



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0096003
(43) 공개일자 2012년08월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 23/48 (2006.01) H01L 23/31 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-7015838
(22) 출원일자(국제) 2010년11월19일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2012년06월19일
(86) 국제출원번호 PCT/US2010/057452
(87) 국제공개번호 WO 2011/063247
국제공개일자 2011년05월26일
(30) 우선권주장
61/263,266 2009년11월20일 미국(US)

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

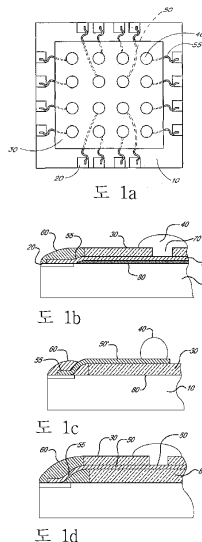
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 반도체 패키징 응용에 유용한 인터포저 필름, 및 그 관련 방법

(57) 요약

IC 패키징용 인터포저 필름(30)이 개시된다. 인터포저 필름은 복수의 전기 전도성 도메인(domain)들을 지지하는 기판을 포함한다. 기판은 폴리이미드와 서브마이크로미터(sub-micron) 충전제로 구성된다. 폴리이미드는 강성 로드(rigid rod) 2무수물, 비강성 로드 2무수물 및 그 조합으로부터 선택되는 적어도 하나의 방향족 2무수물 성분, 및 강성 로드 다이아민, 비강성 로드 다이아민 및 그 조합으로부터 선택되는 적어도 하나의 방향족 다이아민 성분으로부터 유도된다. 2무수물 대 다이아민의 몰비는 (48-52):(52-48)이고, X:Y의 비는 (20-80):(80-20)이며, 여기서 X는 강성 로드 2무수물과 강성 로드 다이아민의 몰%이고, Y는 비강성 로드 2무수물과 비강성 로드 다이아민의 몰%이다. 서브마이크로미터 충전제는 적어도 하나의 치수가 550 나노미터 미만이고, 종횡비(aspect ratio)가 3:1 초과이고, 모든 치수가 필름 두께 미만이다.

대표도



(72) 발명자

해, 타오

미국 19810 델라웨어주 윌밍톤 슈루스버리 드라이브 104

코울타키스, 코스탄티노스

미국 19063 펜실베이니아주 메디아 스프링톤 드라이브 804

특허청구의 범위

청구항 1

두께가 5 내지 150 마이크로미터인 기판에 의해 지지되는 복수의 전기 전도성 도메인(domain)들을 포함하며, 상기 기판은

- a) i) 강성 로드(rigid rod) 2무수물, 비강성 로드 2무수물 및 그 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 방향족 2무수물 성분, 및
- ii) 강성 로드 다이아민, 비강성 로드 다이아민 및 그 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 방향족 다이아민 성분으로부터 유도되는 폴리이미드 - 여기서, 2무수물 대 다이아민의 몰비는 (48-52):(52-48)이고, X:Y의 비는 (20-80):(80-20)이며, 여기서 폴리이미드의 총 2무수물 성분과 총 다이아민 성분을 기준으로 X는 강성 로드 2무수물과 강성 로드 다이아민의 몰%이고 Y는 비강성 로드 2무수물과 비강성 로드 다이아민의 몰%임 - 와;
- b) i) 적어도 하나의 치수가 (수치 평균으로) 550 나노미터 미만이고;
- ii) 종횡비(aspect ratio)가 3:1 초과이고;
- iii) 모든 치수가 기판 두께 미만이고;
- iv) 기판의 10 내지 45 부피%의 양으로 존재하는 서브마이크로미터(sub-micron) 충전제를 포함하는 인터포저(interposer) 필름.

청구항 2

제1항에 있어서, 서브마이크로미터 충전제는 적어도 하나의 치수가 400 나노미터 미만인 인터포저 필름.

청구항 3

제1항에 있어서, 서브마이크로미터 충전제는 적어도 하나의 치수가 200 나노미터 미만인 인터포저 필름.

청구항 4

제1항에 있어서, 서브마이크로미터 충전제는 산화물, 질화물, 탄화물 및 그 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 인터포저 필름.

청구항 5

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

청구항 6

제1항에 있어서,

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

청구항 7

제6항에 있어서, 서브마이크로미터 충전제는 침상 이산화티타늄, 활석, SiC 섬유, 판상 Al_2O_3 또는 그 혼합물인 인터포저 필름.

청구항 8

제1항에 있어서,

- a) 방향족 2무수물 성분의 75 몰% 이상은 파이로멜리트산 2무수물이고;

b) 방향족 다이아민 성분으로서 70 몰%는 4,4'-다이아미노다이페닐 에테르이고 30 몰%는 1,4 다이아미노벤젠 인 인터포저 필름.

청구항 9

제1항에 있어서, 폴리이미드는 블록 공중합체인 인터포저 필름.

청구항 10

제9항에 있어서, 블록 공중합체는 4,4'-다이아미노다이페닐 에테르 및 1,4 다이아미노벤젠과 파이로멜리트산 2무수물 및 3,3',4,4'-바이페닐 테트라카르복실산 2무수물로부터 유도되는 인터포저 필름.

청구항 11

제9항에 있어서, 블록 공중합체는

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

청구항 12

제11항에 있어서, 서브마이크로미터 충전제는 침상 이산화티타늄, 활석, SiC 섬유, 판상 Al_2O_3 또는 그 혼합물 인 인터포저 필름.

청구항 13

제1항에 있어서, 서브마이크로미터 충전제는 커플링제, 분산제 또는 그 조합으로 코팅되는 인터포저 필름.

청구항 14

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

청구항 15

제1항에 있어서, 폴리이미드는 4,4'-다이아미노다이페닐 에테르 및 1,4 다이아미노벤젠과 파이로멜리트산 2무수물로부터 유도되는 랜덤 공중합체인 인터포저 필름.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 일반적으로 기관에 의해 지지되는 복수의 전기 전도성 도메인(domain)들을 포함하는 집적 회로 패키징용 인터포저 필름에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 기관은 서브마이크로미터(sub-micron) 충전제와 하이브리드 골격 구조를 갖는 폴리이미드를 포함하는 폴리이미드 필름이다.

배경 기술

[0002] IC 패키징 기술은 (1) 칩 상의 회로에 급전하는 전류에 대한 경로를 제공하기 위해서; (2) 칩 상으로 및 칩으로부터의 신호를 분배시키기 위해서; (3) IC 칩에 의해 직접 또는 간접적으로 발생된 열을 제거하기 위해서; 그리고 (4) 칩을 지지하고 불리한 환경으로부터 보호하기 위해서 IC 칩에 적용된다. 전형적인 볼 그리드 어레이(ball grid array; BGA) IC 패키지는 가요성 폴리이미드 인터포저 필름에 부착된 IC 칩을 포함한다. 그러한 BGA 타입 IC 패키징 응용에서는, IC 칩 상의 패드를 폴리이미드 인터포저 필름 상의 전도성 트레이스에 접속하기 위하여 얇은 와이어 본드가 사용된다. 전도성 트레이스는 솔더 볼(solder ball)에 라우팅(route)된다. 솔더 볼은 BGA 패키지의 바닥으로부터 돌출되고 폴리이미드 인터포저 필름의 반대측에 실장되는 일 어레이의 솔더 볼들 중 하나이다. 이들 솔더 볼은 기관, 예를 들어 인쇄 회로 기관 상에 위치한 일 어레이의 패드들과 상호 접속된다. 따라서, 전형적인 BGA 패키지는 IC 상의 각각의 패드를 인쇄 회로 기관 상의 패드에 전기적으로 접속시킨다.

[0003] 그러한 패키징 응용에서, 가공 온도는 때때로 매우 높을 수 있는데, 예를 들어 300℃ 초과일 수 있다. 그러한 높은 작동 온도에서, 인터포저 필름은 치수 변형을 나타낼 수 있다. 또한, 가공 비용을 감소시키려는 시도는 점점 더 높아지는 인장력에서의 릴-투-릴 조작(reel-to-reel operation)을 필요로 할 수 있고 그러한 고 인장력 가공은 또한 인터포저 필름이 치수 변형을 나타내게 할 수 있다. 업계의 경향은 (인터포저 필름에 의해 나타내어지는) 치수 변형에 대한 허용오차가 더 적어지고 있는 것인데, 그 이유는 IC 칩, IC 패키징 및 관련 회로가 생산 비용을 낮추기 위해서 모든 새로운 세대(new generation)에서 그 크기가 계속 감소하고 있기 때문이다. 따라서, 개선된 열안정성 및 치수 안전성을 갖는 IC 패키징 응용을 위한 폴리이미드 인터포저 필름에 대한 필요성이 업계에 존재한다.

[0004] 지양(Jiang) 등의 미국 특허 제6,770,981호는 BGA 패키징 응용을 위한 복합 인터포저 필름에 관한 것이다.

발명의 내용

[0005] 본 발명은 두께가 5 내지 150 마이크로미터인 기판에 의해 지지되는 복수의 전기 전도성 도메인(domain)들을 포함하는 IC 패키징용 인터포저 필름에 관한 것이다. 기판은

[0006] i) 강성 로드(rigid rod) 2무수물, 비강성 로드 2무수물 및 그 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 방향족 2무수물 성분, 및

[0007] ii) 강성 로드 다이아민, 비강성 로드 다이아민 및 그 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 방향족 다이아민 성분으로부터 유도되는 폴리이미드를 포함한다.

[0008] 2무수물 대 다이아민의 몰비는 (48-52):(52-48)이고, X:Y의 비는 (20-80):(80-20)이며, 여기서 폴리이미드의 총 2무수물 성분과 총 다이아민 성분을 기준으로 X는 강성 로드 2무수물과 강성 로드 다이아민의 몰%이고 Y는 비강성 로드 2무수물과 비강성 로드 다이아민의 몰%이다. 기판은 또한 적어도 하나의 치수가 (수치 평균으로) 550 나노미터 미만이고, 종횡비(aspect ratio)가 3:1 초과이고, 모든 치수가 기판 두께 미만이고, 기판의 10 내지 45 부피%의 양으로 존재하는 서브마이크로미터(sub-micron) 충전제를 포함한다.

도면의 간단한 설명

[0009] <도 1a>

도 1a는 본 발명의 일 실시 형태에 따른, 확장 리드(expansion lead)를 사용하는 페이스-다운 팬-인 패키지(face-down, fan-in package)의 저면도.

<도 1b>

도 1b는 본 발명의 일 실시 형태에 따른, 확장 리드를 사용하는 페이스-다운 팬-인 패키지의 부분 단면도.

<도 1c>

도 1c는 본 발명의 일 실시 형태에 따른, 기판의 제2 표면 상에 리드들을 갖는, 확장 리드를 사용하는 페이스-다운 팬-인 패키지의 부분 단면도.

<도 1d>

도 1d는 본 발명의 일 실시 형태에 따른, 컴플라이언트 층(compliant layer)이 칩의 페이스 표면과 기판의 제1 표면 사이에 배치되는, 확장 리드를 사용하는 페이스-다운 팬-인 패키지의 부분 단면도.

