% 초과이다.

대 표 도 - 도1

(52) CPC특허분류

B32B 27/18 (2013.01)

B32B 27/20 (2013.01)

B32B 7/12 (2019.01)

C08G 73/1042 (2013.01)

C08G 73/1071 (2013.01)

C08K 3/04 (2013.01)

C08K 3/36 (2013.01)

C09J 163/00 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

다층 필름으로서,

a. 폴리이미드의 총 이무수물 함량을 기준으로 50 몰% 이상의 방향족 이무수물과, 폴리이미드의 총 다이아민 함량을 기준으로 50 몰% 이상의 방향족 다이아민으로부터 유도된 폴리이미드를 포함하는, 두께 8 내지 130 마이크로미터의 제1 폴리이미드 층;

b. 제1 폴리이미드 층과 직접 접촉하는, 두께 0.5 내지 25 마이크로미터의 제2 폴리이미드 층을 포함하고, 상기 제2 폴리이미드 층은

i) 폴리이미드의 총 이무수물 함량을 기준으로 50 몰% 이상의 방향족 이무수물과, 폴리이미드의 총 다이아민 함량을 기준으로 50 몰% 이상의 방향족 다이아민으로부터 유도된 45 내지 67 wt%의 폴리이미드;

ii) 14 wt% 초과의 실리카 소광제(matting agent) 또는 실리카 소광제와 적어도 하나의 추가의 소광제의 혼합물; 및

iii) 적어도 하나의 서브마이크로미터(submicron) 카본 블랙 - 서브마이크로미터 카본 블랙과 폴리이미드의 총량은 85 wt % 미만 45 wt% 초과임 -;

을 포함하며,

L* 색상이 30 미만이고 60 도 광택 값(60 degree gloss value)이 10 미만인 다층 필름.

청구항 2

제1항에 있어서, 제1 폴리이미드 층이

i) 1 내지 15 wt%의 저전도성 카본 블랙 또는

ii) 1 내지 40 wt%의 안료 또는 염료

를 추가로 포함하는 다층 필름.

청구항 3

제2항에 있어서, 제1 폴리이미드 층이 실리카, 알루미나, 지르코니아, 질화붕소, 황산바륨, 폴리이미드 입자, 인산칼슘, 활석 또는 이들의 혼합물로부터 선택된 1 내지 20 wt%의 소광제를 추가로 포함하는 다층 필름.

청구항 4

제2항에 있어서, 제1 폴리이미드 층이 평균 입자 크기 2 내지 9 마이크로미터의 카본 블랙인 1 내지 20 wt%의 소광제를 추가로 포함하는 다층 필름.

청구항 5

제2항에 있어서, 제1 폴리이미드 층이 1 내지 20 wt%의 소광제를 추가로 포함하며, 소광제가

i) 평균 입자 크기 2 내지 9 마이크로미터의 카본 블랙; 및

ii) 실리카, 알루미나, 지르코니아, 질화붕소, 황산바륨, 폴리이미드 입자, 인산칼슘, 활석 또는 이들의 혼합물

의 혼합물인 다층 필름.

청구항 6

제1항에 있어서, 제2 폴리이미드 층과 대향하는 제1 폴리이미드 층과 직접 접촉하는 접착제 층을 추가로 포함하

는 다층 필름.

청구항 7

제1항에 있어서, 제1 폴리이미드 층의 폴리이미드가 파이로멜리트산 이무수물 및 4,4'-옥시다이아닐린으로부터 유도되고, 제2 폴리이미드 층의 폴리이미드가

- i) 파이로멜리트산 이무수물 및 4,4'-옥시다이아닐린,
- ii) 파이로멜리트산 이무수물, 4,4'-옥시다이아닐린 및 파라페닐렌다이아민 또는
- iii) 파이로멜리트산 이무수물과 4,4'-옥시다이아닐린의 블록 및 파이로멜리트산 이무수물과 파라페닐렌다이아민의 블록

으로부터 유도되는 다층 필름.

청구항 8

제1항에 있어서, 제2 폴리이미드 층과 대향하는 제1 폴리이미드 층과 직접 접촉하는, 두께 0.5 내지 25 마이크로미터의 제3 폴리이미드 층을 추가로 포함하고, 제3 폴리이미드 층이

- i) 폴리이미드의 총 이무수물 함량을 기준으로 50 몰% 이상의 방향족 이무수물과, 폴리이미드의 총 다이아민 함량을 기준으로 50 몰% 이상의 방향족 다이아민으로부터 유도된 45 내지 67 wt%의 폴리이미드;
- ii) 14 wt% 초파의 소광제 또는 소광제의 혼합물; 및
- iii) 적어도 하나의 서브마이크로미터 카본 블랙 - 서브마이크로미터 카본 블랙과 폴리이미드의 총량은 85 wt % 미만 45 wt% 초파임-

을 포함하는 다층 필름.

청구항 9

제8항에 있어서, 제3 폴리이미드 층 중의 소광제가

- i) 평균 입자 크기 2 내지 9 마이크로미터의 카본 블랙; 및
- ii) 실리카, 알루미나, 지르코니아, 질화붕소, 황산바륨, 폴리이미드 입자, 인산칼슘, 활석 또는 이들의 혼합물

의 혼합물인 다층 필름.

청구항 10

제8항에 있어서, 제2 폴리이미드 층, 제2 폴리이미드 층의 표면 상의 제3 폴리이미드 층 또는 제1 폴리이미드 층과 대향하는 제3 폴리이미드 층과 직접 접촉하는 접착제 층을 추가로 포함하는 다층 필름.

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 일반적으로 다층 필름에 관한 것이다. 더욱 구체적으로, 다층 필름은 소광제 및 서브마이크로미터 (submicron) 카본 블랙을 함유하는 제1 폴리이미드 층 및 제2 폴리이미드 층을 갖는다.

배경 기술

[0002] 외관이 무광택(matte)이고, 특정 색상, 취급 및 회로 프로세싱(circuit processing)에 대한 내구성을 가지며, 커버레이(cover lay)로 사용될 경우, 커버레이에 의해 보호되는 전자 구성요소의 원하지 않는 시각적 검사에 대한 안전성을 제공하는 전자 응용을 위한 폴리이미드 필름에 대한 산업의 요구가 증가하고 있다. 단일 층 무광택 광택(matte luster) 필름은 산업이 요구하는 짙고 깊은 포화된 색상(saturated color)을 제공하는 30 미만의 L* 색상을 가지지 않는다. 전형적으로, 소광제(matting agent)의 양이 증가될 수록, 필름의 색상은 무채색(muted)이 된다. 소광제의 영향으로 증가된 표면 조도(surface roughness)는 안료 색상이 희석되어, 더 밝고 덜 포화되어 보인다. 이는, 정반사(백색광)의 증가된 산란에 의한 (안료 색상이 감지되는) 확산 반사의 희석으로 발생된다. 표면이 거칠수록, 광택은 낮아지고 정반사의 산란은 커진다. 따라서, 광택이 감소할수록, L* (명도)가 전형적으로 증가한다. 착색제를 더 많이 첨가하는 것은 L* 색상을 감소시키지 않는다. 따라서, 낮은 광택과 낮은 L* 색상을 동시에 달성하는 것이 어렵다.

[0003] 이러한 이유로, 외관이 무광택이고, 짙고 깊은 포화된 색상을 갖는 것뿐만 아니라, 허용 가능한 전기적 특성 (예를 들어, 유전 강도), 기계적 특성, 및 취급 및 회로 프로세싱에 대한 내구성을 가지면서, 커버레이로 사용될 경우 시각적 안전성을 제공하기 충분한 광학 밀도를 제공하는 폴리이미드 필름에 대한 필요성이 존재한다.

발명의 내용

[0004] 본 발명은,

[0005] a. 폴리이미드의 총 이무수물 함량을 기준으로 50 몰% 이상의 방향족 이무수물과, 폴리이미드의 총 다이아민 함량을 기준으로 50 몰% 이상의 방향족 다이아민으로부터 유도된 폴리이미드를 포함하는, 두께 8 내지 130 마이크로미터의 제1 폴리이미드 층;

[0006] b. 제1 폴리이미드 층과 직접 접촉하는, 두께 0.5 내지 25 마이크로미터의 제2 폴리이미드 층을 포함하고, 상기 제2 폴리이미드 층은

- [0007] i) 폴리이미드의 총 이무수물 함량을 기준으로 50 몰% 이상의 방향족 이무수물과, 폴리이미드의 총 다이아민 함량을 기준으로 50 몰% 이상의 방향족 다이아민으로부터 유도된 45 내지 67 wt%의 폴리이미드;
- [0008] ii) 14 wt% 초과의 실리카 소광제 또는 실리카 소광제와 적어도 하나의 추가의 소광제의 혼합물; 및
- [0009] iii) 적어도 하나의 서브마이크로미터 카본 블랙 - 서브마이크로미터 카본 블랙과 폴리이미드의 총량은 85 wt% 미만 45 wt% 초과임-을 포함하며,
- [0010] L* 색상이 30 미만이고 60도 광택 값(60 degree gloss value)이 10 미만인 다층 필름에 관한 것이다

도면의 간단한 설명

- [0011] 도 1은 본 발명의 일 실시 형태에 따른 제2 폴리이미드 층과 대향하는 제1 폴리이미드 층과 직접 접촉하는 접착제 층을 도시한다.
- 도 2는 제3 폴리이미드 층, 제1 폴리이미드 층으로부터 가장 먼 제2 폴리이미드 층의 표면 상에 제2 폴리이미드 층과 직접 접촉하는 접착제 층을 도시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0012] 정의
- [0013] 또한, 부정관사("a" 또는 "an")의 사용은 본 발명의 요소 및 구성요소를 설명하기 위해 사용된다. 이는 단지 편의상 그리고 본 발명의 일반적인 의미를 제공하기 위해 주어진다. 이러한 기재는 하나 또는 적어도 하나를 포함하는 것으로 파악되어야 하며, 단수형은 그 수가 명백하게 단수임을 의미하는 것이 아니라면 복수형을 또한 포함한다.
- [0014] 본 명세서에 사용되는 바와 같은 용어 "폴리아믹산"은 이무수물과 다이아민의 조합으로부터 유도되고, 폴리이미드로 변환될 수 있는 임의의 폴리이미드 전구체 재료를 포함하고자 하는 것이다.
- [0015] 본 명세서에 사용되는 바와 같은 용어 "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.
- [0016] 본 발명은 허용가능한 전기적 특성, 기계적 특성, 및 취급 및 회로 프로세싱에 대한 내구성을 유지하면서, 원하는 30 미만의 L* 색상과 10 미만의 60도 광택을 달성한 다층 필름에 관한 것이다. 다층 필름은 제1 폴리이미드 층과 제2 폴리이미드 층을 포함한다.

제1 폴리이미드 층

- [0018] 제1 폴리이미드 층은 폴리이미드의 총 이무수물 함량을 기준으로 50 몰% 이상의 방향족 이무수물과 폴리이미드의 총 다이아민 함량을 기준으로 50 몰% 이상의 방향족 다이아민으로부터 유도된다. 본 명세서에 사용되는 바와 같은 용어 "이무수물"은 이의 전구체, 유도체 또는 유사체를 포함하는 것으로 의도되는데, 이들은 기술적으로는 이무수물이 아닐 수 있지만, 그럼에도 불구하고 다이아민과 반응하여 폴리아믹산을 형성할 것이며, 이 폴리아믹산은 다시 폴리이미드로 변환될 수 있을 것이다. 본 명세서에 사용되는 바와 같은 용어 "다이아민"은 이의 전구체, 유도체 또는 유사체를 포함하는 것으로 의도되는데, 이들은 기술적으로는 다이아민이 아닐 수 있지만, 그럼에도 불구하고 이무수물과 반응하여 폴리아믹산을 형성할 것이며, 이 폴리아믹산은 다시 폴리이미드로 변환될 수 있을 것이다.