<도 2>

도 2는 μ BGA 패키지의 사시도.

<도 3>

도 3은 μ BGA 패키지의 단면도.

<도 4>

도 4는 본 발명의 바람직한 인터포저의 단면도.

<도 5>

도 5는 제2 레벨 패키지에 부착된 제1 레벨 패키지의 단면도.

<도 6>

도 6은 제1 레벨 패키지 케이스 없이 도시된 도 5의 제1 레벨 패키지의 단면도.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

정의

"전기 전도성 도메인"은 임의의 전도성 재료, 예를 들어 전도성 패드, 전도성 회로 또는 트레이스 등을 의미하고자 하는 것이다. 전기 전도성 도메인은 본 발명의 폴리이미드 필름에 의해 지지된다. 전기 전도성 도메인은 IC 칩과 IC 칩의 일부가 아닌 대상물(subject matter) 사이에 전기 전도성 계면을 적어도 일부 제공한다. 전기 전도성 계면은 i. IC 칩이 IC 칩의 일부가 아닌 대상물 (예를 들어, 인쇄 배선 보드 상의 회로, 입력/출력 소자 등)을 제어할 (또는 영향을 줄) 수 있게 하고/하거나; ii. IC 칩의 일부가 아닌 대상물 (예를 들어, IC 칩에 급전하기 위한 전기적 접속부)에 의해 IC 칩을 제어할 (또는 영향을 줄) 수 있게 한다.

"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.

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

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

본 명세서에 사용되는 바와 같이, "폴리아믹산"은 2무수물 및 다이아민 단량체 또는 이들의 기능적 증가물의 조합으로부터 유도되고, 폴리이미드로 변환될 수 있는 임의의 폴리이미드 전구체 재료를 포함하고자 하는 것이다.

"서브마이크로미터"는 적어도 하나의 치수가 (수치 평균으로) 1 마이크로미터 미만인 입자를 기술하고자 하는 것이다.

본 명세서에 사용되는 바와 같이, "화학 변환" 또는 "화학적으로 변환된"은 촉매(촉진제) 또는 탈수제 (또는 둘 모두)를 사용하여 폴리아믹산을 폴리이미드로 변환시키는 것을 나타내며, 이는 부분적으로 화학적으로 변환된 폴리이미드 - 이 폴리이미드는 이어서 승온에서 98% 초과와 고품질 수준으로 건조됨 - 을 포함하고자 하는 것이다.

"중형비"는 한 치수 대 다른 치수의 비, 예를 들어 길이 대 높이의 비를 의미하고자 하는 것이다.

소정의 중합체의 설명에 있어서, 때때로 출원인들은 중합체를 제조하기 위해 사용되는 단량체 또는 중합체를 제조하기 위해 사용되는 단량체의 양에 의해 그 중합체를 언급하는 것으로 이해되어야 한다. 그러한 설명은 최종 중합체를 설명하기 위해 사용되는 특정 명명법을 포함하지 않을 수 있거나 또는 제법 한정 물건(product-by-process) 용어를 포함하지 않을 수 있지만, 단량체 및 양에 대한 임의의 그러한 언급은 그 내용이 달리 나타내지 않거나 함축하지 않는다면 중합체가 그러한 단량체로부터 제조됨을 의미하는 것으로 해석되어야 한다.

본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "포함하다", "포함하는", "함유하다", "함유하는", "갖다", "갖는" 또는 이들의 임의의 다른 변형은 배타적이지 않은 포함을 커버하고자 하는 것이다. 예를 들어, 요소들의 목록을 포함하는 방법, 공정, 물품 또는 장치는 반드시 그러한 요소만으로 제한되지는 않고, 그러한 방법, 공정, 물품 또는 장치에 대해 명확하게 열거되지 않거나 내재적인 다른 요소를 포함할 수 있다. 또한, 명백히 반대로 기술되지 않는다면, "또는"은 포괄적인 '또는'을 말하며 배타적인 '또는'을 말하는 것은 아니다. 예를 들어, 조건 A 또는 B는 하기 중 어느 하나에 의해 만족된다: A는 참(또는 존재함)이고 B는 거짓(또는 존재하지 않음), A는 거짓(또는 존재하지 않음)이고 B는 참(또는 존재함), 그리고 A 및 B 모두가 참(또는 존재함).

- [0021] 또한, 부정관사("a" 또는 "an")가 본 발명의 요소들 및 구성요소들을 설명하는 데 이용된다. 이는 단지 편의상 그리고 본 발명의 전반적인 의미를 제공하기 위해 행해진다. 이러한 표현은 하나 또는 적어도 하나를 포함하는 것으로 파악되어야 하며, 단수형은 그 수가 명백하게 단수임을 의미하는 것이 아니라면 복수형을 또한 포함한다.
- [0022] 개요
- [0023] 본 발명의 인터포저 필름은 기관에 의해 지지되는 복수의 전기 전도성 도메인들을 갖는다. 본 발명의 기관은 폴리이미드와 서브마이크로미터 충전제를 포함한다. 본 발명의 서브마이크로미터 충전제는 일반적으로 열팽창 계수를 유지하거나 감소시키고 저장 탄성률을 증가시키면서 기관이 과도하게 취성이 되게 하지 않고서 상대적으로 높은 로딩률(loadings)로 기관 내로 혼입될 수 있다. 폴리이미드는 강성 로드 부분 및 비강성 로드 부분을 포함하는 하이브리드 골격 구조를 갖는다. 본 발명의 인터포저 필름은 롤-투-롤(roll-to-roll) 가공 또는 릴-투-릴 가공에서 인터포저 필름을 이용하는 임의의 IC 패키징 기술에 적합하다.
- [0024] 폴리이미드
- [0025] 본 발명의 폴리이미드는 소정 방향족 2무수물과 소정 방향족 다이아민의 중합 반응으로부터 유도되어 강성 로드 부분 및 비강성 로드 부분 둘 모두를 포함하는 중합체 골격 구조를 제공한다. 강성 로드 부분은 폴리이미드로의 방향족 강성 로드 단량체의 중합으로부터 생기고, 비강성 로드 부분은 폴리이미드로의 방향족 비강성 로드 단량체의 중합으로부터 생긴다. 방향족 강성 로드 단량체는 중합체 골격에 대해 동일선상(co-linear; 약 180°) 배치를 제공하며, 따라서 폴리이미드로 중합될 때 상대적으로 적은 운동 가능성을 제공한다.
- [0026] 방향족 강성 로드 다이아민 단량체의 예는 다음과 같다:
- [0027] 1,4-다이아미노벤젠 (PPD),
- [0028] 4,4'-다이아미노바이페닐,
- [0029] 2,2'-비스(트라이플루오로메틸) 4,4'-다이아미노바이페닐 (TFMB),
- [0030] 1,4-나프탈렌다이아민,
- [0031] 1,5-나프탈렌다이아민,
- [0032] 4,4"-다이아미노 테페닐,
- [0033] 4,4'-다이아미노 벤즈아닐리드,
- [0034] 4,4'-다이아미노페닐 벤조에이트,
- [0035] 3,3'-다이메틸-4,4'-다이아미노바이페닐,
- [0036] 2,5-다이아미노톨루엔
- [0037] 등.
- [0038] 방향족 강성 로드 2무수물 단량체의 예는 다음과 같다:
- [0039] 파이로멜리트산 2무수물 (PMDA),
- [0040] 2,3,6,7-나프탈렌테트라카르복실산 2무수물, 및
- [0041] 3,3',4,4'-바이페닐 테트라카르복실산 2무수물 (BPDA).
- [0042] (일단 폴리이미드로 중합되면) (강성 로드 다이아민 및 강성 로드 2무수물의) 상기 예와 실질적으로 같거나 또는 그 미만인 회전 운동 또는 굽힘의 자유도(freedom)를 갖는 단량체는 본 발명의 목적을 위한 강성 로드 단량체인 것으로 여기고자 하는 것이다.
- [0043] 본 발명의 목적을 위한 비강성 로드 단량체는 상기에 기재되고 예시된 강성 로드 단량체와 비교하여 실질적으로 더 큰 운동 자유도를 갖는 폴리이미드 골격 구조로 중합될 수 있는 방향족 단량체를 의미하고자 하는 것이다. 비강성 로드 단량체는, 폴리이미드로 중합될 때, 굽힘을 갖는 골격 구조를 제공하거나 아니면 이들이 생성하는 폴리이미드 골격을 따라 동일선상이 아니다 (즉, 약 180° 가 아니다). 본 발명에 따른 비강성 로드 단량체의 예에는 폴리이미드 골격을 따라 회전 또는 굽힘 가교기(bridging group)를 제공할 수 있는 임의의 다이아민 및 임의의 2무수물이 포함된다. 회전 또는 굽힘 가교기의 예에는 -O-, -S-, -SO₂-, -C(O)-, -C(CH₃)

2^- , $-C(CF_3)_2^-$, 및 $-C(R,R')-$ (여기서, R 및 R'는 동일하거나 상이하며, 탄소에 결합할 수 있는 임의의 유기 기임)이 포함된다.

[0044]

비강성 로드 다이아민의 예에는 4,4'-다이아미노다이페닐 에테르 ("ODA"), 2,2'-비스-(4-아미노페닐) 프로판, 1,3-다이아미노벤젠 (MPD), 4,4'-다이아미노벤조페논, 4,4'-다이아미노다이페닐메탄, 4,4'-다이아미노다이페닐 설펜, 4,4'-다이아미노다이페닐 설펜, 3,3'-다이아미노다이페닐 설펜, 비스-(4-(4-아미노페녹시)페닐 설펜 (BAPS), 4,4'-비스-(아미노페녹시)바이페닐 (BAPB), 3,4'-다이아미노다이페닐 에테르, 4,4'-다이아미노벤조페논, 4,4'-아이소프로필리덴다이아닐린, 2,2'-비스-(3-아미노페닐)프로판, N,N-비스-(4-아미노페닐)-n-부틸아민, N,N-비스-(4-아미노페닐) 메틸아민, m-아미노 벤조일-p-아미노 아닐리드, 4-아미노페닐-3-아미노벤조에이트, N,N-비스-(4-아미노페닐) 아닐린, 2,4-다이아미노톨루엔, 2,6-다이아미노톨루엔, 2,4-다이아민-5-클로로톨루엔, 2,4-다이아미노-6-클로로톨루엔, 2,4-비스-(베타-아미노-t-부틸) 톨루엔, 비스-(p-베타-아미노-t-부틸 페닐) 에테르, p-비스-2-(2-메틸-4-아미노페닐) 벤젠, m-자일릴렌 다이아민, p-자일릴렌 다이아민, 1,2-비스-(4-아미노페녹시)벤젠, 1,3-비스-(4-아미노페녹시) 벤젠, 1,2-비스-(3-아미노페녹시)벤젠, 1,3-비스-(3-아미노페녹시) 벤젠, 1-(4-아미노페녹시)-3-(3-아미노페녹시) 벤젠, 1,4-비스-(4-아미노페녹시) 벤젠, 1,4-비스-(3-아미노페녹시) 벤젠, 1-(4-아미노페녹시)-4-(3-아미노페녹시) 벤젠, 2,2'-비스-(4-[4-아미노페녹시]페닐) 프로판 (BAPP), 2,2'-비스-(4-아미노페닐)-헥사플루오로 프로판 (6F 다이아민), 2,2'-비스-(4-페녹시 아닐린) 아이소프로필리덴, 4,4'-다이아미노-2,2'-트라이플루오로메틸 다이페닐옥사이드, 3,3'-다이아미노-5,5'-트라이플루오로메틸 다이페닐옥사이드, 4,4'-트라이플루오로메틸-2,2'-다이아미노바이페닐, 2,4,6-트라이메틸-1,3-다이아미노벤젠, 4,4'-옥시-비스-[2-트라이플루오로메틸]벤젠 아민 (1,2,4-OBABTF), 4,4'-옥시-비스-[3-트라이플루오로메틸]벤젠 아민, 4,4'-티오-비스-[(2-트라이플루오로메틸)벤젠-아민], 4,4'-티오비스-[(3-트라이플루오로메틸)벤젠 아민], 4,4'-설폭실-비스-[(2-트라이플루오로메틸)벤젠 아민, 4,4'-설폭실-비스-[(3-트라이플루오로메틸)벤젠 아민], 및 4,4'-케토-비스-[(2-트라이플루오로메틸)벤젠 아민]이 포함된다.