- [0019] 일 실시 형태에서, 방향족 이무수물은

- [0020] 파이로멜리트산 이무수물;

- [0021] 3,3',4,4'-바이페닐 테트라카르복실산 이무수물;

- [0022] 3,3',4,4'-벤조페논 테트라카르복실산 이무수물;

- [0023] 4,4'-옥시다이프탈산 무수물;

- [0024] 3,3',4,4'-다이페닐 셀론 테트라카르복실산 이무수물;

- [0025] 2,2-비스(3,4-다이카르복시페닐) 헥사플루오로프로판;

- [0026] 비스페놀 A 이무수물; 및
- [0027] 이들의 혼합물 및 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0028] 다른 실시 형태에서, 방향족 이무수물은
- [0029] 2,3,6,7-나프탈렌 테트라카르복실산 이무수물;
- [0030] 1,2,5,6-나프탈렌 테트라카르복실산 이무수물;
- [0031] 2,2',3,3'-바이페닐 테트라카르복실산 이무수물;
- [0032] 2,2-비스(3,4-다이카르복시페닐) 프로판 이무수물;
- [0033] 비스(3,4-다이카르복시페닐) 셀론 이무수물;
- [0034] 3,4,9,10-페릴렌 테트라카르복실산 이무수물;
- [0035] 1,1-비스(2,3-다이카르복시페닐) 에탄 이무수물;
- [0036] 1,1-비스(3,4-다이카르복시페닐) 에탄 이무수물;
- [0037] 비스(2,3-다이카르복시페닐) 메탄 이무수물;
- [0038] 비스(3,4-다이카르복시페닐) 메탄 이무수물;
- [0039] 옥시다이프탈산 이무수물;
- [0040] 비스(3,4-다이카르복시페닐) 셀론 이무수물;
- [0041] 이들의 혼합물 및 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0042] 일부 실시 형태에서, 적합한 지방족 이무수물의 예에는 사이클로부탄 이무수물; [1S*,5R*,6S*]-3-옥사바이사이클로[3.2.1]옥탄-2,4-다이온-6-스페로-3-(테트라하이드로푸란-2,5-다이온); 및 이들의 혼합물이 포함되지만 이에 한정되지 않는다.
- [0043] 일부 실시 형태에서, 방향족 다이아민은 3,4'-옥시다이아닐린; 1,3-비스-(4-아미노페녹시) 벤젠; 4,4'-옥시다이아닐린; 1,4-다이아미노벤젠; 1,3-다이아미노벤젠; 2,2'-비스(트라이플루오로메틸) 벤지텐; 4,4'-다이아미노바이페닐; 4,4'-다이아미노다이페닐 설파이드; 9,9'-비스(4-아미노)플루오린; 이들의 혼합물 및 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0044] 다른 실시 형태에서, 방향족 다이아민은 4,4'-다이아미노다이페닐 프로판; 4,4'-다이아미노 다이페닐 메탄; 벤지딘; 3,3'-다이클로로벤지딘; 3,3'-다이아미노 다이페닐 셀론; 4,4'-다이아미노 다이페닐 셀론; 1,5-다이아미노 나프탈렌; 4,4'-다이아미노 다이페닐 다이에틸실란; 4,4'-다이아미노 다이페닐실란; 4,4'-다이아미노 다이페닐 에틸 포스핀 옥사이드; 4,4'-다이아미노 다이페닐 N-메틸 아민; 4,4'-다이아미노 다이페닐 N-페닐 아민; 1,4-다이아미노벤젠 (p-페닐렌 다이아민); 1,2-다이아미노벤젠; 이들의 혼합물 및 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0045] 일부 실시 형태에서, 적합한 지방족 다이아민의 예에는 헥사메틸렌 다이아민, 도데케인 다이아민, 사이클로헥산 다이아민 및 이들의 혼합물이 포함된다.
- [0046] 일 실시 형태에서, 제1 폴리이미드 층은 파이로멜리트산 이무수물과 4,4'-옥시다이아닐린으로부터 유도된 폴리이미드를 포함한다.
- [0047] 일부 실시 형태에서, 제1 폴리이미드 층은 8, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 110, 120 및 130 마이크로미터 층 임의의 2개 사이의 그리고 이들을 포함하는 두께이다. 다른 실시 형태에서, 제1 폴리이미드 층은 8 내지 130 마이크로미터 두께이다. 다른 실시 형태에서, 제1 폴리이미드 층은 10 내지 30 마이크로미터 두께이다. 다른 실시 형태에서, 제1 폴리이미드 층은 12 내지 25 마이크로미터 두께이다.
- [0048] 제1 폴리이미드 층은 1 내지 15 wt% 저전도성 카본 블랙을 임의로 함유할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 제1 폴리이미드 층은 1, 5, 10 및 15 wt% 중 임의의 2개 사이의 그리고 이들을 포함하는 저전도성 카본 블랙을 함유한다. 또 다른 실시 형태에서, 제1 폴리이미드 층은 2 내지 9 wt% 저전도성 카본 블랙을 함유한다.
- [0049] 저전도성 카본 블랙은 채널 타입 블랙(channel type black), 퍼니스 블랙(furnace black) 또는 램프 블랙(lamp

black)을 의미하고자 하는 것이다. 일부 실시 형태에서, 저전도성 카본 블랙은 표면 산화된 카본 블랙이다. (카본 블랙의) 표면 산화의 정도를 평가하기 위한 하나의 방법은 카본 블랙의 휘발성 물질 함량을 측정하는 것이다. 휘발성 물질 함량은 7분 동안 950°C에서 하소될 때의 중량 손실을 계산함으로써 측정될 수 있다. 일반적으로 말하면, 고도로 표면 산화된 카본 블랙(고 휘발성 물질 함량)은 폴리아믹산 용액(폴리이미드 전구체) 중에 용이하게 분산될 수 있으며, 이 폴리아믹산 용액은 다시 본 발명의 (잘 분산된) 충전된 폴리이미드 기본 중합체로 이미드화될 수 있다. 카본 블랙 입자 (응집체)가 서로 접촉되어 있지 않다면, 전자 터널링, 전자 호평 또는 기타 전자 흐름 메커니즘이 일반적으로 억제되어, 보다 낮은 전기 전도성을 가져온다고 생각된다. 일부 실시 형태에서, 저전도성 카본 블랙은 휘발성 물질 함량이 1% 이상이다. 일부 실시 형태에서, 저전도성 카본 블랙은 휘발성 물질 함량이 5%, 9% 또는 13% 이상이다. 일부 실시 형태에서, 퍼니스 블랙은 휘발성 물질 함량을 증가시키기 위하여 표면 처리될 수 있다. 전형적으로, 저전도성 카본 블랙은 pH가 6미만이다.

[0050]

분리된 카본 블랙 입자 (응집체)의 균일한 분산은 전기 전도성을 감소시킬 뿐만 아니라 추가로 균일한 색도를 생성하는 경향이 있다. 일부 실시 형태에서, 저전도성 카본 블랙은 밀링(milling)된다. 일부 실시 형태에서, 저전도성 카본 블랙의 평균 입자 크기는 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9 및 1.0 마이크로미터 중 임의의 2개 사이 (및 임의로 이들 2개를 포함함)이다.

[0051]

제1 폴리이미드 층은 안료 또는 염료 1 내지 40 wt%를 임의로 함유할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 제1 폴리이미드 층은 안료 및 염료의 혼합물 1 내지 40 wt%를 함유한다. 일부 실시 형태에서, 제1 폴리이미드 층은 1, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 및 40 wt% 중 임의의 2개 사이의 그리고 이들을 포함하는 안료, 염료 또는 이들의 혼합물을 함유한다. 일부 실시 형태에서, 제1 폴리이미드 층은 저전도성 카본 블랙, 안료 또는 염료 중 적어도 2개의 혼합물 1 내지 40 wt%를 함유한다.

[0052]

사실상, 임의의 안료(또는 안료들의 조합)가 본 발명의 실행에 사용될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 유용한 안료에는 하기가 포함되지만 이에 한정되지 않는다: 바륨 레몬 엘로우, 카드뮴 엘로우 레몬, 카드뮴 엘로우 레몬, 카드뮴 엘로우 라이트, 카드뮴 엘로우 미들, 카드뮴 엘로우 오렌지, 스칼렛 레이크, 카드뮴 레드, 카드뮴 베밀리온, 알리자린 크림슨, 퍼머넌트 마젠타, 반 다이크(Van Dyke) 브라운, 로우 염버 그리니시(Raw Umber Greenish), 또는 벤트 염버. 일부 실시 형태에서, 유용한 흑색 안료에는 산화코발트, Fe-Mn-Bi 블랙, Fe-Mn 산화물 스피넬 블랙, (Fe,Mn)203 블랙, 구리 크로마이트 블랙 스피넬, 램프블랙, 본 블랙(bone black), 골회(bone ash), 골탄(bone char), 헤마타이트, 블랙 산화철, 운모상 산화철, 블랙 복합 무기 착색 안료(complex inorganic color pigment, CICP), (Ni,Mn,Co)(Cr,Fe)204 블랙, 아닐린 블랙, 페릴렌 블랙, 안트라퀴논 블랙, 크롬 그린-블랙 헤마타이트, 크롬 산화철, 안료 그린 17, 안료 블랙 26, 안료 블랙 27, 안료 블랙 28, 안료 브라운 29, 안료 브라운 35, 안료 블랙 30, 안료 블랙 32, 안료 블랙 33 또는 그 혼합물이 포함된다.

[0053]

일부 실시 형태에서, 안료는 리토폰(lithopone), 황화아연, 황산바륨, 산화코발트, 엘로우 산화철, 오렌지 산화철, 레드 산화철, 브라운 산화철, 헤마타이트, 블랙 산화철, 운모상 산화철, 크롬(III) 그린, 울트라마린(ultramarine) 블루, 울트라마린 바이올렛, 울트라마린 핑크, 시아나이드 철 블루, 카드뮴 안료 또는 크롬산납 안료이다.

[0054]

일부 실시 형태에서, 안료는 스피넬 안료, 루탈 안료, 지르콘 안료 또는 바나듐산비스무트 엘로우와 같은 복합 무기 착색 안료 (CICP)이다. 일부 실시 형태에서, 유용한 스피넬 안료에는 Zn(Fe,Cr)204 브라운, CoAl2O4 블루, Co(AlCr)204 블루-그린, Co2TiO4 그린, CuCr2O4 블랙 또는 (Ni,Mn,Co)(Cr,Fe)204 블랙이 포함되지만 이에 한정되지 않는다. 일부 실시 형태에서, 유용한 루탈 안료에는 Ti-Ni-Sb 엘로우, Ti-Mn-Sb 브라운, Ti-Cr-Sb 버프(buff), 지르콘 안료 또는 바나듐산비스무트 엘로우가 포함되지만 이에 한정되지 않는다.

[0055]

다른 실시 형태에서, 안료는 유기 안료이다. 일부 실시 형태에서, 유용한 유기 안료에는 아닐린 블랙 (안료 블랙 1), 안트라퀴논 블랙, 모노아조 타입, 다이아조 타입, 벤즈이미다졸론, 다이아릴리드 엘로우, 모노아조 엘로우 염, 다이니트아닐린 오렌지, 피라졸론 오렌지, 아조 레드, 나프톨 레드, 아조 축합 안료, 레이크 안료, 구리 프탈로시아닌 블루, 구리 프탈로시아닌 그린, 퀴나크리돈, 다이아릴 피롤로피롤, 아미노안트라퀴논 안료, 다이옥사진, 아이소인돌리논, 아이소인돌린, 퀴노프탈론, 프탈로시아닌 안료, 인단트론 안료, 안료 바이올렛 1, 안료 바이올렛 3, 안료 바이올렛 19 또는 안료 바이올렛 23이 포함되지만 이에 한정되지 않는다. 또 다른 실시 형태에서, 유기 안료는 배트(Vat) 염료 안료이며, 예를 들어, 페릴렌, 페릴렌 블랙, 페리논 또는 티오인디고이지만 이에 한정되지 않는다. 단리된 개별적인 안료 입자 (응집체)의 균일한 분산은 균일한 색도를 생성시키는 경향이 있다. 일부 실시 형태에서, 안료는 밀링된다. 일부 실시 형태에서, 안료의 평균 입자 크기는 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9 및 1.0 마이크로미터 중 임의의 2개 사이 (및 임의로 이들 2개를 포함함)

이다. 일부 실시 형태에서, 발광 (형광 또는 인광) 또는 전주광택 안료가 단독으로 또는 다른 안료 또는 염료와 조합하여 사용될 수 있다.

[0056] 일부 실시 형태에서, 제1 폴리이미드 층은 실리카, 알루미나, 지르코니아, 질화붕소, 황산바륨, 폴리이미드 입자, 인산칼슘, 활석 또는 이들의 혼합물로부터 선택된 소광제 1 내지 20 wt%를 추가로 포함한다. 다른 실시 형태에서, 제1 폴리이미드 층은 평균 입자 크기 2 내지 9 마이크로미터의 카본 블랙인 소광제 1 내지 20 wt%를 추가로 포함한다. 또 다른 실시 형태에서, 제1 폴리이미드 층은 1 내지 20 wt%의 소광제를 추가로 포함하며,

[0057] 소광제가,

[0058] i) 평균 입자 크기 2 내지 9 마이크로미터의 카본 블랙; 및

[0059] ii) 실리카, 알루미나, 지르코니아, 질화붕소, 황산바륨, 폴리이미드 입자, 인산칼슘, 활석 또는 이들의 혼합물

[0060] 의 혼합물이다.

[0061] 일부 실시 형태에서, 제1 폴리이미드 층은,

[0062] i) 71 내지 96 wt%의 양으로 존재하는 화학적으로 변환된 폴리이미드, - 상기 화학적으로 변환된 폴리이미드는

[0063] a. 폴리이미드의 총 이무수불 함량을 기준으로 50 몰% 이상의 방향족 이무수불, 및

[0064] b. 폴리이미드의 총 다이아민 함량을 기준으로 50 몰% 이상의 방향족 다이아민으로부터 유도됨 -;

[0065] ii) 베이스 필름의 2 내지 9 wt%의 양으로 존재하는 저전도성 카본 블랙; 및

[0066] iii)

[0067] a. 베이스 필름의 1.6 내지 10 wt%의 양으로 존재하고,

[0068] b. 중간 입자 크기 (median particle size)가 1.3 내지 10 마이크로미터이고,

[0069] c. 밀도가 2 내지 4.5 g/cc인 소광제를 포함한다.

[0070] 화학적 변환 공정에서, 폴리아믹산 용액은 변환 (이미드화) 화학물질 중에 침지되거나 이와 혼합된다. 일 실시 형태에서, 변환 화학물질은 3차 아민 촉매 (촉진제) 및 무수불 탈수 재료이다. 일 실시 형태에서, 무수불 탈수 재료는 아세트산 무수불인데, 이는 흔히 폴리아믹산 중의 아미산 (아미드산) 기의 양에 대하여 몰 과량으로, 전형적으로 폴리아믹산의 당량당 약 1.2 내지 2.4몰로 사용된다. 일 실시 형태에서, 필적할 만한 양의 3차 아민 촉매가 사용된다.

[0071] 무수불 탈수 재료로서의 아세트산 무수불의 대체물에는 i. 다른 지방족 무수불, 예를 들어, 프로피온산 무수불, 부티르산 무수불, 발레르산 무수불, 및 이들의 혼합물; ii. 방향족 모노카르복실산의 무수불; iii. 지방족 및 방향족 무수불의 혼합물; iv. 카르보다이이미드; 및 v. 지방족 케텐 (케텐은 카르복실산의 급격한 탈수로부터 유도되는 카르복실산의 무수불로 간주될 수 있음)이 포함된다.

[0072] 일 실시 형태에서, 3차 아민 촉매는 피리딘 및 베타-피콜린이며, 전형적으로 무수불 탈수 재료의 몰과 유사한 양으로 사용된다. 원하는 변환율 및 사용되는 촉매에 따라 더 낮거나 더 높은 양이 사용될 수 있다. 피리딘 및 베타-피콜린과 대략 동일한 활성을 갖는 3차 아민이 또한 사용될 수 있다. 이들은 알파 피콜린; 3,4-루티딘; 3,5-루티딘; 4-메틸 피리딘; 4-아이소프로필 피리딘; N,N-다이메틸벤질 아민; 아이소퀴놀린; 4-벤질 피리딘, N,N-다이메틸도데실 아민, 트라이에틸 아민 등을 포함한다. 이미드화를 위한 다양한 다른 촉매, 예를 들어, 이미다졸이 당업계에 알려져 있으며, 본 발명에 따라 유용할 수 있다.

[0073] 변환 화학물질은 일반적으로 대략 실온 이상에서 반응하여 폴리아믹산을 폴리이미드로 변환시킬 수 있다. 일 실시 형태에서, 화학적 변환 반응은 15°C 내지 120°C의 온도에서 일어나는데, 이때 이 반응은 더 높은 온도에서는 매우 신속하고 더 낮은 온도에서는 상대적으로 더 느린다.

[0074] 일 실시 형태에서, 화학적으로 처리된 폴리아믹산 용액은 가열된 변환 표면 또는 기재 상으로 캐스팅(cast) 또는 압출될 수 있다. 일 실시 형태에서, 화학적으로 처리된 폴리아믹산 용액은 벨트(belt) 또는 드럼(drum) 상으로 캐스팅될 수 있다. 용매는 용액으로부터 증발될 수 있으며, 폴리아믹산은 부분적으로 폴리이미드로 화학적으로 변환될 수 있다. 이어서, 생성된 용액은 폴리아믹산-폴리이미드 젤의 형태를 취한다. 대안적으로, 폴리아믹산 용액은 희석 용매와 함께 또는 희석 용매 없이 무수불 성분 (탈수제), 3차 아민 성분 (촉매) 또는 이

들 둘 모두로 이루어진 변환 화학물질의 조(bath) 내로 압출될 수 있다. 어느 경우에든, 젤 필름이 형성되고, 젤 필름 내에서의 이미드기로의 아믹산기의 변환율(%)은 접촉 시간 및 온도에 따라 좌우되지만, 통상 약 10 내지 75% 완료된다. 98% 초과의 고형물 수준으로의 경화의 경우, 젤 필름은 전형적으로 승온 (약 200°C부터 최대 약 550°C까지의 온도)에서 건조되어야 하는데, 이는 이미드화를 완료시키는 경향이 있을 것이다. 일부 실시 형태에서, 탈수제 및 촉매 둘 모두의 사용이 젤 필름의 형성을 용이하게 하고 원하는 변환율을 달성하는 데 바람직하다.

[0075] 제2 폴리이미드 층

[0076] 제2 폴리이미드 층은 폴리이미드의 총 이무수물 함량을 기준으로 50 몰% 이상의 방향족 이무수물과, 폴리이미드의 총 다이아민 함량을 기준으로 50 몰% 이상의 방향족 다이아민으로부터 유도된다. 일부 실시 형태에서, 제2 폴리이미드 층은 45, 50, 55, 60, 65 및 67 wt% 중 임의의 2개 사이의 그리고 이들을 포함하는 폴리이미드를 포함한다. 다른 실시 형태에서, 제2 폴리이미드 층은 45 내지 60 wt%의 폴리이미드를 포함한다.

[0077] 일 실시 형태에서, 방향족 이무수물은

[0078] 파이로멜리트산 이무수물;

[0079] 3,3',4,4'-바이페닐 테트라카르복실산 이무수물;

[0080] 3,3',4,4'-벤조페논 테트라카르복실산 이무수물;

[0081] 4,4'-옥시다이프탈산 무수물;

[0082] 3,3',4,4'-다이페닐 설휴 테트라카르복실산 이무수물;

[0083] 2,2-비스(3,4-다이카르복시페닐) 헥사플루오로프로판;

[0084] 비스페놀 A 이무수물; 및

[0085] 이들의 혼합물 및 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0086] 다른 실시 형태에서, 방향족 이무수물은

[0087] 2,3,6,7-나프탈렌 테트라카르복실산 이무수물;

[0088] 1,2,5,6-나프탈렌 테트라카르복실산 이무수물;

[0089] 2,2',3,3'-바이페닐 테트라카르복실산 이무수물;

[0090] 2,2-비스(3,4-다이카르복시페닐) 프로판 이무수물;

[0091] 비스(3,4-다이카르복시페닐) 설휴 이무수물;

[0092] 3,4,9,10-페릴렌 테트라카르복실산 이무수물;

[0093] 1,1-비스(2,3-다이카르복시페닐) 에탄 이무수물;

[0094] 1,1-비스(3,4-다이카르복시페닐) 에탄 이무수물;

[0095] 비스(2,3-다이카르복시페닐) 메탄 이무수물;

[0096] 비스(3,4-다이카르복시페닐) 메탄 이무수물;

[0097] 옥시다이프탈산 이무수물;

[0098] 비스(3,4-다이카르복시페닐) 설휴 이무수물;

[0099] 이들의 혼합물 및 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0100] 일부 실시 형태에서, 적합한 지방족 이무수물의 예에는 사이클로부탄 이무수물; [1S*,5R*,6S*]-3-옥사바이사이클로[3.2.1]옥탄-2,4-다이온-6-스피로-3-(테트라하이드로푸란-2,5-다이온); 및 이들의 혼합물이 포함되지만 이에 한정되지 않는다.

[0101] 일부 실시 형태에서, 방향족 다이아민은 3,4'-옥시다이아닐린; 1,3-비스-(4-아미노페녹시) 벤젠; 4,4'-옥시다이아닐린; 1,4-다이아미노벤젠; 1,3-다이아미노벤젠; 2,2'-비스(트라이플루오로메틸) 벤지텐; 4,4'-다이아미노바

이페닐; 4,4'-다이아미노다이페닐 설파이드; 9,9'-비스(4-아미노)플루오린; 이들의 혼합물 및 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0102] 다른 실시 형태에서, 방향족 다이아민은 4,4'-다이아미노다이페닐 프로판; 4,4'-다이아미노 다이페닐 메탄; 벤지딘; 3,3'-다이클로로벤지딘; 3,3'-다이아미노 다이페닐 설휴; 4,4'-다이아미노 다이페닐 설휴; 1,5-다이아미노 나프탈렌; 4,4'-다이아미노 다이페닐 다이에틸실란; 4,4'-다이아미노 다이페닐실란; 4,4'-다이아미노 다이페닐 에틸 포스핀 옥사이드; 4,4'-다이아미노 다이페닐 N-메틸 아민; 4,4'-다이아미노 다이페닐 N-페닐 아민; 1,4-다이아미노벤젠 (p-페닐렌 다이아민); 1,2-다이아미노벤젠; 이들의 혼합물 및 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0103] 일부 실시 형태에서, 적합한 지방족 다이아민의 예에는 헥사메틸렌 다이아민, 도데케인 다이아민, 사이클로헥산 다이아민 및 이들의 혼합물이 포함된다.

[0104] 일 실시 형태에서, 제2 폴리이미드 층은 파이로멜리트산 이무수물 및 4,4'-옥시다이아닐린으로부터 유도되거나, 파이로멜리트산 이무수물, 4,4'-옥시다이아닐린 및 파라페닐렌다이아민으로부터 유도된 폴리이미드를 포함한다. 다른 실시 형태에서, 제2 폴리이미드 층은 i) 파이로멜리트산 이무수물과 4,4'-옥시다이아닐린의 블록 및 ii) 파이로멜리트산 이무수물과 파라페닐렌다이아민의 블록으로부터 유도된 폴리이미드를 포함한다. 또 다른 실시 형태에서, 제1 폴리이미드 층은 파이로멜리트산 이무수물 및 4,4'-옥시다이아닐린으로부터 유도된 폴리이미드를 포함하고, 제2 폴리이미드 층은

[0105] i) 파이로멜리트산 이무수물 및 4,4'-옥시다이아닐린,

[0106] ii) 파이로멜리트산 이무수물, 4,4'-옥시다이아닐린 및 파라페닐렌다이아민 또는

[0107] iii) 파이로멜리트산 이무수물과 4,4'-옥시다이아닐린의 블록 및 파이로멜리트산 이무수물과 파라페닐렌다이아민의 블록으로부터 유도되는 폴리이미드를 포함한다.

[0108] 제2 폴리이미드 층은 45 내지 67 wt%의 폴리이미드를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 제2 폴리이미드 층은 45, 50, 55, 60, 65 및 67 wt% 중 임의의 2개 사이의 그리고 이들을 포함하는 폴리이미드를 포함한다. 다른 실시 형태에서, 제2 폴리이미드 층은 45 내지 60 wt%의 폴리이미드를 포함한다.

[0109] 일부 실시 형태에서, 제2 폴리이미드 층은 0.5 내지 25 마이크로미터 두께이다. 일부 실시 형태에서, 제2 폴리이미드 층은 0.5, 1, 5, 10, 15, 20 및 25 마이크로미터 중 임의의 2개 사이의 그리고 이들을 포함하는 두께이다. 또 다른 실시 형태에서, 제2 층은 1 내지 20 마이크로미터 두께이다. 일부 실시 형태에서, 제2 층은 1 내지 12 마이크로미터 두께이다. 일부 실시 형태에서, 제2 층은 1 내지 11 마이크로미터 두께이다. (실시예와 유사함(in line with examples))

[0110] 제2 층은 제1 폴리이미드 층과 직접 접촉한다. 용어 "직접 접촉"은 두 표면 사이에 개재 재료 또는 접착제 층 없이 서로 인접한 2개의 표면을 의미하고자 하는 것이다.

[0111] 제2 폴리이미드 층은 14 wt% 초파의 실리카 소광제 또는 소광제의 혼합물을 포함한다. 일부 실시 형태에서, 실리카 소광제는 알루미나, 지르코니아, 질화붕소, 황산바륨, 폴리이미드 입자, 인산칼슘, 활석 또는 이들의 혼합물로부터 선택된 하나 이상의 추가의 소광제와 혼합된다. 제2 폴리이미드 층은 적어도 하나의 서브마이크로미터 카본 블랙을 포함하며, 서브마이크로미터 카본 블랙과 폴리이미드의 총량은 85 wt% 미만 45 wt% 초파이다. 용어 "서브마이크로미터"는 모든 치수가 1 마이크로미터 미만임을 의미하고자 하는 것이다.

[0112] 서브마이크로미터 카본 블랙, 소광제 또는 저전도성 카본 블랙의 입자 크기는 슬러리에서 호리바(Horiba) LA-930 (캘리포니아주 어바인 소재의 호리바, 인스트루먼츠, 인코포레이티드(Horiba, Instruments, Inc.)) 또는 멜번 마스터사이저(Malvern Mastersizer) 3000 (매사추세츠주 웨스트보로우 소재의 멜번 인스트루먼츠, 인코포레이티드)를 사용하는 레이저 회절에 의해 측정될 수 있다.

다층 필름

[0114] 본 발명에 따른 다층 필름은 L* 색상이 30 미만이고 60도 광택 값이 10 미만이며, 측급 및 회로 프로세싱에 대한 내구성을 갖는다. L* 색상은 헌터랩 컬러퀘스트(HunterLab Colorquest) ® XE 색도계(color meter) (헌터 어소시에이츠 래버리토리, 인코포레이티드(Hunter Associates Laboratory, Inc.))를 사용하여 반사에서, 경면(specular)을 포함시키는 방식으로 측정되고, CIELAB 10° /D65 시스템에서 L*, a*, b*로서 보고된다. 0의 L* 값은 순수한 흑색인 반면, 100의 L* 값은 순수한 백색이다. 60도 광택은 마이크로-TRI-글로스(micro-TRI-

gloss)(BYK- 가드너(Gardner)로부터의) 광택계을 사용하여 측정되었다.