[0045]

방향족 비강성 로드 2무수물의 예에는 2,2',3,3'-벤조페논 테트라카르복실산 2무수물, 2,3,3',4'-벤조페논 테트라카르복실산 2무수물, 3,3',4,4'-벤조페논 테트라카르복실산 2무수물 (BTDA), 2,2',3,3'-바이페닐 테트라카르복실산 2무수물, 2,3,3',4'-바이페닐 테트라카르복실산 2무수물, 4,4'-티오-다이프탈산 무수물, 비스 (3,4-다이카르복시페닐) 설펜 2무수물 (DSDA), 비스 (3,4-다이카르복시페닐) 설폭사이드 2무수물, 4,4'-옥시-다이프탈산 무수물 (ODPA), 비스 (3,4-다이카르복시페닐) 티오 에테르 2무수물, 2,2'-비스[4-(3,4-다이카르복시페녹시)페닐]프로판 2무수물 (BPADA), 비스페놀 S 2무수물, 2,2'-비스-(3,4-다이카르복시페닐) 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판 2무수물 (6FDA), 5,5-[2,2,2]-트라이플루오로-1-(트라이플루오로메틸)에틸리덴, 비스-1,3-아이소벤조푸란다이온, 비스 (3,4-다이카르복시페닐) 메탄 2무수물, 사이클로펜타다이에닐 테트라카르복실산 2무수물, 에틸렌 테트라카르복실산 2무수물, 2,2'-비스(3,4-다이카르복시페닐) 프로판 2무수물이 포함된다.

[0046]

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

[0047]

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

또 다른 실시 형태에서, 폴리아미드는 4,4'-다이아미노다이페닐 에테르 및 1,4-다이아미노벤젠과 파이로멜리트산 2무수물로부터 유도되는 랜덤 공중합체이다.

- [0048] 다른 실시 형태에서, 방향족 2무수물의 75 몰% 이상은 파이로멜리트산 2무수물이고, 방향족 다이아민 성분으로서 70 몰%는 4,4'-다이아미노다이페닐 에테르이고 30 몰%는 1,4-다이아미노벤젠이다.
- [0049] 다른 실시 형태에서, 폴리아미드는 블록 공중합체이다. 블록 공중합체는 단량체 배열(sequence)들의 완전히 랜덤한 분포와 대조적으로 중합체 골격을 따라 실질적으로 하나인 2무수물/다이아민 조합의 배열들이 있는 중합체이다. 전형적으로, 이는 폴리아믹산 제조 동안 상이한 단량체들의 축차 부가에 의해 달성된다.
- [0050] 또 다른 실시 형태에서, 폴리아미드는 4,4'-다이아미노다이페닐 에테르 및 1,4-다이아미노벤젠과 파이로멜리트산 2무수물로부터 유도되는 블록 공중합체이다. 또 다른 실시 형태에서, 폴리아미드는 4,4'-다이아미노다이페닐 에테르 (4,4'-ODA) 및 1,4-다이아미노벤젠 (PPD)과 파이로멜리트산 2무수물 (PMDA) 및 3,3',4,4'-바이페닐 테트라카르복실산 2무수물 (BPDA)로부터 유도되는 블록 공중합체이다. 또 다른 실시 형태에서, 폴리아미드는 실질적으로 강성인 블록 (PPD와 반응된 PMDA)과 실질적으로 더 연성인 블록 (ODA와 반응된 PMDA)으로 이루어진 블록 공중합체이다. 다른 실시 형태에서, 블록 공중합체는 10 내지 40 몰%의 파이로멜리트산 2무수물 및 1,4-다이아미노벤젠의 블록과 90 내지 60 몰%의 파이로멜리트산 2무수물 및 4,4'-다이아미노다이페닐 에테르의 블록으로부터 유도된다.
- [0051] 서브마이크로미터 충전제
- [0052] 본 발명에 따르면, 충전제는 (적어도 하나의 치수에 있어서) 서브마이크로미터 충전제 또는 서브마이크로미터 충전제들의 혼합물이다.
- [0053] 일 실시 형태에서, 본 발명의 폴리아미드 필름은 적어도 하나의 서브마이크로미터 충전제를 포함하며, 상기 서브마이크로미터 충전제는
- [0054] 1. 적어도 하나의 치수가 550 나노미터 미만 (그리고 일부 실시 형태에서는, 475, 450, 425, 400, 375, 350, 325, 300, 275, 250, 225 또는 200 나노미터 미만)이고 (충전제가 임의의 치수에 있어서 다양한 형상을 가질 수 있기 때문에 그리고 충전제 형상이 임의의 치수를 따라 변할 수 있기 때문에, "적어도 하나의 치수"는 그 치수를 따른 수치 평균이고자 함);
- [0055] 2. 평균 종횡비가 3:1, 4:1, 5:1, 6:1, 7:1, 8:1, 9:1, 10:1, 11:1, 12:1, 13:1, 14:1 또는 15:1 초과이고;
- [0056] 3. 모든 치수가 기관 두께의 100%, 95%, 90%, 85%, 80%, 75%, 70%, 65%, 60%, 55%, 50%, 45%, 40%, 35%, 30%, 25%, 20%, 15% 또는 10% 미만이고;
- [0057] 4. 기관의 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40 및 45 부피%의 백분율 중 임의의 둘 사이의 그리고 선택적으로 이들 둘을 포함하는 양으로 존재한다.
- [0058] 적합한 서브마이크로미터 충전제는 일반적으로 300, 350, 400, 425 또는 450°C보다 높은 온도에서 안정하며, 일부 실시 형태에서는 기관의 전기 절연 특성을 유의하게 감소시키지 않는다. 일부 실시 형태에서, 서브마이크로미터 충전제는 바늘형(needle-like) 충전제 (침상(acicular) 충전제), 섬유상 충전제, 소판형(platelet) 충전제 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다. 일 실시 형태에서, 서브마이크로미터 충전제는 실질적으로 응집되지 않는다. 서브마이크로미터 충전제는 중공, 다공성 또는 중실일 수 있다.
- [0059] 일 실시 형태에서, 본 발명의 서브마이크로미터 충전제는 3:1, 4:1, 5:1, 6:1, 7:1, 8:1, 9:1, 10:1, 11:1, 12:1, 13:1, 14:1 또는 15:1 이상의 종횡비를 나타낸다. 일 실시 형태에서, 서브마이크로미터 충전제의 종횡비는 5:1 이상이다. 다른 실시 형태에서 서브마이크로미터 충전제의 종횡비는 10:1 이상이며, 다른 실시 형태에서 종횡비는 12:1 이상이다. 일부 실시 형태에서, 서브마이크로미터 충전제는 산화물(예를 들어, 규소, 마그네슘 및/또는 알루미늄을 포함하는 산화물), 질화물(예를 들어, 붕소 및/또는 규소를 포함하는 질화물), 탄화물(예를 들어, 텅스텐 및/또는 규소를 포함하는 탄화물) 및 그 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 일부 실시 형태에서, 서브마이크로미터 충전제는 침상 이산화티타늄, 활석, SiC 섬유, 판상(platy) Al_2O_3 또는 그 혼합물이다. 일부 실시 형태에서, 서브마이크로미터 충전제는 모든 치수가 (수치 평균으로) 50, 25, 20, 15, 12, 10, 8, 6, 5, 4 또는 2 마이크로미터 미만이다.
- [0060] 또 다른 실시 형태에서, 기계적 특성을 증가시키기 위해서 탄소 섬유 및 흑연이 다른 서브마이크로미터 충전제와 조합하여 사용될 수 있다. 그러나 일 실시 형태에서, 흑연, 탄소 섬유 및/또는 전기 전도성 충전제의

로딩률(loading)은 퍼콜레이션 문턱값(percolation threshold) 미만 (아마도 10 부피% 미만)일 필요가 있을 수 있는데, 이는 흑연 및 탄소 섬유 충전제가 전기 절연 특성을 감소시킬 수 있으며 일부 실시 형태에서는 감소된 전기 절연 특성이 바람직하지 않기 때문이다.

[0061] 일부 실시 형태에서, 서브마이크로미터 충전제는 커플링제로 코팅된다. 일부 실시 형태에서, 서브마이크로미터 충전제는 아미노실란 커플링제로 코팅된다. 일부 실시 형태에서, 서브마이크로미터 충전제는 분산제로 코팅된다. 일부 실시 형태에서, 서브마이크로미터 충전제는 커플링제와 분산제의 조합으로 코팅된다. 일부 실시 형태에서, 서브마이크로미터 충전제는 커플링제, 분산제 또는 그 조합으로 코팅된다. 대안적으로, 커플링제 및/또는 분산제는 필름 내로 직접 혼입될 수 있으며, 반드시 서브마이크로미터 충전제 상에 코팅되는 것은 아니다. 일부 실시 형태에서, 서브마이크로미터 충전제는 적어도 일부가 산화알루미늄으로 코팅된 침상 이산화티타늄을 포함한다.

[0062] 일부 실시 형태에서, 서브마이크로미터 충전제는 원하는 가공 온도에서 그 자체가 열화되거나 또는 배출가스(off-gas)를 생성하지 않도록 선택된다. 마찬가지로 일부 실시 형태에서, 서브마이크로미터 충전제는 중합체 열화에 기여하지 않도록 선택된다.

[0063] 일 실시 형태에서, 충전제 복합체(예를 들어, 단일 또는 다수의 코어/셸 구조체)가 사용될 수 있으며, 여기서 하나의 산화물은 하나의 입자에서 다른 산화물을 캡슐화한다.