[0115] 도 1은 제2 폴리이미드 층 (20) -제2 폴리이미드 층은 실리카 소광제 (30)와 서브마이크로미터 카본 블랙 (40)을 포함함-과 대향하는 제1 폴리이미드 층 (10)과 직접 접촉하는 접착제 층 (50)을 포함하는 다층 필름인 본 발명의 일 실시 형태를 도시한다. 일부 실시 형태에서, 접착제 층은 비스페놀 A 타입 에폭시 수지, 크레졸 노볼락 타입 에폭시 수지, 인 함유 에폭시 수지 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 에폭시 접착제이다. 전형적으로, 접착제 층은 제1 폴리이미드 층 또는 제2 폴리이미드 층만큼 두껍거나 더 두껍다. 일부 실시 형태에서, 접착제 층은 8 내지 300 마이크로미터 두께이다.

[0116] 일부 실시 형태에서, 접착제는 둘 이상의 에폭시 수지의 혼합물이다. 일부 실시 형태에서, 접착제는 상이한 분자량을 갖는 동일한 에폭시 수지의 혼합물이다.

[0117] 일부 실시 형태에서, 에폭시 접착제는 경질화제를 함유한다. 일부 실시 형태에서, 에폭시 접착제는 촉매를 함유한다. 일부 실시 형태에서, 에폭시 접착제는 탄성중합체 강인화제를 함유한다. 일부 실시 형태에서, 에폭시 접착제는 난연제를 함유한다.

[0118] 일부 실시 형태에서, 다층 필름은 제3 폴리이미드 층을 추가로 포함한다. 일부 실시 형태에서, 제3 폴리이미드 층은 0.5 내지 25 마이크로미터 두께이다. 다른 실시 형태에서, 제3 폴리이미드 층은 0.5, 1, 5, 10, 15, 20 및 25 마이크로미터 중 임의의 2개 사이의 그리고 이들을 포함하는 두께이다. 일부 실시 형태에서, 제3 폴리이미드 층은 0.5 내지 15 마이크로미터 두께이다. 일부 실시 형태에서, 제3 폴리이미드 층은 0.5 내지 8 마이크로미터 두께이다. 일부 실시 형태에서, 다층 필름은 제2 폴리이미드 층과 대향하는 제1 폴리이미드 층과 직접 접촉하는, 0.5 내지 25 마이크로미터 두께의 제3 폴리이미드 층을 추가로 포함한다.

[0119] 다층 필름이 공압출되는 경우, 제3 폴리이미드 층이 특히 요구된다. 제3 폴리이미드 층은 제2 폴리이미드 층과 유사하거나 동일한 경우 커(curl)을 방지하는 것을 돋는다. 제3 폴리이미드 층은 제2 폴리이미드 층과 동일하거나 상이할 수 있다.

[0120] 일부 실시 형태에서, 제3 폴리이미드 층은,

[0121] i) 폴리이미드의 층 이무수불 함량을 기준으로 50 몰% 이상의 방향족 이무수불과, 폴리이미드의 층 다이아민 함량을 기준으로 50 몰% 이상의 방향족 다이아민으로부터 유도된 45 내지 67 wt%의 폴리이미드;

[0122] ii) 14 wt% 초과의 소광제 또는 소광제의 혼합물; 및

[0123] iii) 적어도 하나의 서브마이크로미터 카본 블랙 -서브마이크로미터 카본 블랙과 폴리이미드의 층량은 85 wt% 미만 45 wt% 초과임-을 포함한다.

[0124] 일 실시 형태에서, 제3 폴리이미드 층은 파이로멜리트산 이무수불과 4,4'-옥시다이아닐린으로부터 유도된 폴리이미드를 포함한다. 다른 실시 형태에서, 제3 폴리이미드 층은 파이로멜리트산 이무수불, 4,4'-옥시다이아닐린 및 파라페닐렌다이아민으로부터 유도된 폴리이미드를 포함한다. 다른 실시 형태에서, 제3 폴리이미드 층은 i) 파이로멜리트산 이무수불과 4,4'-옥시다이아닐린의 블록 및 ii) 파이로멜리트산 이무수불과 파라페닐렌다이아민의 블록으로부터 유도된 폴리이미드를 포함한다. 일 실시 형태에서, 제3 폴리이미드 층 중의 소광제는 실리카, 알루미나, 지르코니아, 질화붕소, 황산바륨, 폴리이미드 입자, 인산칼슘, 활석 또는 이들의 혼합물로부터 선택된다. 다른 실시 형태에서, 제3 폴리이미드 층 중의 소광제가 평균 입자 크기 2 내지 9 마이크로미터의 카본 블랙이다. 또 다른 실시 형태에서, 제3 폴리이미드 층 중의 소광제는,

[0125] i) 평균 입자 크기 2 내지 9 마이크로미터의 카본 블랙; 및

[0126] ii) 실리카, 알루미나, 지르코니아, 질화붕소, 황산바륨, 폴리이미드 입자, 인산칼슘, 활석 또는 이들의 혼합물

[0127]의 혼합물이다.

[0128] 도 2는 제3 폴리이미드 층 (60), 제1 폴리이미드 층 (10)으로부터 가장 먼 제2 폴리이미드 층 (20) -제2 폴리이미드 층은 실리카 소광제 (30)와 서브마이크로미터 카본 블랙 (40)을 포함함-의 표면 상에서 제2 폴리이미드 층과 직접 접촉하는 접착제 층 (50)을 포함하는 다층 필름인 본 발명의 다른 실시 형태를 도시한다. 또 다른 실시 형태에서, 접착제 층은 제1 폴리이미드 층으로부터 가장 먼 제3 폴리이미드의 표면 상에서 제3 폴리이미드 층과 직접 접촉할 수 있다.

- [0129] 일 실시 형태에서, 다층 필름은,
- [0130] a. 폴리이미드의 총 이무수물 함량을 기준으로 50 몰% 이상의 방향족 이무수물과, 폴리이미드의 총 다이아민 함량을 기준으로 50 몰% 이상의 방향족 다이아민으로부터 유도된 폴리이미드를 포함하는, 두께 8 내지 130 마이크로미터의 제1 폴리이미드 층;
- [0131] b. 제1 폴리이미드 층과 직접 접촉하는, 두께 0.5 내지 25 마이크로미터의 제2 폴리이미드 층을 포함하고, 상기 제2 폴리이미드 층은
- [0132] i) 폴리이미드의 총 이무수물 함량을 기준으로 50 몰% 이상의 방향족 이무수물과, 폴리이미드의 총 다이아민 함량을 기준으로 50 몰% 이상의 방향족 다이아민으로부터 유도된 45 내지 67 wt%의 폴리이미드;
- [0133] ii) 14 wt% 초파의 실리카 소광제 또는 실리카 소광제와 적어도 하나의 추가의 소광제의 혼합물; 및
- [0134] iii) 적어도 하나의 서브마이크로미터 카본 블랙 - 서브마이크로미터 카본 블랙과 폴리이미드의 총 량은 85 wt% 미만 45 wt% 초파임-
- [0135] 을 포함하며, L* 색상이 30 미만이고 60도 광택 값이 10 미만이다.
- [0136] 일 실시 형태에서, 다층 필름은,
- [0137] a. 파이로멜리트산 이무수물 및 4,4'-옥시다이아닐린으로부터 유도된 폴리이미드을 포함하는, 두께 8 내지 130 마이크로미터의 제1 폴리이미드 층;
- [0138] b. 제1 폴리이미드 층과 직접 접촉하는, 두께 0.5 내지 25 마이크로미터의 제2 폴리이미드 층을 포함하고, 상기 제2 폴리이미드 층은
- [0139] i) 폴리이미드의 총 이무수물 함량을 기준으로 50 몰% 이상의 방향족 이무수물과, 폴리이미드의 총 다이아민 함량을 기준으로 50 몰% 이상의 방향족 다이아민으로부터 유도된 45 내지 67 wt%의 폴리이미드;
- [0140] ii) 14 wt% 초파의 실리카 소광제 또는 실리카 소광제와 적어도 하나의 추가의 소광제의 혼합물; 및
- [0141] iii) 적어도 하나의 서브마이크로미터 카본 블랙 - 서브마이크로미터 카본 블랙과 폴리이미드의 총 량은 85 wt% 미만 45 wt% 초파임-
- [0142] 을 포함하며, L* 색상이 30 미만이고 60도 광택 값이 10 미만이다.
- [0143] 일 실시 형태에서, 다층 필름은,
- [0144] a. 파이로멜리트산 이무수물 및 4,4'-옥시다이아닐린으로부터 유도된 폴리이미드을 포함하는, 두께 8 내지 130 마이크로미터의 제1 폴리이미드 층;
- [0145] b. 제1 폴리이미드 층과 직접 접촉하는, 두께 0.5 내지 25 마이크로미터의 제2 폴리이미드 층을 포함하고, 상기 제2 폴리이미드 층은
- [0146] i) 파이로멜리트산 이무수물 및 4,4'-옥시다이아닐린으로부터 유도되거나, 파이로멜리트산 이무수물, 4,4'-옥시다이아닐린 및 파라페닐렌다이아민으로부터 유도된 45 내지 67 wt%의 폴리이미드;
- [0147] ii) 14 wt% 초파의 실리카 소광제 또는 실리카 소광제와 적어도 하나의 추가의 소광제의 혼합물; 및
- [0148] iii) 적어도 하나의 서브마이크로미터 카본 블랙 - 서브마이크로미터 카본 블랙과 폴리이미드의 총 량은 85 wt% 미만 45 wt% 초파임-
- [0149] 을 포함하며, L* 색상이 30 미만이고 60도 광택 값이 10 미만이다.
- [0150] 일 실시 형태에서, 다층 필름은,
- [0151] a. 폴리이미드의 총 이무수물 함량을 기준으로 50 몰% 이상의 방향족 이무수물과, 폴리이미드의 총 다이아민 함량을 기준으로 50 몰% 이상의 방향족 다이아민으로부터 유도된 폴리이미드를 포함하는, 두께 8 내지 130 마이크로미터의 제1 폴리이미드 층;

- [0152] b. 제1 폴리이미드 층과 직접 접촉하는, 두께 0.5 내지 25 마이크로미터의 제2 폴리이미드 층:
- [0153] 상기 제2 폴리이미드 층은,
- [0154] i) 폴리이미드의 총 이무수물 함량을 기준으로 50 몰% 이상의 방향족 이무수물과, 폴리이미드의 총 다이아민 함량을 기준으로 50 몰% 이상의 방향족 다이아민으로부터 유도된 45 내지 67 wt%의 폴리이미드;
- [0155] ii) 14 wt% 초파의 실리카 소광제 또는 실리카 소광제와 적어도 하나의 추가의 소광제의 혼합물; 및
- [0156] iii) 적어도 하나의 서브마이크로미터 카본 블랙 - 서브마이크로미터 카본 블랙과 폴리이미드의 총 량은 85 wt% 미만 45 wt% 초파임-을 포함함; 및
- [0157] c. 제2 폴리이미드 층과 대향하는 제1 폴리이미드 층과 직접 접촉하는 접착제 층: 상기 접착제 층은 비스 페놀 A 타입 에폭시 수지, 크레졸 노볼락 타입 에폭시 수지, 인 함유 에폭시 수지, 및 이들의 혼합물로 이루어 진 군으로부터 선택된 에폭시 수지임
- [0158] 을 포함하며, L* 색상이 30 미만이고 60도 광택 값이 10 미만이다.
- [0159] 일 실시 형태에서, 다층 필름은,
- [0160] a. 폴리이미드의 총 이무수물 함량을 기준으로 50 몰% 이상의 방향족 이무수물과, 폴리이미드의 총 다이아민 함량을 기준으로 50 몰% 이상의 방향족 다이아민으로부터 유도된 폴리이미드를 포함하는, 두께 8 내지 130 마이크로미터의 제1 폴리이미드 층;
- [0161] b. 제1 폴리이미드 층과 직접 접촉하는, 두께 0.5 내지 25 마이크로미터의 제2 폴리이미드 층:
- [0162] 상기 제2 폴리이미드 층은,
- [0163] i) 폴리이미드의 총 이무수물 함량을 기준으로 50 몰% 이상의 방향족 이무수물과, 폴리이미드의 총 다이아민 함량을 기준으로 50 몰% 이상의 방향족 다이아민으로부터 유도된 45 내지 67 wt%의 폴리이미드;
- [0164] ii) 14 wt% 초파의 실리카 소광제 또는 실리카 소광제와 적어도 하나의 추가의 소광제의 혼합물; 및
- [0165] iii) 적어도 하나의 서브마이크로미터 카본 블랙 - 서브마이크로미터 카본 블랙과 폴리이미드의 총 량은 85 wt% 미만 45 wt% 초파임-을 포함함; 및
- [0166] c. 제2 폴리이미드 층과 대향하는 제1 폴리이미드 층과 직접 접촉하는, 두께 0.5 내지 25 마이크로미터의 제3 폴리이미드 층:
- [0167] 상기 제3 폴리이미드 층은,
- [0168] i) 폴리이미드의 총 이무수물 함량을 기준으로 50 몰% 이상의 방향족 이무수물과, 폴리이미드의 총 다이아민 함량을 기준으로 50 몰% 이상의 방향족 다이아민으로부터 유도된 45 내지 67 wt%의 폴리이미드;
- [0169] ii) 14 wt% 초파의 실리카 소광제; 및
- [0170] iii) 적어도 하나의 서브마이크로미터 카본 블랙 -서브마이크로미터 카본 블랙과 폴리이미드의 총량은 85 wt% 미만 45 wt% 초파임-을 포함함
- [0171] 을 포함한다.
- [0172] 일 실시 형태에서, 다층 필름은,
- [0173] a. 파이로멜리트산 이무수물 및 4,4'-옥시다이아닐린으로부터 유도된 폴리이미드를 포함하는, 두께 8 내지 130 마이크로미터의 제1 폴리이미드 층;
- [0174] b. 제1 폴리이미드 층과 직접 접촉하는, 두께 0.5 내지 25 마이크로미터의 제2 폴리이미드 층:
- [0175] 상기 제2 폴리이미드 층은,
- [0176] i) 파이로멜리트산 이무수물 및 4,4'-옥시다이아닐린으로부터 유도되거나, 파이로멜리트산 이무수물, 4,4'-옥시다이아닐린 및 파라페닐렌다이아민으로부터 유도된 45 내지 67 wt%의 폴리이미드;