[0064] 기관

[0065] 상대적으로 덜 고가인 폴리이미드가 본 발명의 서브마이크로미터 충전제로 충전될 수 있고, 그럼으로써 적어도 여러가지 점에서 더 고가인 폴리이미드와 더 유사하게 그러나 훨씬 더 낮은 비용으로 기능할 수 있음이 밝혀졌다. 더 고가인 단량체, 예를 들어 BPDA 또는 플루오르화 단량체는 덜 고가인 단량체로 적어도 일부가 (또는 전체적으로) 대체될 수 있다. 고가의 단량체라는 것 외에도, 블리스터링(blistering)으로 인해 BPDA//PPD와 같은 몇몇 폴리이미드는 상업적으로 가공하기가 더 어렵다. 더 낮은 생산 속도는 필름의 비용을 인상시킨다. 추가적으로, 모두 강성 로드인 단량체들로부터 유도된 폴리이미드는 낮은 CTE 및 높은 탄성률을 가질 수 있지만, 충전될 때 낮은 신율을 가질 수 있다. 종횡비가 3:1 이상인 서브마이크로미터 충전제가 덜 고가인 용이하게 가공가능한 폴리이미드 내로 상대적으로 높은 로딩 수준 (10 내지 45 부피%)으로 혼입될 수 있음이 밝혀졌다. 본 발명의 서브마이크로미터 충전제는 본 발명의 기관이 과도하게 취성이 되게 하지 않고도 기관의 저장 탄성률을 증가시키고 CTE를 감소시키거나 또는 대체로 유지하는 경향이 있다.

[0066] 본 발명의 서브마이크로미터 충전제가 모든 폴리이미드에서 동일한 방법으로 거동하지 않을 수 있다는 것은 놀라운 일이다. 놀랍게도, 강성 로드 폴리이미드 (BPDA//PPD)에서, CTE는 비충전된 강성 로드 폴리이미드보다 더 클 수 있다.

[0067] 본 발명의 서브마이크로미터 충전제는, 본 발명의 폴리이미드 내로 혼입될 때, 그의 높이 않은 통상적인 종횡비 (3:1 미만의 종횡비)의 상대물(counterpart)과 비교하여 더 우수한 특성들 (또는 특성들의 균형)을 갖는 기관을 생성한다.

[0068] 일부 실시 형태에서, 기관은 방향족 2무수물 성분으로서 100 몰%의 파이로멜리트산 2무수물; 및 방향족 다이아민 성분으로서 100 몰%의 4,4'-다이아미노다이페닐 에테르로부터 유도되는 폴리이미드를 포함하고, 서브마이크로미터 충전제는 침상 이산화티타늄, 활석, SiC 섬유, 판상 Al_2O_3 또는 그 혼합물이다. 일부 실시 형태에서, 폴리이미드는 파이로멜리트산 2무수물 및 4,4'-다이아미노다이페닐 에테르의 단일중합체이다.

[0069] 다른 실시 형태에서, 기관은 10 내지 40 몰%의 파이로멜리트산 2무수물 및 1,4 다이아미노벤젠의 블록; 90 내지 60 몰%의 파이로멜리트산 2무수물 및 4,4'-다이아미노다이페닐 에테르의 블록으로부터 유도되는 블록 공중합체인 폴리이미드를 포함하고, 서브마이크로미터 충전제는 침상 이산화티타늄, 활석, SiC 섬유, 판상 Al_2O_3 또는 그 혼합물이다.

[0070] 열안정성 및 치수 안정성

[0071] 충전제의 첨가가 CTE를 감소시키고 저장 탄성률을 증가시킬 것으로 일반적으로 알려져 있지만, 본 발명의 서브마이크로미터 충전제의 경우 어떤 문턱값 - 이를 초과하는 경우 저장 탄성률의 상당한 증가 및/또는 CTE의 감소가 관찰됨 - 이 있다는 것은 놀라운 일이다. 일 실시 형태에서, 서브마이크로미터 충전제는 기계적 특성 및 열적 특성을 개선하면서 열팽창 계수(CTE)를 ((플러스 또는 마이너스) 80, 70, 60, 50, 40, 30, 20, 10, 5, 4, 3, 2 또는 1% 내로) 실질적으로 유지할 것이다.

- [0072] 일 실시 형태에서, 본 발명의 기판은 평면내 열팽창 계수 (in-plane CTE)가 1, 5, 10, 15, 20, 25, 30 및 35 ppm/°C 중 임의의 둘 사이의 (그리고 선택적으로 이들 둘을 포함하는) 범위이며, 여기서 평면내 CTE는 60°C (또는 50°C) 내지 350°C에서 측정된다.
- [0073] 본 발명의 몇몇 비충전된 블록 또는 랜덤 공중합체는 상대적으로 낮은 CTE를 가질 수 있다. 따라서, 일부 실시 형태에서, 본 발명의 서브마이크로미터 충전제는 블록 공중합체 CTE에 거의 영향을 주지 않는다. 일부 실시 형태에서, 본 발명의 서브마이크로미터 충전제는 낮은 CTE를 갖는 블록 또는 랜덤 공중합체의 CTE를 증가시킬 수 있지만, 이 CTE는 바람직한 범위로 여전히 유지된다. 기판의 두께가 또한 CTE에 영향을 줄 수 있는데, 여기서 얇은 필름일수록 더 낮은 CTE를 (그리고 두꺼운 필름일수록 더 높은 CTE를) 제공하는 경향이 있으며, 따라서 기판 두께는 선택되는 임의의 특정 응용에 따라 기판 CTE를 미세 조정하는 데 사용될 수 있다. 본 발명의 기판은 두께가 5, 6, 8, 10, 12, 15, 20, 25, 50, 75, 100, 125 및 150 마이크로미터의 두께(마이크로미터 단위) 중 임의의 두께들 사이의 (그리고 선택적으로 이들을 포함하는) 범위이다. 본 발명의 범주 내의 단량체 및 서브마이크로미터 충전제는 또한 상기 범위 내에서 CTE를 미세 조정하도록 선택되거나 또는 최적화될 수 있다. 특정 응용에 따라, 본 발명의 기판의 임의의 특정 CTE를 미세 조정하는 데 있어서 통상의 기술 및 실험이 필요할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 기판의 평면내 CTE는 10°C/min으로 400°C까지 진행하고 나서 냉각하고, 400°C까지 재가열하는 티에이 인스트루먼트(TA Instruments) TMA-2940을 이용하는 열기계 분석(thermomechanical analysis)에 의해 구해질 수 있는데, 이때 50°C와 350°C 사이의 재가열 스캔 동안 ppm/°C 단위의 CTE가 구해진다. 다른 실시 형태에서, 필름의 평면내 CTE는 열기계 분석(티에이 인스트루먼트, TMA-2940, 10°C/min으로 460°C까지 가열하고 나서 냉각하고, 500°C까지 재가열함)에 의해 얻어질 수 있으며, 상기 재가열 중에 50°C와 350°C 사이에서 이를 평가하였다. 다른 실시 형태에서, 필름의 평면내 CTE는 열기계 분석(티에이 인스트루먼트, TMA-2940, 10°C/min으로 380°C까지 가열하고 나서 냉각하고, 380°C까지 재가열함)에 의해 얻어질 수 있으며, 상기 재가열 중에 50°C와 350°C 사이에서 이를 평가하였다.
- [0074] 일부 실시 형태에서, 서브마이크로미터 충전제는 폴리이미드의 유리 전이 온도(Tg)보다 높은 온도에서 저장 탄성률을 증가시킨다. 일부 실시 형태에서, 본 발명의 서브마이크로미터 충전제는 중량비가 3:1 미만인 서브마이크로미터 충전제와 비교하여 25°C에서의 저장 탄성률을 20, 22, 24, 26, 28 또는 30% 이상 증가시킨다. 일부 실시 형태에서, 본 발명의 서브마이크로미터 충전제는 중량비가 3:1 미만인 서브마이크로미터 충전제와 비교하여 480°C 내지 500°C에서의 저장 탄성률을 40, 42, 44 또는 46% 이상 증가시킨다. 일부 실시 형태에서, 본 발명의 서브마이크로미터 충전제는 비충전된 폴리이미드와 비교하여 25°C에서의 저장 탄성률을 38, 40, 42, 44 또는 46% 이상 증가시킨다. 일부 실시 형태에서, 본 발명의 서브마이크로미터 충전제는 비충전된 폴리이미드와 비교하여 480°C 내지 500°C에서의 저장 탄성률을 52, 53, 54 또는 55% 이상 증가시킨다.
- [0075] 전형적으로, 충전제의 양이 필름 내에 증가함에 따라, 필름은 더 취성으로 되고 가공하기가 더 어렵게 되는 경향이 있다. 전형적으로, 인장 신율이 20% 미만일 때, 필름은 가공하기가 어려우며 따라서 상업적 가치가 제한된다. 2무수물 대 다이아민의 몰비가 (48-52):(52-48)이고, X:Y의 비가 (20-80):(80-20)이며, 여기서 X는 강성 로드 2무수물과 강성 로드 다이아민의 몰%이고 Y는 비강성 로드 2무수물과 비강성 로드 다이아민의 몰%인 폴리이미드에 본 발명의 서브마이크로미터 충전제가 첨가될 때, 인장 신율이 허용가능하게 유지되는 것은 놀라운 일이다. 일부 실시 형태에서, 10 부피% 초과와 서브마이크로미터 충전제가 사용될 때 인장 신율은 허용가능하게 유지된다. 일 실시 형태에서, 30 부피% 초과와 서브마이크로미터 충전제가 사용될 때 인장 신율은 허용가능하게 유지된다. 또 다른 실시 형태에서, 40 부피% 초과와 서브마이크로미터 충전제가 사용될 때 인장 신율은 허용가능하게 유지된다.
- [0076] 일반적으로, 폴리이미드를 형성할 때, (열변환 공정과 대조적으로) 화학 변환 공정은 더 낮은 CTE의 폴리이미드 필름을 제공할 것이다. 따라서, 본 발명의 이점이 화학적으로 또는 열적으로 변환된 폴리이미드 둘 모두에서 확인될 수 있지만, 본 발명의 서브마이크로미터 충전제를 혼입시키는 이점은 화학적으로 변환된 본 발명의 폴리이미드에서 가장 유용하다.
- [0077] 기판 형성
- [0078] 본 발명의 기판은 당업계에 잘 알려진 방법에 의해 제조될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 기판은 상기의 단량체들을 용매와 함께 배합하여 폴리아믹산 (폴리아미드산 용액이라고도 함)을 형성함으로써 제조될 수 있다. 2무수물 성분 및 다이아민 성분은 전형적으로 0.90 내지 1.10의 방향족 다이아민 성분에 대한 방향족 2무수물 성분의 몰비로 배합된다. 분자량은 2무수물 성분과 다이아민 성분의 몰비를 조정함으로써 조정될 수 있다.
- [0079] 화학 변환 또는 열변환이 본 발명의 실시예에 사용될 수 있다. 화학 변환이 사용되는 경우에, 폴리아믹산 캐스

팅 용액이 폴리아믹산 용액으로부터 유도된다. 일 실시 형태에서, 폴리아믹산 캐스팅 용액은 (i) 하나 이상의 탈수제, 예를 들어 지방족 산 무수물 (아세트산 무수물 등) 및 방향족 산 무수물; 및 (ii) 하나 이상의 촉매, 예를 들어 지방족 3차 아민 (트라이에틸아민 등), 방향족 3차 아민 (다이메틸아닐린 등) 및 복소환식 3차 아민 (피리딘, 피콜린, 아이소퀴놀린 등)과 같은 변환 화학물질(conversion chemical)과 배합된 폴리아믹산 용액을 포함한다. 무수물 탈수 물질은 흔히 코폴리아믹산 내의 아미드산 기의 양의 몰 과잉으로 사용된다. 사용되는 아세트산 무수물의 양은 전형적으로 아미드산의 당량당 약 2.0 내지 3.0 몰이다. 일반적으로, 필적할 만한 양의 3차 아민 촉매가 사용된다.