- [0177] ii) 14 wt% 초파의 실리카 소광제 또는 실리카 소광제와 적어도 하나의 추가의 소광제의 혼합물; 및
- [0178] iii) 적어도 하나의 서브마이크로미터 카본 블랙 - 서브마이크로미터 카본 블랙과 폴리이미드의 총량은 85 wt% 미만 45 wt% 초과임-을 포함함; 및
- [0179] c. 제2 폴리이미드 층과 대향하는 제1 폴리이미드 층과 직접 접촉하는, 두께 0.5 내지 25 마이크로미터의 제3 폴리이미드 층:
- [0180] 상기 제3 폴리이미드 층은,
- [0181] i) 파이로멜리트산 이무수물 및 4,4'-옥시다이아닐린으로부터 유도되거나, 파이로멜리트산 이무수물, 4,4'-옥시다이아닐린 및 파라페닐렌다이아민으로부터 유도된 45 내지 67 wt%의 폴리이미드;
- [0182] ii) 14 wt% 초파의 실리카 소광제 또는 실리카 소광제와 적어도 하나의 추가의 소광제의 혼합물; 및
- [0183] iii) 적어도 하나의 서브마이크로미터 카본 블랙 -서브마이크로미터 카본 블랙과 폴리이미드의 총량은 85 wt% 미만 45 wt% 초과임-을 포함함
- [0184] 을 포함한다.
- [0185] 일 실시 형태에서, 다층 필름은,
- [0186] a. 폴리이미드의 층 이무수물 함량을 기준으로 50 몰% 이상의 방향족 이무수물과, 폴리이미드의 층 다이아민 함량을 기준으로 50 몰% 이상의 방향족 다이아민으로부터 유도된 폴리이미드를 포함하는, 두께 8 내지 130 마이크로미터의 제1 폴리이미드 층;
- [0187] b. 제1 폴리이미드 층과 직접 접촉하는, 두께 0.5 내지 25 마이크로미터의 제2 폴리이미드 층;
- [0188] 상기 제2 폴리이미드 층은,
- [0189] i) 폴리이미드의 층 이무수물 함량을 기준으로 50 몰% 이상의 방향족 이무수물과, 폴리이미드의 층 다이아민 함량을 기준으로 50 몰% 이상의 방향족 다이아민으로부터 유도된 45 내지 67 wt%의 폴리이미드;
- [0190] ii) 14 wt% 초파의 실리카 소광제 또는 실리카 소광제와 적어도 하나의 추가의 소광제의 혼합물; 및
- [0191] iii) 적어도 하나의 서브마이크로미터 카본 블랙 - 서브마이크로미터 카본 블랙과 폴리이미드의 총량은 85 wt% 미만 45 wt% 초과임-을 포함함;
- [0192] c. 제2 폴리이미드 층과 대향하는 제1 폴리이미드 층과 직접 접촉하는, 두께 0.5 내지 25 마이크로미터의 제3 폴리이미드 층:
- [0193] 상기 제3 폴리이미드 층은,
- [0194] i) 폴리이미드의 층 이무수물 함량을 기준으로 50 몰% 이상의 방향족 이무수물과, 폴리이미드의 층 다이아민 함량을 기준으로 50 몰% 이상의 방향족 다이아민으로부터 유도된 45 내지 67 wt%의 폴리이미드;
- [0195] ii) 14 wt% 초파의 실리카 소광제 또는 실리카 소광제와 적어도 하나의 추가의 소광제의 혼합물; 및
- [0196] iii) 적어도 하나의 서브마이크로미터 카본 블랙 -서브마이크로미터 카본 블랙과 폴리이미드의 총량은 85 wt% 미만 45 wt% 초과임-을 포함함; 및
- [0197] d. 제2 폴리이미드 층, 제2 폴리이미드 층의 표면 상의 제3 폴리이미드 층 또는 제1 폴리이미드 층과 대향하는 제3 폴리이미드 층과 직접 접촉하는 접착제 층: (상기 접착제 층은 비스페놀 A 타입 에폭시 수지, 크레졸노볼락 타입 에폭시 수지, 인 합유 에폭시 수지, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 에폭시 수지임);
- [0198] 을 포함하며, L* 색상이 30 미만이고 60도 광택 값이 10 미만이다.
- [0199] 일 실시 형태에서, 다층 필름은,

- [0200] a. 두께 8 내지 130 마이크로미터의 제1 폴리이미드 층;
- [0201] 상기 제1폴리이미드 층은,
- [0202] i) 폴리이미드의 총 이무수물 함량을 기준으로 50 몰% 이상의 방향족 이무수물과, 폴리이미드의 총 다이아민 함량을 기준으로 50 몰% 이상의 방향족 다이아민으로부터 유도된 폴리이미드; 및
- [0203] ii) 1 내지 15 wt%의 저전도성 카본 블랙, 또는 1 내지 40 wt% 안료 또는 염료를 포함함;
- [0204] b. 제1 폴리이미드 층과 직접 접촉하는, 두께 0.5 내지 25 마이크로미터의 제2 폴리이미드 층;
- [0205] 상기 제2 폴리이미드 층은,
- [0206] i) 폴리이미드의 총 이무수물 함량을 기준으로 50 몰% 이상의 방향족 이무수물과, 폴리이미드의 총 다이아민 함량을 기준으로 50 몰% 이상의 방향족 다이아민으로부터 유도된 45 내지 67 wt%의 폴리이미드;
- [0207] ii) 14 wt% 초파의 실리카 소광제 또는 실리카 소광제와 적어도 하나의 추가의 소광제의 혼합물; 및
- [0208] iii) 적어도 하나의 서브마이크로미터 카본 블랙 - 서브마이크로미터 카본 블랙과 폴리이미드의 총 량은 85 wt% 미만 45 wt% 초파임-;을 포함함
- [0209] 을 포함하며, L* 색상이 30 미만이고 60도 광택 값이 10 미만이다.
- [0210] 일 실시 형태에서, 다층 필름은,
- [0211] a. 두께 8 내지 130 마이크로미터의 제1 폴리이미드 층;
- [0212] 상기 제1폴리이미드 층은,
- [0213] i) 폴리이미드의 총 이무수물 함량을 기준으로 50 몰% 이상의 방향족 이무수물과, 폴리이미드의 총 다이아민 함량을 기준으로 50 몰% 이상의 방향족 다이아민으로부터 유도된 폴리이미드;
- [0214] ii) 1 내지 15 wt%의 저전도성 카본 블랙, 또는 1 내지 40 wt% 안료 또는 염료; 및
- [0215] iii) 실리카, 알루미나, 지르코니아, 질화붕소, 황산바륨, 폴리이미드 입자, 인산칼슘, 활석 또는 이들의 혼합물로부터 선택된 1 내지 20 wt%의 소광제를 포함함;
- [0216] b. 제1 폴리이미드 층과 직접 접촉하는, 두께 0.5 내지 25 마이크로미터의 제2 폴리이미드 층;
- [0217] 상기 제2 폴리이미드 층은,
- [0218] i) 폴리이미드의 총 이무수물 함량을 기준으로 50 몰% 이상의 방향족 이무수물과, 폴리이미드의 총 다이아민 함량을 기준으로 50 몰% 이상의 방향족 다이아민으로부터 유도된 45 내지 67 wt%의 폴리이미드;
- [0219] ii) 14 wt% 초파의 실리카 소광제 또는 실리카 소광제와 적어도 하나의 추가의 소광제의 혼합물; 및
- [0220] iii) 적어도 하나의 서브마이크로미터 카본 블랙 - 서브마이크로미터 카본 블랙과 폴리이미드의 총 량은 85 wt% 미만 45 wt% 초파임-을 포함함;
- [0221] 을 포함하며, L* 색상이 30 미만이고 60도 광택 값이 10 미만이다.
- [0222] 일 실시 형태에서, 다층 필름은,
- [0223] a. 제1 폴리이미드 층:
- [0224] i) 71 내지 96 wt%의 양의 화학적으로 변환된 폴리이미드 -상기 화학적으로 변환된 폴리이미드는 폴리이미드의 총 이무수물 함량을 기준으로 50 몰% 이상의 방향족 이무수물과, 폴리이미드의 총 다이아민 함량을 기준으로 50 몰% 이상의 방향족 다이아민으로부터 유도됨-;
- [0225] ii) 베이스 필름의 2 내지 9 wt%의 양으로 존재하는 저전도성 카본 블랙; 및
- [0226] iii)
- [0227] a. 베이스 필름의 1.6 내지 10 wt%의 양으로 존재하고,

- [0228] b. 중간 입자 크기가 1.3 내지 10 마이크로미터이고,
- [0229] c. 밀도가 2 내지 4.5 g/cc인 소광제를 포함한다.); 및
- [0230] b. 제1 폴리이미드 층과 직접 접촉하는, 두께 0.5 내지 25 마이크로미터의 제2 폴리이미드 층:
- [0231] 상기 제2 폴리이미드 층은,
- [0232] i) 폴리이미드의 총 이무수물 함량을 기준으로 50 몰% 이상의 방향족 이무수물과, 폴리이미드의 총 다이아민 함량을 기준으로 50 몰% 이상의 방향족 다이아민으로부터 유도된 45 내지 67 wt%의 폴리이미드;
- [0233] ii) 14 wt% 초파의 실리카 소광제 또는 실리카 소광제와 적어도 하나의 추가의 소광제의 혼합물; 및
- [0234] iii) 적어도 하나의 서브마이크로미터 카본 블랙 - 서브마이크로미터 카본 블랙과 폴리이미드의 총 량은 85 wt% 미만 45 wt% 초파임-을 포함함;
- [0235] 을 포함하며, L* 색상이 30 미만이고 60도 광택 값이 10 미만이다.
- [0236] 일 실시 형태에서, 다층 필름은,
- [0237] a. 제1 폴리이미드 층:
- [0238] i) 71 내지 96 wt%의 양의 화학적으로 변환된 폴리이미드 -상기 화학적으로 변환된 폴리이미드는 폴리이미드의 총 이무수물 함량을 기준으로 50 몰% 이상의 방향족 이무수물과, 폴리이미드의 총 다이아민 함량을 기준으로 50 몰% 이상의 방향족 다이아민으로부터 유도됨-;
- [0239] ii) 베이스 필름의 2 내지 9 wt%의 양으로 존재하는 저전도성 카본 블랙; 및
- [0240] iii)
- [0241] a. 베이스 필름의 1.6 내지 10 wt%의 양으로 존재하고,
- [0242] b. 중간 입자 크기가 1.3 내지 10 마이크로미터이고,
- [0243] c. 밀도가 2 내지 4.5 g/cc인 소광제를 포함한다.);
- [0244] b. 제1 폴리이미드 층과 직접 접촉하는, 두께 0.5 내지 25 마이크로미터의 제2 폴리이미드 층:
- [0245] 상기 제2 폴리이미드 층은,
- [0246] i) 폴리이미드의 총 이무수물 함량을 기준으로 50 몰% 이상의 방향족 이무수물과, 폴리이미드의 총 다이아민 함량을 기준으로 50 몰% 이상의 방향족 다이아민으로부터 유도된 45 내지 67 wt%의 폴리이미드;
- [0247] ii) 14 wt% 초파의 실리카 소광제 또는 실리카 소광제와 적어도 하나의 추가의 소광제의 혼합물; 및
- [0248] iii) 적어도 하나의 서브마이크로미터 카본 블랙 - 서브마이크로미터 카본 블랙과 폴리이미드의 총 량은 85 wt% 미만 45 wt% 초파임-을 포함함; 및,
- [0249] c. 제2 폴리이미드 층과 대향하는 제1 폴리이미드 층과 직접 접촉하는, 두께 0.5 내지 25 마이크로미터의 제3 폴리이미드 층:
- [0250] 상기 제3 폴리이미드 층은,
- [0251] i) 폴리이미드의 총 이무수물 함량을 기준으로 50 몰% 이상의 방향족 이무수물과, 폴리이미드의 총 다이아민 함량을 기준으로 50 몰% 이상의 방향족 다이아민으로부터 유도된 45 내지 67 wt%의 폴리이미드;
- [0252] ii) 14 wt% 초파의 소광제 또는 소광제의 혼합물; 및
- [0253] iii) 적어도 하나의 서브마이크로미터 카본 블랙 -서브마이크로미터 카본 블랙과 폴리이미드의 총 량은 85 wt% 미만 45 wt% 초파임-을 포함함
- [0254] 을 포함하며, 다층 필름의 L* 색상 30 미만이고 60 도 광택 값이 10 미만이다.
- [0255] 본 발명의 다른 실시 형태는 L* 색상이 30 미만이고, 60 도 광택 값이 10 미만인 다층 필름을 제조하는 방법으

로서, 상기 방법은

[0256] a. 두께 8 내지 130 마이크로미터의 제1 폴리이미드 층을 제공하는 단계;

[0257] b. 제1 폴리이미드 층 상에 두께 0.5 내지 8 마이크로미터의 제2 폴리이미드 층을 코팅하는 단계를 포함하고; 제2 폴리이미드 층은

[0258] i) 폴리이미드의 층 이무수물 함량을 기준으로 50 몰% 이상의 방향족 이무수물과, 폴리이미드의 층 다이아민 함량을 기준으로 50 몰% 이상의 방향족 다이아민으로부터 유도된 40 wt% 이상의 폴리이미드;

[0259] ii) 20 wt% 이상의 실리카 소광제 또는 실리카 소광제와 적어도 하나의 추가의 소광제의 혼합물; 및

[0260] iii) 적어도 하나의 카본 블랙을 포함하며, 카본 블랙과 소광제의 총량이 적어도 40 wt% 초과이다.

[0261] 본 발명의 제1 폴리이미드 층과 제2 폴리이미드 층은 당업계에 잘 알려진, 충전된(filled) 폴리이미드 층을 제조하기 위한 임의의 방법에 의해 제조될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 폴리아믹산 용액이 전형적으로 250°C 초과의 온도로 가열되어, 폴리아믹산을 폴리이미드로 변환시키는 열적 변환 공정(thermal conversion process) (열적으로 이미드화함)에 의해 제1 폴리이미드 층과 제2 폴리이미드 층은 제조된다. 다른 실시 형태에서, 제1 폴리이미드 층과 제2 폴리이미드 층은 화학적 변환 공정 (화학적으로 이미드화함)에 의해 제조된다. 일 실시 형태에서, 하나의 이러한 방법은 안료 슬러리를 제조하는 단계를 포함한다. 원하는 입자 크기를 달성하기 위해 볼 밀(ball mill) 또는 연속 매체 밀(continuous media mill)을 사용하여 슬러리를 밀링하거나 밀링하지 않을 수 있다. 이들 슬러리는 임의의 큰 잔류 입자를 제거하도록 여과될 수 있거나 아닐 수도 있다. 폴리아믹산 예비중합체 용액은 이무수물을 약간 과량의 다이아민과 반응시켜 제조된다. 폴리아믹산 용액은 고전단 혼합기 내에서 안료 슬러리와 혼합된다. 폴리아믹산 용액, 안료 슬러리 및 피니싱 용액(finishing solution)의 양을 조정하여 원하는 안료의 로딩 수준/loading level) 및 원하는 필름 형성을 위한 점도를 달성할 수 있다. 본 명세서에서 "피니싱 용액"은 예비중합체 용액에 첨가되어 분자량 및 점도를 증가시키는 극성 비양성자성 용매 중의 이무수물을 나타낸다. 사용되는 이무수물은 전형적으로 예비중합체를 제조하는 데 사용되는 것과 동일한 이무수물 (또는 하나 초과가 사용될 경우에는 동일한 이무수물들 중 하나)이다. 혼합물을 슬롯 다이를 통해 계량하여, 매끄러운 스테인리스강 벨트(smooth stainless steel belt) 또는 기재 상으로 캐스팅하거나 수동으로 캐스팅하여, 젤 필름을 제조할 수 있다. 슬롯 다이를 사용한 캐스팅 전에 변환 화학물질을 계량하여 넣을 수 있다. 98% 초과의 고형물 수준으로의 변환을 위해, 젤 필름은 전형적으로 승온 (200 내지 300°C 대류 가열 및 400 내지 800°C 복사 가열)에서 건조되어야 하는데, 이는 이미드화를 완료시키는 경향이 있을 것이다. 또 다른 실시 형태에서, 제1 폴리이미드 층과 제2 폴리이미드 층은 열적 변환 공정 또는 화학적 변환 공정에 의해 독립적으로 제조된다.

[0262] 본 발명의 다층 필름은 공압출, 라미네이션 (단일 층을 함께 라미네이팅함), 코팅 및 이들의 조합과 같은, 그러나 이에 한정되지 않는 잘 알려진 임의의 방법에 의해 제조될 수 있다. 다층 폴리이미드 필름을 제조하기 위한 공압출 공정의 설명이 수톤(Sutton) 등의 유럽 특허 제0659553 A1호에 제공되어 있다. 코팅 방법에는 분무 코팅, 커튼 (curtain) 코팅, 나이프 오버 롤(knife over roll), 에어 나이프(air knife), 압출/슬롯 다이, 그라비어(gravure), 역 그라비어, 오프세트(offset) 그라비어, 롤 (roll) 코팅 및 딥/침지(dip/immersion)가 포함되나, 이에 한정되지 않는다.

[0263] 일부 실시 형태에서, 다층 필름은 제1 폴리이미드 층과 제2 폴리이미드 층을 동시에 압출함 (공압출함)으로써 제조된다. 일부 실시 형태에서, 다층 필름은 제1 폴리이미드 층, 제2 폴리이미드 층 및 제3 폴리이미드 층을 동시에 압출함 (공압출함)으로써 제조된다. 일부 실시 형태에서, 이들 층은 단일 또는 다중-공동 압출 다이를 통하여 압출된다. 다른 실시 형태에서, 다층 필름은 단일-공동 다이를 사용하여 생성된다. 단일-공동 다이가 사용된다면, 스트림들의 층류(laminar flow)는 스트림들이 섞이는 것을 방지하고 고른 층화(layering)를 제공하기 위하여 충분히 높은 점도를 가져야 한다. 일부 실시 형태에서, 다층 필름은 슬롯 다이로부터 이동식 스테인리스강 벨트 상으로 캐스팅함으로써 제조된다. 일 실시 형태에서, 이어서, 벨트를 대류식 오븐을 통해 통과시켜 용매를 증발시키고, 중합체를 부분적으로 이미드화하여 "그린" 필름을 생성한다. 그린 필름은 캐스팅 벨트로부터 떼어내지고 권취될 수 있다. 이어서, 그린 필름을 텐터 오븐을 통해 통과시켜 완전히 경화된 폴리이미드 필름을 생성할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 텐터링(tentering) 동안, 에지를 따라 필름을 구속함으로써 (즉, 클립 또는 핀을 사용함) 수축이 최소화될 수 있다.

[0264] 일부 실시 형태에서, 다층 필름은 충전제 슬러리와 폴리아믹산의 용액을 제1 폴리이미드 층 상에 코팅함으로써

제조된다. 코팅은 가열하여 건조된다. 얻어진 다층 필름은 핀 프레임(pin frame) 상에 두어, 편평하게 유지한다. 코팅은 250°C 이상으로 가열될 수 있는 배치식(batch) 또는 연속식 오븐에서 경화될 수 있다. 오븐 온도를 45 내지 60분의 기간에 걸쳐서 320°C로 증가시키고, 이어서 400°C 오븐으로 옮겨서 5분 동안 유지한다. 일부 실시 형태에서, 화학적 이미드화 촉매 및/또는 탈수제가 코팅 용액에 첨가될 수 있다.

[0265] 양, 농도 또는 다른 값 또는 파라미터가 범위, 바람직한 범위 또는 바람직한 상한 값 및 바람직한 하한 값의 목록으로 주어질 때, 이는 범위가 별도로 개시되어 있는지와 상관없이, 임의의 상한 범위 한계치 또는 바람직한 값 및 임의의 하한 범위 한계치 또는 바람직한 값의 임의의 쌍으로 형성된 모든 범위를 구체적으로 개시하는 것으로 이해되어야 한다. 수치 값의 범위가 본 명세서에서 언급될 경우, 달리 언급되지 않는 한, 범위는 이의 종점(endpoint) 및 범위 내의 모든 정수와 분수를 포함하는 것으로 의도된다. 수치 값은 제공되는 유효 숫자의 개수의 정밀도(precision)을 가지는 것으로 이해되어야 한다. 주어진 범위의 종점을 포함하여, 예를 들어, 숫자 1은 0.5 내지 1.4의 범위를 포함하는 것으로 이해되어야 할 것이고, 반면에 숫자 1.0은 0.95 내지 1.04의 범위를 포함하는 것으로 이해되어야 할 것이다. 본 발명의 범주는 범위를 한정할 때 언급되는 구체적인 값으로 제한되는 것으로는 의도되지 않는다.

[0266] 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. 이러한 설명은 최종 중합체를 설명하기 위해 사용되는 특정 명명법을 포함하지 않을 수 있거나, 제법 한정 물건(product-by-process) 용어를 포함하지 않을 수 있지만, 단량체 및 양에 대한 임의의 이러한 언급은 그 내용이 달리 나타내지 않거나 함축하지 않는다면 중합체가 이러한 단량체로부터 제조됨을 의미하는 것으로 해석되어야 한다.

[0267] 본 명세서에서 재료, 방법 및 실시예는 단지 예시적인 것이며, 구체적으로 기술되는 때를 제외하고는 한정하고자 하는 것이 아니다. 본 명세서에 기술된 것들과 유사하거나 균등한 방법 및 재료가 사용될 수 있지만, 적합한 방법 및 재료는 본 명세서에 기술된다.

[0268] 본 명세서에 언급된 모든 간행물, 특히 출원, 특히 및 기타 참고문헌은 전체적으로 참고로 포함된다. 달리 정의되지 않는 한, 본 명세서에서 사용되는 모든 기술적 및 과학적 용어는 본 발명이 속하는 기술 분야의 숙련자에 의해서 통상적으로 이해되는 바와 동일한 의미를 갖는다. 상충되는 경우, 정의를 포함하여 본 명세서가 우선할 것이다.

실시예

[0269] 필름의 예시적인 제조 및 평가를 하기에 설명한다.

실리카 슬러리 #1 (실로이드(Syloid)® C807):

[0270] 75.4 중량%의 DMAC, 9.6 중량%의 PDMA/4,4'ODA 폴리아믹산 예비중합체 용액 (DMAC 중 20.6 중량%의 폴리아믹산 고형물) 및 15.0 중량%의 실리카 분말 (W.R. 그레이스 컴퍼니(W.R. Grace Co.)로부터의 실로이드® C 807)로 이루어진 실리카 슬러리를 제조하였다. 이들 성분을 고전단 회전자-고정자 탑입 혼합기 내에서 완전히 혼합하였다. 중간 입자 크기는 7 마이크로미터였다.

실리카 슬러리 #2 (실로이드® C803):

[0271] 실로이드® C807 대신에 실로이드® C 803 분말을 사용한 것을 제외하고는, 실리카 슬러리 #1과 같이 실리카 슬러리를 제조하였다. 중간 입자 크기는 3 마이크로미터였다.

실리카 슬러리 #3 (사이퍼나트(Sipernat)® 500LS):

[0272] 실로이드® C807 대신에 에보닉(Evonik)으로부터의 사이퍼나트® 500LS 분말을 사용한 것을 제외하고는, 실리카 슬러리 #1과 같이 실리카 슬러리를 제조하였다. 중간 입자 크기는 6 마이크로미터였다.

실리카 슬러리 #4 (에이스매트(Acematt)® HK400):

[0273] 실로이드® C807 대신에 에보닉으로부터의 에이스매트® HK400 분말을 사용한 것을 제외하고는, 실리카 슬러리 #1과 같이 실리카 슬러리를 제조하였다. 중간 입자 크기는 6 마이크로미터였다.

폴리이미드 입자 슬러리:

[0274] 피리딘 중의 PMDA/4,4'ODA 폴리아믹산의 용액으로부터 폴리이미드 입자 슬러리를 제조하고, 용액을 가열시켜, 중합체를 침전시켰다. 피리딘 용매를 탈이온수로 대체한 후, 고전단 환경에서 분쇄하였다. 탈이온수를 3.6

wt% 고형물 농도의 DMAC로 대체하였다. 중간 입자 크기는 4.0 마이크로미터였다.

[0281] **알루미나 슬러리**

41.7 wt%의 DMAC, 23.3 wt%의 PMDA/4,4'ODA 폴리아믹산 예비중합체 용액 (DMAC 중 20.6 wt%의 폴리아믹산 고형물), 및 중간 입자 크기가 약 2.3 마이크로미터인 35.0 wt%의 알파 알루미나 분말로 이루어진 알루미나 슬러리를 제조하였다. 이들 성분을 고전단 회전자-고정자 탑입 혼합기 내에서 완전히 혼합하였다.