[0080] 일 실시 형태에서, 폴리아믹산은 약 5 중량% 내지 최대 40 중량%의 농도 (40 중량%를 포함함)로 유기 용매 중에 용해된다. 일 실시 형태에서, 폴리아믹산은 약 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 또는 40 중량%의 농도로 유기 용매 중에 용해된다. 적합한 용매의 예에는 포름아미드 용매 (N,N-다이메틸포름아미드, N,N-다이에틸포름아미드 등), 아세트아미드 용매 (N,N-다이메틸아세트아미드, N,N-다이에틸아세트아미드 등), 피롤리돈 용매 (N-메틸-2-피롤리돈, N-비닐-2-피롤리돈 등), 페놀 용매 (페놀, o-, m- 또는 p-크레졸, 자일레놀, 할로젠화 페놀, 카테콜 등), 헥사메틸포스포아미드 및 감마-부티로락톤이 포함된다. 이들 용매 중 하나 또는 그 혼합물을 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 이들 용매와, 자일렌 및 톨루엔과 같은 방향족 탄화수소, 또는 다이글림, 프로필렌 글리콜 메틸 에테르, 프로필렌 글리콜, 메틸 에테르 아세테이트, 테트라하이드로푸란 등과 같은 에테르 함유 용매의 조합을 사용하는 것이 가능하다.

[0081] 일 실시 형태에서, 예비중합체가 제조되고 다수의 변형을 사용하여 서브마이크로미터 충전제 (그 분산액 또는 콜로이드)와 배합되어 본 발명의 기판을 형성할 수 있다. "예비중합체"는 전형적으로 작은 화학량론적 과량 (약 2 내지 4%)의 다이아민 단량체 (또는 과량의 2무수물 단량체)로 제조되는 더 낮은 분자량의 중합체를 의미하고자 하는 것이다. 예비중합체의 분자량 (및 용액 점도)의 증가는 2무수물 대 다이아민의 1:1의 화학량론적 비에 접근하기 위해서 증분량의 추가의 2무수물 (또는 2무수물 단량체가 예비중합체 내에 원래 과량으로 존재하는 경우에는 추가의 다이아민)을 첨가함으로써 달성될 수 있다.

[0082] 본 발명에 따른 기판을 제조하기 위한 유용한 방법을 크레우즈(Kreuz) 등의 미국 특허 제5,166,308호에서 찾을 수 있다. 다수의 변형이 또한 가능한데, 예를 들어 (a) 다이아민 성분 및 2무수물 성분을 함께 예비 혼합하고, 이어서 혼합물을 교반하면서 용매에 일부씩 첨가하는 방법, (b) (상기 (a)와 반대로) 용매를 다이아민 및 2무수물 성분의 교반 중인 혼합물에 첨가하는 방법, (c) 오직 다이아민만을 용매 중에 용해시키고, 이어서 2무수물을 반응 속도의 제어를 가능하게 하는 그러한 비로 첨가하는 방법, (d) 오직 2무수물 성분만을 용매 중에 용해시키고, 이어서 아민 성분을 반응 속도의 제어를 가능하게 하는 그러한 비로 첨가하는 방법, (e) 다이아민 성분 및 2무수물 성분을 용매 중에 별개로 용해시키고, 이어서 이들 용액을 반응기 내에서 혼합하는 방법, (f) 과량의 아민 성분을 갖는 폴리아믹산과 과량의 2무수물 성분을 갖는 다른 폴리아믹산을 예비 형성하고, 이어서 특히 비-랜덤 또는 블록 공중합체를 생성시키도록 하는 그러한 방법으로 반응기 내에서 서로 반응시키는 방법, (g) 아민 성분의 특정 분액 및 2무수물 성분을 먼저 반응시키고, 이어서 남은 다이아민 성분을 반응시키거나, 또는 그 반대로 하는 방법, (h) 변환 화학물질을 폴리아믹산과 혼합하여 폴리아믹산 캐스팅 용액을 형성하고, 이어서 캐스팅하여 겔 필름을 형성하는 방법, (i) 이들 성분을 용매의 일부 또는 전부에 임의의 순서대로 일부 또는 전부 첨가하고, 또한 임의의 성분의 일부 또는 전부를 용매의 일부 또는 전부 중의 용액으로서 첨가할 수 있는 방법, (j) 먼저 2무수물 성분들 중 하나를 다이아민 성분들 중 하나와 반응시켜 제1 폴리아믹산을 제공하고, 이어서 다른 2무수물 성분을 다른 아민 성분과 반응시켜 제2 폴리아믹산을 제공하고, 이어서, 필름 형성 전에, 다수의 방법 중 어느 한 방법으로 이들 아믹산을 배합하는 방법, 및 (k) 촉차 부가에 의해, 예를 들어 제1 다이아민 및 제1 2무수물을 첨가하여 과량의 2무수물(또는 과량의 다이아민)을 갖는 폴리아믹산을 형성하여 제1 블록을 생성하고, 이어서 제1 블록의 존재 하에 제2 다이아민 및 제2 2무수물을 상기 폴리아믹산에 첨가하여 제2 블록을 형성하여 블록 공중합체를 생성하는 방법 - 대안적으로, 블록은 특정 응용 또는 원하는 특성에 따라 (각각의 블록에서) 상이한 2무수물들 (및 동일한 다이아민)을 기재로 하거나 상이한 2무수물들 및 상이한 다이아민들을 기재로 하여 제조될 수 있음 - 이 가능하다.

[0083] 서브마이크로미터 충전제 (그 분산액 또는 콜로이드)는 기판 제조 중에 몇몇 시점에서 첨가될 수 있다. 일 실시 형태에서, 콜로이드 또는 분산액은 예비중합체 내로 혼입되어 25℃에서 약 50 내지 100 푸아즈(poise) 범위의 브룩필드 용액 점도를 생성한다. 대안적인 실시 형태에서, 콜로이드 또는 분산액은 단량체들과 직접 배합될 수 있으며, 이 경우에 중합은 반응 동안 존재하는 충전제와 함께 일어난다. 단량체들은 이러한 "동일계"(in situ) 중합 동안 과량의 어느 한 단량체 (다이아민 또는 2무수물)를 가질 수 있다. 단량체들은 또한 1:1 비로 첨가될 수 있다. 단량체들은 아민 (경우 i) 또는 2무수물 (경우 ii)이 과량이 되도록 첨가되는 경우에, 분자량 (및 용액 점도)의 증가는 2무수물 대 아민의 1:1의 화학량론적 비에 근접하기 위해서 필요하다

면 증분량의 추가의 2무수물 (경우 i) 또는 다이아민 (경우 ii)을 첨가함으로써 달성될 수 있다. 이어서, 폴리아믹산 캐스팅 용액은 지지체, 예를 들어 무단 벨트 또는 회전 드럼 상에 캐스팅 또는 적용될 수 있다. 이 폴리아믹산은 변환 화학 반응물을 함유한다. 다음으로, 적절한 온도에서 베이킹하여(열경화시켜) 용매를 제거하거나 또는 변환 화학 반응물과 함께 베이킹함(화학적 경화시킴)으로써, 용매 함유-필름이 자가-지지 필름으로 변환될 수 있다. 이어서, 필름이 지지체로부터 분리되고, 예를 들어 계속된 열경화와 함께 텐터링함으로써 배향되어 기판을 제공한다.

[0084] 일반적으로 말하면, 필름의 매끄러움(smoothness)이 바람직한데, 이는 표면 거칠기가 i. 본 발명의 충전된 기판 상에 침착되는 층 또는 층들의 작용성(functionality)을 방해할 수 있고, ii. 전기적 또는 기계적 결합의 가능성을 증가시킬 수 있고, iii. 기판을 따른 특성 균일성을 저하시킬 수 있기 때문이다. 일 실시 형태에서, 서브마이크로미터 충전제 (및 임의의 다른 불연속 도메인)는 기판 형성 동안 충분히 분산되어, 서브마이크로미터 충전제 (및 임의의 다른 불연속 도메인)는 기판 형성시 기판의 표면들 사이에 충분히 있게 되어 평균 표면 거칠기(Ra)가 1000, 750, 500 또는 400 나노미터 미만인 최종 기판을 제공하게 된다. 본 명세서에 정해지는 표면 거칠기는 Ra 값을 제공하는 광학적 표면 형상 측정법(optical surface profilometry)에 의해, 예를 들어 와이코 비전(Wyco Vision) 32 소프트웨어를 이용하여 25.4x 또는 51.2x에서 VSI 모드로 비코 와이코(Veeco Wyco) NT 1000 시리즈 기기 상에서 측정함으로써 결정될 수 있다.

[0085] 폴리아믹산 (및 캐스팅 용액)은 가공 보조제 (예컨대, 올리고머), 산화방지제, 광안정제, 난연 첨가제, 정전기 방지제, 열안정제, 자외선 흡수제, 충전제 또는 다양한 보강제와 같은 다수의 첨가제 중 어느 하나를 추가로 포함할 수 있다.

[0086] 제형화 전에 서브마이크로미터 충전제를 전처리함으로써 알콕시 실란 커플링제 (또는 임의의 종래적인, 종래적이지 않은, 현재 공지된 또는 미래에 발견될 커플링제)가 공정 동안 첨가될 수 있다. 알콕시실란 커플링제는 또한 일반적으로 그 커플링제가 중합 반응을 방해하지 않는 한 충전제 및 단량체들을 알콕시실란과 배합함으로써 "동일계" 중합 동안 첨가될 수 있다.

[0087] 일부 경우에, 2무수물은 서브마이크로미터 충전제와 접촉될 수 있다. 임의의 특정 이론 또는 가설에 의해 구애되고자 하지 않지만, 2무수물과 서브마이크로미터 충전제 사이의 그러한 접촉은 단량체들 또는 예비중합체와의 추가 반응 전에 서브마이크로미터 충전제를 2무수물로 작용화할 수 있는 것으로 여겨진다. 궁극적으로, 충전된 폴리아믹산 조성물이 일반적으로 필름으로 캐스팅되며, 이는 건조 및 경화 (화학적 경화 및/또는 열경화)에 처해지게 되어 충전된 폴리이미드 필름을 형성하게 된다. 충전된 폴리이미드 필름을 제조하는 임의의 종래적인 또는 종래적이지 않은 방법이 본 발명에 따라 사용될 수 있다. 충전된 폴리이미드 필름의 제조는 대체로 잘 알려져 있으며 본 명세서에서 상세히 설명할 필요가 없다. 일 실시 형태에서, 본 발명의 기판에 사용되는 폴리이미드는 300, 310, 320, 330, 340, 350, 360, 370 380, 390 또는 400°C 초과의 높은 유리 전이 온도(Tg)를 갖는다. 높은 Tg는 일반적으로 고온에서 저장 탄성률과 같은 기계적 특성을 유지하는 데 도움이 된다.