[0283] **카본 블랙 슬러리 #1 (SB4 카본):**

80 wt%의 DMAC, 낮은 %의 PMDA/4,4'ODA 폴리아믹산 예비중합체 용액 (DMAC 중 20.6 wt% 폴리아믹산 고형물) 및 10 wt% 카본 블랙 분말 (오리온 엔지니어드 카본스 (Orion Engineered Carbons) LLC로부터의 스페셜 블랙 (Special Black) 4)로 이루어진 카본 블랙 슬러리를 제조하였다. 이들 성분을 고속 디스크 탑입 분산기 내에서 완전히 혼합하였다. 이어서, 슬러리를 비드(bead) 밀 내에서 가공하여 임의의 응집체를 분산시키고 원하는 입자 크기를 달성하였다. 중간 입자 크기는 0.3 마이크로미터였다.

[0285] **카본 블랙 슬러리 #2 (SB6 카본):**

82 wt%의 DMAC, 12 wt%의 카본 블랙 분말 (오리온 엔지니어드 카본스 LLC로부터의 스페셜 블랙 6,) 및 6 wt%의 분산제 (Byk 케미(Chemie)로부터의 Byk 9077)로 이루어진 카본 블랙 슬러리를 제조하였다. 이들 성분을 고속 디스크 탑입 분산기 내에서 완전히 혼합하였다. 이어서, 슬러리를 비드 밀 내에서 가공하여 임의의 응집체를 분산시키고 원하는 입자 크기를 달성하였다. 중간 입자 크기는 0.14 마이크로미터였다.

[0287] **카본 블랙 슬러리 #3 (FW200 카본):**

79 wt%의 DMAC, 12 wt%의 카본 블랙 분말 (오리온 엔지니어드 카본스 LLC로부터의 칼라 블랙(Color Black) FW200) 및 9 wt%의 분산제 (Byk 케미로부터의 Byk 9077)로 이루어진 카본 블랙 슬러리를 제조하였다. 이들 성분을 고속 디스크 탑입 분산기 내에서 완전히 혼합하였다. 이어서, 슬러리를 비드 밀 내에서 가공하여 임의의 응집체를 분산시키고 원하는 입자 크기를 달성하였다. 중간 입자 크기는 0.15 마이크로미터였다.

[0289] **건식 알루미나 슬러리**

76.3 wt%의 DMAC, 19.8 wt%의 건식 알루미나 분말 (에보닉으로부터의 알루(Alu) C805) 및 3.9 wt%의 분산제 (Byk 케미로부터의 디스퍼byk(Disperbyk) 180)로 이루어진 건식 알루미나 슬러리를 제조하였다. 이들 성분을 고속 디스크 탑입 분산기 내에서 완전히 혼합하였다. 이어서, 슬러리를 비드 밀 내에서 가공하여 임의의 응집체를 분산시키고 원하는 입자 크기를 달성하였다. 중간 입자 크기는 0.3 마이크로미터였다.

[0291] **캡톤(Kapton)® HN**은 듀폰(DuPont)에 의해 제조된 PMDA/4,4'ODA 기반의 표준 호박색 폴리이미드 필름이다.

[0292] **캡톤® MBC**는 듀폰에 의해 제조된 불투명 무광택 블랙 폴리이미드 필름이다. 이는 PMDA/4,4'ODA 폴리이미드 기반으로, 약 5 wt% 저전도성 카본 블랙과 약 2 wt%의 실리카 소광제를 함유한다. 다양한 두께가 이용가능하다.

[0293] 통상적인 방법으로 과량의 다이아민을 사용하여 50 내지 100 푸아즈(Poise)의 점도로 DMAC 중의 PMDA/4,4'ODA 폴리아믹산 용액을 제조하였다. PMDA/4,4'ODA 중합체는 20.6% 폴리아믹산 고형물이었다.

[0294] **PMDA/4,4'ODA/PPD 코폴리아믹산 용액:**

PPD를 40 내지 45°C에서 약 2.27 wt%의 농도로 DMAC 중에 용해시켰다. 온도를 30 내지 40°C로 줄인 후에, 교반하면서 고형물 PMDA를 첨가하여, PMDA:PPD의 약 0.99:1의 화학량론적 비를 달성하였다. 교반하면서, 혼합물을 90분 동안 반응하게 두었다. 혼합물을 DMAC를 첨가하여 약 5.8 내지 6.5% 고형물로 회석하였다. 이어서, 4,4'ODA를 첨가하여, 4,4'ODA:PPD의 몰비를 70:30으로 만들고, 약 30분 동안 40 내지 45°C에서 반응하게 두었다. 교반하면서, 고형물 PMDA를 충분식으로 첨가하고, 약 2시간 동안 40 내지 45°C에서 반응하게 두어, 점도가 75 내지 250 푸아즈인 중합체를 얻었다. 폴리아믹산 고형물은 19.5% 내지 20.5%이었다. 중합체 용액을 사용할 때까지 냉장고에 저장하였다.

[0296] **실시예 1 내지 실시예 18 및 비교예 C1 내지 비교예 C25의 다층 필름의 제조:**

표 1에 나타낸 바와 같이, 제1 폴리이미드 층은 캡톤® MBC 또는 캡톤® HN 필름을 포함하였다.

[0298] 상술한 바와 같이 그리고 표 1에 나타낸 바와 같이, 충전제 슬러리를 사용하여 제2 폴리이미드 층을

제조하였다. 상술한 바와 같이 그리고 표 1에 나타낸 바와 같이, 슬러리를 폴리아믹산 용액과 적절한 비율로 완전히 혼합하여, 경화시킨 후, 원하는 조성물을 얻었다. 실시예 1, 실시예 2, 실시예 4, 실시예 16, 실시예 18, 실시예 C11, 실시예 C14 및 실시예 C16에서, 소량 (약 0.05%)의 습윤 보조제 (코트오실(Coatosil) L77)를 혼합물에 첨가하였다. 얻어진 혼합물을 스테인리스강 캐스팅 로드(casting rod)를 사용하여 제1 폴리이미드 층 상에 코팅하였다. 코팅을 시각적 검사에 의해 건조될 때까지 100°C의 열 판(hot plate) 상에서 건조시켰다. 이어서, 얻어진 다층 필름을 핀 프레임 상에 두어, 편평하게 유지하고, 120°C 오븐에 넣었다. 오븐 온도를 45 내지 60분의 기간에 걸쳐 320°C로 증가시킨 후, 400°C 오븐으로 옮겨서 5분 동안 유지하고, 이어서 오븐에서 꺼내어 냉각시켰다.

[0299] 비교용 단일 층 필름인 실시예 C29를 하기와 같이 제조하였다:

실리카 슬러리 #1 및 카본 블랙 슬러리 #1을 PMDA/4,4'ODA 예비중합체 용액 (DMAC 중 20.6 wt.% 폴리아믹산 고형물)과 경화된 필름에서 원하는 조성물을 생성하기 위한 양으로 혼합하였다. DMAC 중의 6 wt% 용액의 PMDA를 혼합하면서 충분적으로 첨가함으로써 혼합물을 피니싱(finishing)하여, 2700 푸아즈의 최종 점도를 달성하였다. 피니싱된 중합체 용액을 약 6°C로 냉각시켜, 변환 화학물질인 아세트산 무수물 (0.12 cm³/cm³ 중합체 용액) 및 3-피콜린 (0.12 cm³/cm³ 중합체 용액)을 혼합하여 넣고, 슬롯 다이를 사용하여 88°C 고온의 회전 드럼 상으로 필름을 캐스팅하였다. 얻어진 겔 필름을 드럼으로부터 벗겨내고 텐더 오븐 내로 공급하였는데, 여기서 대류 가열 및 복사 가열을 사용하여 겔 필름을 건조시키고 98% 초과의 고형물 수준으로 경화시켰다.

[0301] 비교용 단일 층 필름 비교예 C26 내지 비교예 C28 및 비교예 C30 내지 비교예 C32를 하기와 같이 제조하였다:

표 1에 나타낸 바와 같이, DMAC 중의 6 wt% 용액의 PMDA를 혼합하면서 충분적으로 첨가함으로써 폴리아믹산 용액을 피니싱하여, 2500 내지 3000 푸아즈의 최종 점도를 달성하였다. 충전제 슬러리를 피니싱된 폴리아믹산 용액과 적절한 비율로 혼합하여, 경화시킨 후, 원하는 조성물을 얻었다. 피니싱된 중합체 혼합물을 탈기하였다. 스테인리스강 캐스팅 로드를 사용하여, 중합체 혼합물을 유리 플레이트에 부착된 마일러(Mylar)® 폴리에틸렌 테레프탈레이트 시트 상으로 수동으로 캐스팅하였다. 습식 캐스팅된 필름을 포함하는 마일러® 폴리에틸렌 테레프탈레이트 시트를 3-피콜린과 아세트산 무수물의 50/50 혼합물로 이루어진 조 내에 침지하였다. 필름의 이미드화 및 겔화를 달성하기 위하여 조를 3 내지 4분의 기간 동안 부드럽게 교반하였다. 겔 필름을 마일러® 폴리에틸렌 테레프탈레이트 시트로부터 벗겨내고 핀 프레임 상에 놓아서 필름을 억제시키고 수축을 방지하였다. 잔류 용매가 필름으로부터 배출되게 한 후에, 필름을 포함하는 핀 프레임을 120°C 오븐 내에 넣었다 오븐 온도를 45 내지 60분의 기간에 걸쳐 320°C로 증가시킨 후, 400°C 오븐으로 옮겨서 5분 동안 유지하고, 이어서 이어서 오븐에서 꺼내어 냉각시켰다.

[0303] 경화된 필름의 조성물을 (경화 동안 제거되는) DMAC 용매를 제외한 혼합물의 성분의 조성으로부터 계산하였는데, 이는 폴리아믹산의 폴리이미드로의 변환 동안 물의 제거를 고려한다.

[0304] 60도 광택은 마이크로-TRI-글로스 (BYK- 가드너로부터의) 광택계을 사용하여 측정되었다.

[0305] L* 색상을 헌터랩 컬러퀘스트® XE 색도계 (헌터 어소시에이츠 래버리토리, 인코포레이티드)를 사용하여 반사에서, 경면을 포함시키는 방식으로 측정하였다. 장치를 매 사용 전에 표준화하였다. 장치로부터의 색상 데이터를 CIELAB 10° /D65 시스템에서 L*, a*, b*로서 보고하였다. 0의 L* 값은 순수한 흑색인 반면, 100의 L* 값은 순수한 백색이다. 전형적으로, 1 단위의 L* 값 차이는 눈으로 인식 가능하다.

[0306] 호리바 LA-930 (캘리포니아주 어바인 소재의 호리바, 인스트루먼츠, 인코포레이티드) 또는 맬번 마스터사이저 3000 (매사추세츠주 웨스트보로우 소재의 맬번 인스트루먼츠, 인코포레이티드) 입자 크기 분석기를 사용하는 데 이저 회절에 의해 충전제 슬러리의 입자 크기를 측정하였다. DMAC를 캐리어 액체(carrier fluid)로서 사용하였다.

[0307] 알코올 와이프 시험 (wipe test): 필름을 아이소프로필 알코올로 습윤시킨 타월(towel)로 3회 와이핑하였다. 임의의 착색제가 필름에서 타월로 이동하는 것이 관찰되는 경우 "실패" 등급을 주었다. 이러한 시험은 전자 회로 제조를 위한 공정 조건에 대한 내구성과 관련된 필름의 적합성의 척도이다.

[0308] 실시예 1 내지 실시예 18은 본 발명의 실례이다. 실시예는 제2 폴리이미드 층에 대해 발명의 범위 내에 있는 다양한 농도의 서브마이크로미터 카본 블랙, 실리카 소광제 및 폴리이미드를 예시한다. 실시예는 또한 다양한 두께의 제1 폴리이미드 층 및 제2 폴리이미드 층을 예시한다.

[0309] 실시예 1 내지 실시예 18은 제2 폴리이미드 층 중의 다양한 종류의 실리카 소광제를 예시한다.