[0088] 일부 실시 형태에서, 기판의 전기적 특성을 변경시키기 위해서 전기 절연성 충전제가 첨가될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 기판에는 기판의 전기 완전성(electrical integrity) 및 절연 내력에 악영향을 줄 수 있는 핀홀(pinhole) 또는 다른 결함(외래 입자, 겔, 충전제 응집체 또는 다른 오염물)이 없는 것이 중요하며, 이는 일반적으로 여과에 의해 대처될 수 있다. 그러한 여과는 기판 제조의 임의의 단계(stage)에서 행해질 수 있으며, 이 여과에는 예를 들어 용매화 충전제가 하나 이상의 단량체에 첨가되기 전이나 후의 용매화 충전제의 여과 및/또는 특히 폴리아믹산이 낮은 점도에 있을 때의 폴리아믹산의 여과 또는 아니면 여과를 가능하게 하는 제조 공정 중의 임의의 단계에서의 여과가 있다. 일 실시 형태에서, 그러한 여과는 최소한의 적합한 필터 기공 크기로 또는 선택된 충전제 재료의 최대 치수 바로 위의 수준으로 수행된다. 일부 실시 형태에서, 서브마이크로미터 충전제는 필름 내로 혼입될 때 (또는 폴리이미드 전구체 내로 혼입될 때) 원하는 최대 충전제 크기를 초과하는 원하지 않는 응집을 억제하거나 서브마이크로미터 충전제 내에 원래 존재할 수 있는 응집체를 부수기 위해서, 교반(agitation) 및/또는 고전단 혼합 또는 매체 밀링(media milling) 또는 다른 분산 기술 - 분산제의 사용을 포함함 - 과 같은 강력한 분산 에너지를 받게 된다. 서브마이크로미터 충전제의 종횡비가 증가함에 따라, 서브마이크로미터 충전제의 장축이 그 자체를 필름의 외부 표면들과 평행하게 정렬시키거나 아니면 위치시키려는 경향 역시 증가한다.

[0089] 필름 내의 원하지 않는 (또는 바람직하지 않게 큰) 불연속상(discontinuous phase) 물질에 기인되는 결함의 영향을 감소시키려는 시도로서, 단층 필름이 더 두껍게 제조될 수 있다. 대안적으로, 임의의 특정 층 내의 임의의 특정 결함 (원하는 특성에 해를 끼칠 수 있는 크기의 원하지 않는 불연속상 물질)의 유해성을 낮추기

위해서 폴리이미드의 다층이 사용될 수 있으며, 일반적으로 말하면 그러한 다층은 동일한 두께의 단일 폴리이미드 층과 비교하여 성능에 있어서 더 적은 결함을 가질 것이다. 다층의 폴리이미드 필름의 사용함으로써 필름의 총 두께에 걸쳐 있을 결함의 발생을 저하시키거나 제거할 수 있는데, 이는 각각의 개별 층들에서 중첩되는 결함들을 가질 가능성이 극히 작아지는 경향이 있기 때문이다. 따라서, 이들 층 중 어느 하나에서의 결함은 필름의 두께 전체를 통한 전기적 또는 다른 유형의 고장을 야기할 가능성이 훨씬 더 적게 된다. 일부 실시 형태에서, 기판은 2층 이상의 폴리이미드 층들을 포함한다. 일부 실시 형태에서, 폴리이미드 층들은 동일하다. 일부 실시 형태에서, 폴리이미드 층들은 상이하다. 일부 실시 형태에서, 기판은 열적으로 안정된 무기물질, 즉 천, 종이, 시트, 스크림(scrim) 또는 그 조합으로 보강된다. 선택적으로, 임의의 특정 응용에 필요하거나 또는 요구되는 특성을 변경시키기 위해서 필름의 0 내지 55 중량%는 다른 성분들을 또한 포함한다.

[0090] 인터포저 필름

[0091] 본 발명의 인터포저 필름은 전술한 기판에 의해 지지되는 복수의 전기 전도성 도메인들을 포함한다. 인터포저 필름은 다이를 μ BGA 패키지 내의 솔더 볼 어레이에 접속시킨다. 그러나, 본 발명의 원리는 μ BGA 기술뿐만 아니라 인터포저 필름을 이용하는 임의의 IC 패키징 시스템에도 관련됨이 이해될 것이다.

[0092] 본 발명의 인터포저 필름은 넓은 온도 범위 내에서, 예를 들어 대략 실온 내지 300℃, 400℃, 425℃ 또는 450℃를 초과하는 온도에서 (심지어, 릴 투 릴 가공과 같은 인장력 하에서도) 수축(shrinkage) 또는 크리프(creep)에 저항한다. 일 실시 형태에서, 본 발명의 인터포저 필름은 7.4 내지 8.0 MPa (메가파스칼) 범위의 응력 하에 있으면서 30분 동안 450℃의 온도에 처해질 때 치수가 1%, 0.75%, 0.5% 또는 0.25% 미만으로 변한다.

[0093] 본 발명의 폴리이미드 인터포저 필름은 열적으로 안정된 무기물질, 즉 천, 종이 (예를 들어, 운모지), 시트, 스크림 또는 그 조합으로 보강될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 본 발명의 인터포저 필름은 하기를 제공한다:

[0094] i. 낮은 표면 거칠기, 즉 1000, 750, 500, 400, 350, 300 또는 275 나노미터 미만의 평균 표면 거칠기 (Ra);

[0095] ii. 낮은 수준의 표면 결함; 및/또는

[0096] iii. 전기 단락(electrical short)과 같은 원하지 않는 결함을 저하 또는 억제하는 다른 유용한 표면 형태(surface morphology).

[0097] 본 발명의 인터포저 필름은 실질적으로 열화되거나, 중량이 줄거나, 기계적 특성이 저하되거나, 또는 예를 들어 반도체 침착 공정 동안 상당한 휘발성 물질을 방출하지 않도록 높은 열안정성을 가져야 한다. 본 발명의 폴리이미드 인터포저 필름은 과도한 중량 또는 비용을 추가시키지 않을 정도로 충분히 얇아야 하지만, 작동 전압 - 이는 일부 경우에 400, 500, 750 또는 1000 볼트 이상에 도달할 수 있음 - 에서 높은 전기 절연을 제공할 정도로 충분히 두꺼워야 한다.

[0098] 도 1a 및 도 1b는 접점 지지 표면(contact bearing surface) 상에 복수의 칩 접점(20)들을 갖는 칩(10)의 평면도(face view) 및 부분 단면도를 각각 도시한다. 인터포저 필름(30)이 칩 접점(20)들이 노출되도록 칩(10)의 접점 지지 표면 위에 놓이며 전형적으로 접점 지지 표면의 중심에 위치된다. 인터포저 필름(30)은 단지 칩(10)의 접촉 지지 표면 위에 놓일 수 있지만; 그러나 전형적으로 이 인터포저 필름은 도 1b에 도시된 바와 같이 얇은 접착제 재료(80)의 층을 사용하여 칩 표면에 접착식으로 부착된다.

[0099] 인터포저 필름(30)은 강성 또는 가요성 재료를 포함할 수 있다. 바람직하게는, 인터포저 필름은 두께가 대략 5 내지 150 마이크로미터인 폴리이미드 시트를 포함한다. 인터포저 필름(30)의 제1 표면은 그 위에 복수의 전도성 도메인(40)을 갖는다. 도메인(40)은 그 기판의 대향 측면을 따라 연장되는 각각의 전도성 리드(50)를 통해 칩 접점(20)에 전기적으로 접속되고, 전도성 비아(via; 70)를 통해 리드(50)에 접속된다. 대안적으로, 전도성 비아(70)를 필요로 하지 않고서 솔더 볼 단자가 리드(50)의 단부 상에 직접 배치되도록 하여 기판은 간단히 제거될 수 있다.

[0100] 각각의 리드(50)는 인터포저 필름(30)의 에지로부터 연장되는 확장 섹션(55)을 갖는다. 각각의 확장 섹션은 전형적으로 통상적인 초음파 또는 열초음파(thermosonic) 접합 장치를 사용하여 각각의 칩 접점(20)에 접합된다. 각각의 확장 섹션(55)은 접합 조작 전에 인터포저 필름(30)의 평면과 실질적으로 평행하게 횡방향으로 만곡된다. 바람직하게는, 각각의 확장 섹션(55)은 대향 방향으로 2회 이상 (실질적으로 "s"자형으로) 횡방향으로 만곡시키며, 이는 2회 초과로 만곡될 수 있다. 또한, 리드(50)는 미국 특허 제5,489,749호 및 제

5,536,909호에 개시된 바와 같이 접합되기 전에 지지 구조체에 탈착가능하게 접속될 수 있다.

[0101] 전형적으로, 리드의 확장 섹션(55)은 오염 및 손상으로부터 보호하기 위해 실리콘 또는 에폭시와 같은 적합한 캡슐화제에 의해 캡슐화된다. 패키징된 칩의 조작 동안, 전도성 도메인은 인쇄 회로 기판에 부착되고, 리드(50)의 확장 섹션(55)의 횡방향으로 만곡된 형상은 독립적으로 굴곡 및 굽힘 능력을 가짐으로써 열 사이클링 동안 칩의 팽창 및 수축을 보상하도록 돕는다. 상기에 언급된 캡슐화제(60)는 리드(50)의 확장 섹션(55)이 굴곡되고 굽혀질 때 상기 확장 섹션을 지지하고, 추가로 리드에 작용하는 힘을 분산시키도록 돕는다. 또한, 단지 전도성 도메인만이 노출되도록 접합 및 캡슐화 단계 후에 솔더 마스크(solder mask) 또는 커버레이(coverlay)가 기판(30)의 노출된 표면 위로 배치될 수 있다.

[0102] 도 1c는 대안적인 실시 형태의 부분 단면도를 도시하는데, 여기서 리드(50')는 전도성 도메인(40)과 동일한 쪽에 위치되어 있으며, 따라서 전도성 비아(70; 도 1b에 도시되어 있음)를 필요로 하지 않는다. 솔더 마스크/커버레이가 또한 도 1c에 도시된 실시 형태에 사용되는데, 그 이유는 리드(50) 및 전도성 도메인(40)이 인터포저 필름(30)의 동일한 쪽에 있기 때문이다. 솔더 마스크/커버레이는 전도성 도메인을 인쇄 회로 기판 상의 접점에 접속시키는 솔더가 리드 아래로 위킹(wick)하지 않거나 또는 다른 솔더링된 전도성 도메인에 대해 단락되지 않음을 보장하는 유전체 코팅을 제공한다.

[0103] 도 1d는 대안적인 실시 형태의 부분 단면도를 도시하는데, 여기서 미국 특허 제5,148,265호 및 제5,148,266호에 개시된 바와 같이 열적 불일치(thermal mismatch)에 대한 추가 보상을 제공하기 위하여 도 1b로부터의 얇은 접착제 층이 컴플라이언트 재료(compliant material; 80')의 더 두꺼운 층으로 대체되었다. 컴플라이언트 재료(80')는 전형적으로 약 50 내지 200 마이크로미터 두께이며, 열경화성 또는 열가소성 재료를 포함한다. 도 1d에 도시된 구조체는 또한 리드(50)의 확장 섹션(55)이 접합 조작에 의해 이들이 리드(50)의 횡방향 곡선에 대해 수직한 방향으로 만곡되도록 형성될 수 있게 한다. 상기에 언급된 바와 같이, 횡방향 및 수직방향으로 만곡된 이들 리드는 전형적으로 캡슐화제(60)에 의해 지지되어 사용 중인 패키지의 열 사이클링 동안 그들에 작용하는 힘을 분산시킨다. 이들 및 다른 실시 형태에 관한 추가의 상세 사항이 미국 특허 제5,821,608호에 개시되어 있다.

[0104] 도 2 및 도 3은 제1 레벨 패키지(8)가 제공되는 본 발명의 일 실시 형태를 도시하는데, 여기서 동일 구성요소는 상기의 도 1a 내지 도 1d와 일치하게 도면 부호가 매겨진다. IC 패키징 산업에서, 적합한 패키지 내에서의 IC 칩의 배치를 "제1 레벨" 패키징이라 하는 것이 일반적이다. 적합한 인쇄 회로 기판(PCB) 또는 다른 기판 상에의 IC 패키지의 배치 또는 실장은 "제2 레벨" 패키징이라 한다. 전자 시스템 내의 다양한 PCB들 또는 다른 캐리어들의 상호접속, 예를 들어 마더보드의 사용을 통한 상호접속은 "제3 레벨" 패키징이라 한다.

[0105] 일 실시 형태에서, 패키지(8)는 이 패키지를 인쇄 회로 기판에 상호접속시키는 복수의 솔더 볼(40)을 갖는 볼 그리드 어레이(BGA) 패키지이다(도 5 및 도 6 참조). 도 2 및 도 3에 도시된 바와 같이, 이러한 패키지(8)에서는 다이 또는 칩(10)이 제2 레벨 패키지와의 접합을 위해 준비된다. 도 5에 도시된 바와 같이, BGA 패키지의 집적 회로 다이(10)는 솔더 패드(88)를 통해 인쇄 회로 기판(82)에 실장되고, 성형된 플라스틱 재료로 전형적으로 구성된 강성 하우징 또는 덮개(lid; 84)에 의해 둘러싸인다. 도 6은 패키지 케이스(84)를 갖지 않는 μ BGA 패키지의 대안적인 실시 형태를 도시한다.

[0106] 다이(10)는 당업자에 의해 집적 회로의 많은 상이한 유형 중 하나인 것으로 이해될 것이다. 예를 들어, 다이(10)는 마이크로프로세서, 코-프로세서, 디지털 신호 프로세서, 그래픽 프로세서, 마이크로컨트롤러, 메모리 소자, 리프로그래머블 소자, 프로그래머블 논리 소자, 및 논리 어레이 등과 같은 넓은 범위의 집적 회로 제품에 이른다.

[0107] 다이 부착 재료(80)가 다이(10)의 중심부 위로 제공된다. 솔더 볼 어레이(40)가 다이 부착 재료 위로 제공된다. 솔더 볼 어레이(40)는 후속 레벨 패키지에 대한 접속을 형성하는 역할을 한다. 다이 부착 재료(80)는 실리콘 탄성중합체 또는 에폭시-개질된 탄성중합체성 재료일 수 있다. 솔더 볼(40)은 바람직하게는 상대적으로 가요성이며, 따라서 인쇄 회로 기판 또는 패키지에서의 임의의 평탄성 부족을 보상할 수 있다. 추가적으로, 솔더 볼은 어레이 형태로 조립되며, 따라서 상대적으로 높은 처리량(throughput)을 제공한다. 바람직한 일 실시 형태에서, 솔더 볼은 주석/납(SnPb) 공용 재료, 예를 들어 Sn63Pb37로 제조되며, 직경이 약 0.3 내지 0.5 mm이다.

[0108] 인터포저 필름(30)은 다이 부착 재료(80) 위로 퍼져서 솔더 볼 어레이(40)와의 접속을 형성한다. 인터포저 필름(30) 상의 솔더 볼(40)의 범프 피치(bump pitch)는 약 0.25 내지 1 mm만큼 작을 수 있으며, 더 바람직하게는 약 0.5 mm이다. 리드(50)는 인터포저 필름(30)으로부터 연장되어 다이 패드(20)에서 다이(10)와의 접속

을 형성한다. 리드는 바람직하게는 금(Au) 와이어로 제조되며, 바람직하게는 확장 섹션(55)에서 완만한 S자 형으로 열초음파로 접합되어 열팽창으로 인한 변형을 수용한다.

[0109] 도 4는 인터포저 필름(30)의 단면을 더 상세하게 도시한다. 인터포저 필름(30)은 복합 폴리이미드 코어(100) 및 전도성 트레이스(102, 104) - 이는 바람직하게는 구리로 제조됨 - 를 포함한다. 폴리이미드 코어(100)는 바람직하게는 두께가 약 25 μm 이다. 구리 트레이스는 바람직하게는 두께가 약 12 μm 이다.

[0110] 인터포저 필름(100)의 증가된 강성은 유리하게는 패키지의 제작 동안 인터포저 필름의 취급을 더 용이하게 한다. 탄성률이 예를 들어 약 4.5 내지 8 GPa의 범위인 통상적인 인터포저 필름의 경우, 패키지의 조립 동안 인터포저는 전술한 바와 같이 금속 프레임을 사용하여 지지된다. 이와 대조적으로, 바람직한 실시 형태의 복합 인터포저는 금속 프레임을 사용할 필요성을 없앨 수 있는 더 높은 탄성률을 갖는다. 예를 들어, 인터포저의 탄성률이 폴리이미드 코어 단독으로의 탄성률보다 약 5 및 500% 더 높아지도록 충전제가 첨가될 수 있다. 그럼으로써 이는 제조를 간소화하고, 인터포저 필름의 증가된 강성은 금속 프레임을 사용하지 않고서 기계에 의해 직접 인터포저 필름을 취급하는 것을 가능하게 한다. 금속 프레임의 제거는 공정 정확성에 도움이 되며 취급 및 비용을 감소시킨다.

[0111] 더욱이, 바람직한 실시 형태의 더 강성인 인터포저는 또한 다이 탈층을 방지한다. 이는 더 강성인 인터포저가 더 평평하게 될 수 있으며 따라서 다이 부착 재료에 더 효과적으로 접촉될 수 있기 때문이다.

[0112] 본 발명의 인터포저 필름은 고온 치수 안정성, 우수한 굴곡 내구성 및 하부의 칩 또는 전도성 리드에 매우 일치하는 CTE를 갖는다. 본 발명의 폴리이미드 내의 본 발명의 서브마이크로미터 충전제는 더 높은 성능을 나타내는 더 낮은 비용의 인터포저 필름에 대한 가능성을 제공한다.

[0113] 본 명세서에 기재된 인터포저 필름은 μBGA 패키지에서만 아니라 다른 집적 회로 패키지에서도 마찬가지로 사용될 수 있음이 이해될 것이다. 당업자가 알고 있는 바와 같은 다른 유형의 집적 회로 패키지 응용에는 가요성 기판을 사용하는 임의의 패키지가 포함되지만 이로 한정되지 않는다.

[0114] 상기에 예시되고 설명된 실시 형태는 단지 본 발명의 소정의 바람직한 실시 형태의 예로서 제공되어 있다. 본 명세서에서 제시된 실시 형태로부터 다양한 변경 및 변형이 첨부된 특허청구범위에 의해 정의되는 본 발명의 사상 및 범주로부터 벗어남이 없이 당업자에 의해 이루어질 수 있다.

[0115] 실시예

[0116] 본 발명은 하기 실시예에서 추가로 설명될 것이며, 하기 실시예는 특허청구범위에 기재된 본 발명의 범위를 제한하고자 하지 않는다.

[0117] 모든 실시예에서, 조성 중량 백분율을 등가 부피 백분율로 변환시키기 위한 계산에 있어서, 침상 이산화티타늄에 대해서는 4.2 g/cc, 활석에 대해서는 2.75 g/cc, SiC에 대해서는 3.22 g/cc, 그리고 폴리이미드에 대해서는 1.42 g/cc의 밀도를 사용하였다.

[0118] 실시예 1 내지 실시예 4는 10 부피% 이상의 본 발명의 서브마이크로미터 충전제가 적절한 파단 신율을 유지하면서, 비충전된 비교예 1과 비교할 때, 유의하게 저장 탄성률을 증가시키고 CTE를 낮추는 것을 보여준다.

[0119] 실시예 1

[0120] PMDA//ODA 중의 15 부피% (34.3 중량%) 침상 TiO_2

[0121] 25.0 g의 침상 TiO_2 (FTL-110, 이시하라 코퍼레이션(Ishihara Corporation), 미국 소재)를 141.11 g의 무수 DMAC와 배합하였다. 이러한 슬러리를 (블레이드 속도가 대략 4000 rpm인) 정사각형 구멍의 고전단 스크린(square-hole, high-shear screen)을 구비한 실버슨(Silverson) 모델 L4RT 고전단 믹서(실버슨 머신즈, 리미티드(Silverson Machines, LTD), 영국 체삼 벅스 소재)를 사용하여 대략 10 내지 15분 동안 고전단으로 혼합하였다.

[0122] 둥근바닥 플라스크 내에서, 침상 TiO_2 를 함유한 74.1 g의 슬러리를 116.94 g의 PMDA//ODA 예비중합체(무수 DMAC 중의 20 중량% 용액)와 혼합하였으며, 생성된 혼합물을 대략 24시간 동안 교반하였다. 이러한 조작 동안, 온화한 질소 가스 퍼지를 둥근바닥 플라스크 내에서 사용하였다.

[0123] 대략 24시간 동안 교반 후, 45 마이크로미터 필터 매체(밀리포어(Millipore), 45 마이크로미터 폴리프로필렌 스크린, PP4504700)를 통해 이 물질을 여과하였다.