- [0310] 실시예 5, 실시예 6, 실시예 12, 및 실시예 13은 제2 폴리이미드 층 중의 상이한 종류의 서브마이크로미터 카본 블랙을 예시한다.
- [0311] 실시예 5 내지 실시예 15 및 실시예 17은 제2 폴리이미드 층 중의 상이한 방향족 폴리이미드를 예시한다.
- [0312] 실시예 3, 실시예 16 및 실시예 18은 제1 폴리이미드 층 중의 상이한 방향족 폴리이미드를 예시한다.
- [0313] 실시예 1 및 실시예 2는 상이한 두께의 제1 폴리이미드 층을 예시한다.
- [0314] 비교예 C1 내지 비교예 C18 및 비교예 C33 내지 비교예 C36은 제2 폴리이미드 층에 대해 발명의 범위 밖에 있는 다양한 농도의 서브마이크로미터 카본 블랙, 소광제 및 폴리이미드를 예시한다. 비교예는 L* 색상이 30 미만이고, 60 도 광택 값이 10미만인 조성물이 발명의 범위 밖에는 없음을 보여준다.
- [0315] 비교예 C1 내지 비교예 C13은 85 wt% 이상의 폴리이미드를 포함하는 제2 폴리이미드 층의 조성물을 예시하며, 이는 L* 색상이 30을 초과함을 나타낸다.
- [0316] 비교예 C19 내지 비교예 C23은 제2 폴리이미드 층 중의 폴리이미드의 백분율이 45 wt% 미만으로 감소할수록, 내구성이 감소하고, 조성물은 알코올 와이프 시험을 실패함을 예시한다. 비교예 C22 및 비교예 C23에 있어서, 낮은 폴리이미드 함량으로 인해 제2 폴리이미드 층이 떨어지거나 쉽게 문질러 벗겨진다.
- [0317] 비교예 C1 내지 비교예 C4, 비교예 C9 내지 비교예 C11, 및 비교예 C14 내지 비교예 C18은 제2 폴리이미드 층 중에 폴리이미드 백분율 + 카본 블랙 백분율을 85 wt% 초과로 포함하는 조성물을 예시한다. 이를 조성물은 모두 L* 색상이 30을 초과함을 나타낸다.
- [0318] 비교예 C24 및 비교예 C25는 제2 폴리이미드 층 중의 실리카 이외의 소광제는 L* 색상이 30 미만으로 이어지지 않음을 예시한다.
- [0319] 비교예 C26 내지 비교예 C32는 다층 필름 실시예에서 제2 폴리이미드 층의 조성물의 범위를 포함하는 다양한 조성을 갖는 단일 층 필름이다. 비교예 C26 내지 비교예 C31은 L* 색상이 30을 초과함을 나타낸다. 비교예 C30 및 비교예 C32는 알코올 와이프 시험에 실패하였고, 실시예 32는 추가로 낮은 중합체 함량으로 인해 제조되거나 실제 사용하기에는 너무 잘 부러진다.
- [0320] 결과는 표 1에 나타나 있다.
- [0321] [표 1]
- | 제 2 PI 층 | | | | | | | | | | | | | |
|----------|----------|-------|-------------|--------------|-------------------------|-------------------------|-----------------|------------|-----------|----------------------|--------------|------|-----------|
| | 제 1 PI 층 | 카본 블랙 | 소광제 | PI | 제 1 PI 층 두께
(마이크로미터) | 제 2 PI 층 두께
(마이크로미터) | wt%
카본
블랙 | wt%
소광제 | wt%
PI | % 카본
블랙
+ % PI | 알코올와이프
시험 | L* | 60°
광택 |
| 1 | MBC | SB4 | 실로이드 C807 | PMDA/ODA | 12.5 | 3 | 20 | 20 | 60 | 80.0 | Pass | 29.3 | 1.5 |
| 2 | MBC | SB4 | 실로이드 C803 | PMDA/ODA | 25 | 4 | 20 | 20 | 60 | 80.0 | Pass | 29.8 | 1.5 |
| 3 | HN | SB4 | 실로이드 C807 | PMDA/ODA | 25 | 3 | 15 | 25 | 60 | 75.1 | Pass | 28.3 | 1.1 |
| 4 | MBC | SB4 | 실로이드 C807 | PMDA/ODA | 25 | 5 | 10 | 30 | 60 | 70.1 | Pass | 26.7 | 0.4 |
| 5 | MBC | SB6 | 실로이드 C807 | PMDA/ODA/PPD | 25 | 4 | 10 | 30 | 60 | 70.0 | Pass | 26.8 | 0.4 |
| 6 | MBC | FW200 | 실로이드 C807 | PMDA/ODA/PPD | 25 | 5 | 10 | 30 | 60 | 70.0 | Pass | 26.8 | 0.4 |
| 7 | MBC | SB4 | 실로이드 C807 | PMDA/ODA/PPD | 25 | 1 | 5 | 36 | 59 | 65.9 | Pass | 28.1 | 0.6 |
| 8 | MBC | SB4 | 실로이드 C807 | PMDA/ODA/PPD | 25 | 3 | 3 | 32 | 60 | 63.0 | Pass | 27.9 | 0.4 |
| 9 | MBC | SB4 | 실로이드 C803 | PMDA/ODA/PPD | 25 | 5 | 3 | 32 | 60 | 63.0 | Pass | 27.9 | 0.6 |
| 10 | MBC | SB4 | HK400 | PMDA/ODA/PPD | 25 | 5 | 3 | 32 | 60 | 63.0 | Pass | 25.4 | 0.3 |
| 11 | MBC | SB4 | 사이하나트 500LS | PMDA/ODA/PPD | 25 | 5 | 3 | 32 | 60 | 63.0 | Pass | 26.8 | 0.4 |
| 12 | MBC | SB6 | 실로이드 C807 | PMDA/ODA/PPD | 25 | 4 | 3 | 32 | 60 | 63.0 | Pass | 26.8 | 0.4 |
| 13 | MBC | FW200 | 실로이드 C807 | PMDA/ODA/PPD | 25 | 6 | 3 | 32 | 60 | 63.0 | Pass | 26.8 | 0.4 |
| 14 | MBC | SB4 | 실로이드 C807 | PMDA/ODA/PPD | 25 | 5 | 1 | 39 | 60 | 61.0 | Pass | 28.3 | 0.4 |
| 15 | MBC | SB4 | 실로이드 C807 | PMDA/ODA/PPD | 25 | 3 | 36 | 15 | 49 | 84.7 | Pass | 29.9 | 4.2 |
| 16 | HN | SB4 | 실로이드 C807 | PMDA/ODA | 25 | 6 | 25 | 25 | 50 | 75.1 | Pass | 24.0 | 0.2 |
| 17 | MBC | SB4 | 실로이드 C807 | PMDA/ODA/PPD | 25 | 11 | 15 | 36 | 49 | 64.2 | Pass | 21.4 | 0.3 |
| 18 | HN | SB4 | 실로이드 C807 | PMDA/ODA | 25 | 4 | 25 | 30 | 45 | 70.0 | Pass | 17.4 | 0.2 |
| C1 | MBC | SB4 | 실로이드 C807 | PMDA/ODA | 25 | 8 | 5 | 8 | 87 | 92.0 | Pass | 34.4 | 11.9 |
| C2 | MBC | SB4 | 실로이드 C807 | PMDA/ODA | 25 | 8 | 1 | 9 | 90 | 91.0 | Pass | 33.7 | 10.9 |
| C3 | MBC | -- | 실로이드 C807 | PMDA/ODA | 12.5 | 6 | 0 | 10 | 90 | 90.0 | Pass | 32.8 | 14.4 |
| C4 | MBC | SB4 | 실로이드 C807 | PMDA/ODA/PPD | 25 | 9 | 16 | 5 | 79 | 94.8 | Pass | 32.0 | 21.5 |
| C5 | MBC | SB6 | 실로이드 C807 | PMDA/ODA/ODA | 25 | 15 | 11 | 10 | 73 | 84.4 | Pass | 32.9 | 7.0 |
| C6 | MBC | SB4 | 실로이드 C807 | PMDA/ODA/PPD | 25 | 5 | 5 | 16 | 79 | 84.4 | Pass | 33.1 | 4.7 |
| C7 | MBC | SB4 | 실로이드 C807 | PMDA/ODA/PPD | 25 | 19 | 1 | 20 | 79 | 80.1 | Pass | 33.6 | 3.7 |

[0322]

C8	MBC	SB4	설로이드 C807	PMDA/ODA	25	7	15	10	75	90.0	Pass	31.5	7.0
C9	MBC	SB4	설로이드 C807	PMDA/ODA/PPD	25	5	26	5	69	94.8	Pass	31.6	18.4
C10	MBC	SB4	설로이드 C807	PMDA/ODA/PPD	25	18	21	10	69	89.6	Pass	31.8	11.1
C11	MBC	SB4	설로이드 C807	PMDA/ODA	25	17	15	15	70	85.0	Pass	30.8	4.4
C12	MBC	SB4	설로이드 C807	PMDA/ODA/PPD	25	13	5	26	69	74.1	Pass	32.8	2.6
C13	MBC	SB4	설로이드 C807	PMDA/ODA/PPD	25	5	1	31	68	69.0	Pass	32.6	1.1
C14	HN	SB4	설로이드 C807	PMDA/ODA	25	3	30	10	60	90.0	Pass	30.5	4.4
C15	MBC	SB4	설로이드 C807	PMDA/ODA	25	3	30	10	60	90.0	Pass	30.2	5.5
C16	HN	SB4	설로이드 C807	PMDA/ODA	25	3	25	15	60	85.0	Pass	30.1	2.2
C17	MBC	SB4	설로이드 C807	PMDA/ODA/PPD	25	15	46	5	49	94.9	Pass	31.6	13.8
C18	MBC	SB4	설로이드 C807	PMDA/ODA/PPD	25	1	41	10	49	89.8	Pass	30.3	7.1
C19	MBC	SB4	설로이드 C807	PMDA/ODA/PPD	25	3	46	10	44	89.8	Fail	29.7	5
C20	HN	SB4	설로이드 C807	PMDA/ODA	25	1	30	30	40	70.0	Fail	25.7	7.7
C21	HN	SB4	설로이드 C807	PMDA/ODA	25	1	50	10	40	90.0	Fail	24.4	33.7
C22	HN	SB4	설로이드 C807	PMDA/ODA	25	2	15	55	30	45.0	Fail	20.4	0.2
C23	MBC	SB4	설로이드 C807	PMDA/ODA/PPD	25	2	40	20	20	59.9	Fail	18.3	0.8
C24	MBC	SB4	알루미나	PMDA/ODA/PPD	25	3	10	31	59	69.1	Pass	32.3	6.2
C25	MBC	SB4	PI 입자	PMDA/ODA/PPD	25	3	10	31	59	69.0	Pass	30.8	9.3
C26	단일 층	SB4	설로이드 C807	PMDA/ODA	40	5	8	87	92.0	Pass	32.9	4.2	
C27	단일 층	SB6	설로이드 C807	PMDA/ODA	38	11	10	73	84.4	Pass	30.8	2.3	
C28	단일 층	SB4	설로이드 C807	PMDA/ODA/PPD	58	5	16	79	84.4	Pass	32.3	1.4	
C29	단일 층	SB4	설로이드 C807	PMDA/ODA	40	15	10	75	90.0	Fail	32.3	2.5	
C30	단일 층	SB4	설로이드 C807	PMDA/ODA/PPD	74	5	26	69	74.1	Pass	31.3	0.5	
C31	단일 층	SB4	설로이드 C807	PMDA/ODA/PPD	56	5	36	59	63.9	Pass	32.3	0.4	
C32	단일 층	SB4	설로이드 C807	PMDA/ODA/PPD	74	15	36	49	64.2	Fail	27.0	0.4	
C33	MBC	SB6	설로이드 C807	PMDA/ODA/PPD	25	1	20	12	60	72	Pass	30.93	4.1
C34	MBC	SB6	설로이드 C807	PMDA/ODA/PPD	25	2	20	14	58	72	Pass	30.74	2.5
C35	MBC	SB6	설로이드 C807	PMDA/ODA/PPD	25	1	14	12	67	79	Pass	32.35	7.8
C36	MBC	SB6	설로이드 C807	PMDA/ODA/PPD	25	4	13	14	67	81	Pass	32.35	2.9

[0323]

본 명세서에서 재료, 방법 및 실시예는 단지 예시적인 것이며, 구체적으로 기술되는 때를 제외하고는 한정하고자 하는 것이 아니다. 본 명세서에서 설명되는 것과 유사하거나 등가인 방법 및 재료가 본 발명의 실시 또는 시험에서 사용될 수 있지만, 적합한 방법 및 재료가 본 명세서에 기재되어 있다.

[0325]

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.

[0326]

상기 명세서에서, 본 발명은 특정 실시 형태를 참고로 하여 기재되었다. 그러나, 당업자는 이하의 청구범위에서 기술되는 바와 같은 본 발명의 범주로부터 벗어남이 없이 다양한 변형 및 변경이 이루어질 수 있음을 이해한다. 본 명세서에 개시된 모든 특징부는 동일하거나 동등하거나 유사한 목적을 제공하는 대안적인 특징부로 대체될 수 있다.

[0327]

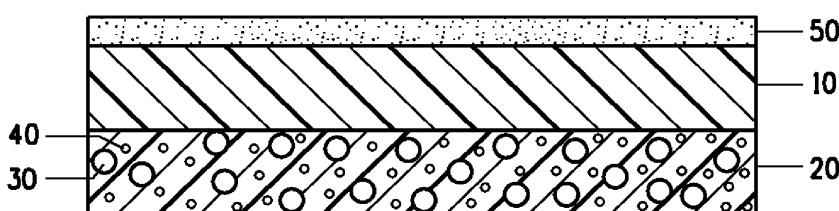
따라서 본 명세서는 제한적인 의미보다는 예시적인 것으로 간주되어야 하며, 모든 그러한 변형은 본 발명의 범주 내에 포함되는 것으로 하고자 한다.

[0328]

이득, 다른 이점, 및 문제에 대한 해결책이 구체적인 실시 형태와 관련하여 상기에 기재되었다. 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 청구범위의 매우 중요하거나, 요구되거나, 필수적인 특징 또는 요소로서 해석되어서는 안 된다.

도면

도면1



도면2