- [0124] 별도의 용기 내에서, 9.00 g의 PMDA (알드리치(Aldrich) 412287, 미국 펜실베이니아주 알렌타운 소재) 및 15 mL의 DMAC를 배합함으로써 파이로멜리트산 무수물 (PMDA)의 6 중량% 용액을 제조하였다.
- [0125] 이 PMDA 용액을 예비중합체 슬러리에 서서히 첨가하여 1090 푸아즈의 최종 점도를 달성하였다. 이 제형을 0 °C에서 하룻밤 보관하여 그 제형이 탈기되게 하였다.
- [0126] 635 마이크로미터 (25 밀(mil)) 닥터 블레이드(doctor blade)를 사용하여 유리 플레이트의 표면 상으로 제형을 캐스팅하여, 7.6 cm (3") × 10.2 cm (4") 필름을 형성하였다. 이어서, 캐스팅된 필름 및 유리 플레이트를 110 mL의 3-피콜린 (베타 피콜린, 알드리치, 242845) 및 110 mL의 아세트산 무수물 (알드리치, 98%, P42053)을 함유한 용액 중에 소킹한다.
- [0127] 이어서, 필름을 유리 표면으로부터 들어 올려, 7.6 cm (3") × 10.2 cm (4") 핀 프레임(pin frame) 상에 장착하였다. 장착된 필름을 소성로 (써모라인(Thermolyne), F6000 박스 소성로) 안에 넣었다. 질소로 소성로를 퍼지하고, 하기의 온도 프로토콜(temperature protocol)에 따라 가열하였다:
- [0128] 40°C에서 125°C (4°C/min으로 승온(ramp))
- [0129] 125°C에서 125°C (30분 소킹(soak))
- [0130] 125°C에서 250°C (4°C/min으로 승온)
- [0131] 250°C (30분 소킹)
- [0132] 250°C에서 400°C (5°C/min으로 승온)
- [0133] 400°C (20분 소킹)
- [0134] 열기계 분석(TMA)에 의해 열팽창 계수를 측정하였다. 티에이 인스트루먼트 모델 2940을 인장 모드에서 사용하였다. 이 기기를 30 내지 50 mL/min으로 N₂ 가스로 퍼지하였다. 기계적 쿨러(cooler)를 또한 사용하였는데, 이는 기기의 온도가 가열 사이클들 사이에서 신속히 냉각될 수 있게 하였다. 필름을 2.0 mm 폭 및 6 내지 9 mm 길이(MD 또는 캐스팅 방향)로 잘랐다. 7.5 내지 9.0 mm의 길이가 되게 필름을 길이 방향으로 클램핑하였다. 전부하 인장력(preload tension)을 5 g의 힘으로 설정하였다. 이어서, 필름을 10°C/min의 속도로 0 °C로부터 400°C까지 가열되게 하였고, 400°C에서 3분 동안 유지하고, 다시 0°C로 냉각시켰다. 400°C로의 제2 가열 사이클을 동일한 방법으로 수행하였다. 60°C로부터 400°C까지 $\mu\text{m}/\text{m}\cdot^\circ\text{C}$ (또는 pp/°C) 단위로의 열팽창 계수의 계산을 제2 가열 사이클에 대하여 캐스팅 방향(MD)에 대해 보고하였다.
- [0135] 동적 기계 분석(DMA) 기기를 사용하여 필름의 기계적 거동을 특성화함으로써 저장 탄성률(E')을 측정하였다. DMA 조작은 온도 및 시간의 함수로서 작은 진동 변형(oscillatory strain; 예를 들어, 10 μm)에 처해진 중합체의 점탄성 응답에 기초하였다 (미국 델라웨어주 뉴캐슬 소재의 티에이 인스트루먼트, DMA 2980). 필름을 다중 주파수-변형 모드에서 인장력 하에 두었다. 유한 크기의 직사각형 시편을 고정 조(stationary jaw) 및 가동 조(movable jaw) 사이에 클램핑하였다. 필름은 폭이 6 내지 6.4 mm이고 두께가 0.03 내지 0.05 mm이고 길이가 10 mm였다. MD 방향을 사용하였으며, 필름을 0.34 N-m (3 in-lb) 토크 힘으로 고정시켰다. 길이 방향의 정적 힘은 0.05 N이었으며, 이때 자동 인장(autotension)은 125%였다. 필름을 1 Hz의 주파수에서 3°C/min의 속도로 0°C로부터 500°C까지 가열하였다. 25°C에서의 저장 탄성률은 5757 MPa인 것으로 측정되었다.
- [0136] 필름의 인장 특성(% 파단 신율을 포함함)을 인스트론(Instron) 모델 3345 기기 상에서 측정하였다. 크로스헤드 갭(샘플 시험 길이)은 2.54 cm (1 인치)였고 폭은 1.27 cm (0.5 인치)였다. 크로스헤드 속도는 2.54 cm (1 인치)/min이었다.
- [0137] 결과는 표 1에 나타나 있다.
- [0138] 실시예 2
- [0139] PMDA//ODA 중의 10 부피% (24.70 중량%) 침상 TiO₂ (FTL-110)
- [0140] 하기를 제외하고는, 실시예 1에 기재된 것과 동일한 절차에 따랐다. 침상 TiO₂를 함유한 54.24 g의 슬러리 (FTL-110, DMAC 중의 15 중량%)를 136.15 g의 PMDA//ODA 예비중합체 (DMAC 중의 20 중량%)와 혼합하였다.
- [0141] 이 물질을 PMDA 용액을 사용하여 899 푸아즈의 점도로 피니싱(finish)하였다.

- [0142] CTE, E' 및 % 파단 신율을 실시예 1에서와 같이 측정하였다.
- [0143] 결과는 표 1에 나타나 있다.
- [0144] 실시예 3
- [0145] PMDA//ODA 중의 20 부피% (42.5 중량%) 침상 TiO₂ (FTL-110)
- [0146] 하기를 제외하고는, 실시예 1에 기재된 것과 동일한 절차에 따랐다. 침상 TiO₂를 함유한 57.7 g의 슬러리 (FTL-110, DMAC 중의 15 중량%, 고전단 혼합됨)를 63.3 g의 PMDA//ODA 예비중합체 (DMAC 중의 20.6 중량%)와 조합하였다.
- [0147] 이 물질을 PMDA 용액을 사용하여 1380 푸아즈의 점도로 피니싱하였다.
- [0148] CTE, E' 및 % 파단 신율을 실시예 1에서와 같이 측정하였다.
- [0149] 결과는 표 1에 나타나 있다.
- [0150] 실시예 4
- [0151] PMDA//ODA 중의 10 부피% (20.1 중량%) SiC 섬유
- [0152] 하기의 차이점을 제외하고는, 실시예 1에 기재된 것과 동일한 절차에 따랐다. 24.75 g의 SiC 섬유 (실라르 (Silar)(등록상표) 탄화규소 위스커, 베타 형태, 어드밴스드 컴포지츠 머티리얼즈(Advanced Composites Materials), 미국 사우스 캐롤라이나주 그리어 소재)를 140.25 g의 무수 DMAC와 배합하였다. 이 슬러리를 실시예 1에 기재된 바와 같이 고전단 조건 하에서 블렌딩하였다.
- [0153] 45.62 g의 이러한 슬러리를 144.44 g의 PMDA//ODA 예비중합체 (DMAC 중의 20.6 중량%)와 배합하였다.
- [0154] CTE, E' 및 % 파단 신율을 실시예 1에서와 같이 측정하였다.
- [0155] 결과는 표 1에 나타나 있다.
- [0156] 비교예 1
- [0157] 비충전된 PMDA//ODA
- [0158] 하기를 제외하고는, 실시예 1에 기재된 것과 동일한 절차에 따랐다. 무기 입자를 함유한 슬러리를 PDMA//ODA 예비중합체 (예비중합체는 DMAC의 20 중량%임)에 첨가하지 않았다.
- [0159] 이 물질을 PMDA 용액을 사용하여 890 푸아즈의 점도로 피니싱하였다.
- [0160] CTE, E' 및 % 파단 신율을 실시예 1에서와 같이 측정하였다.
- [0161] 결과는 표 1에 나타나 있다.
- [0162] 비교예 2 내지 비교예 5는 10 부피% 미만으로 존재하는 본 발명의 서브마이크로미터 충전제가 저장 탄성률(특히, 500℃에서의 저장 탄성률)의 유의한 증가를 생성하지 않거나 CTE를 감소시키지 않음(저장 탄성률 및 CTE의 상대적으로 작은 개선)을 보여준다.
- [0163] 비교예 2
- [0164] PMDA//ODA 중의 2.5 부피% (7 중량%) 침상 TiO₂
- [0165] 하기의 차이점을 제외하고는, 실시예 1에 기재된 것과 유사한 절차를 사용하였다. 24.08 g의 침상 TiO₂ (FTL-110, 이시하라 코포레이션, 미국 소재)를 135.92 g의 무수 DMAC와 배합하고, 이 슬러리를 고전단으로 혼합하였다.
- [0166] 침상 TiO₂를 함유한 10.1 g의 슬러리를 109.9 g의 PMDA//ODA 예비중합체와 혼합하였다.
- [0167] CTE, E' 및 % 파단 신율을 실시예 1에서와 같이 측정하였다.
- [0168] 결과는 표 1에 나타나 있다.
- [0169] 비교예 3

- [0170] PMDA//ODA 중의 5 부피% (13.5 중량%) 침상 TiO₂
- [0171] 하기의 차이점을 제외하고는, 실시예 1에 기재된 것과 유사한 절차를 사용하였다. 24.08 g의 침상 TiO₂ (FTL-110, 이시하라 코포레이션, 미국 소재)를 135.92 g의 무수 DMAC와 배합하고, 이 슬러리를 고전단으로 혼합하였다.
- [0172] 침상 TiO₂를 함유한 19.1 g의 슬러리를 100.9 g의 PMDA//ODA 예비중합체와 혼합하였다.
- [0173] CTE, E' 및 % 파단 신율을 실시예 1에서와 같이 측정하였다.
- [0174] 결과는 표 1에 나타나 있다.
- [0175] 비교예 4
- [0176] PMDA//ODA 중의 6.5 부피% (17.1중량%) 침상 TiO₂
- [0177] 하기의 차이점을 제외하고는, 실시예 1에 기재된 것과 유사한 절차를 사용하였다. 24.08 g의 침상 TiO₂ (FTL-110, 이시하라 코포레이션, 미국 소재)를 135.92 g의 무수 DMAC와 배합하고, 이 슬러리를 고전단으로 혼합하였다.
- [0178] 침상 TiO₂를 함유한 23.96 g의 슬러리를 96.1 g의 PMDA//ODA 예비중합체와 혼합하였다.
- [0179] CTE, E' 및 % 파단 신율을 실시예 1에서와 같이 측정하였다.
- [0180] 결과는 표 1에 나타나 있다.
- [0181] 비교예 5
- [0182] PMDA//ODA 중의 8.5 부피% (21.6중량%) 침상 TiO₂
- [0183] 하기의 차이점을 제외하고는, 실시예 1에 기재된 것과 유사한 절차를 사용하였다. 24.08 g의 침상 TiO₂ (FTL-110, 이시하라 코포레이션, 미국 소재)를 135.92 g의 무수 DMAC와 배합하고, 이 슬러리를 고전단으로 혼합하였다.
- [0184] 침상 TiO₂를 함유한 30.0 g의 슬러리를 90.0 g의 PMDA//ODA 예비중합체와 혼합하였다.
- [0185] CTE, E' 및 % 파단 신율을 실시예 1에서와 같이 측정하였다.
- [0186] 결과는 표 1에 나타나 있다.
- [0187] 비교예 6
- [0188] PMDA//ODA 중의 15 부피% (34.3 중량%)의 중형비 3:1 미만의 TiO₂
- [0189] 비교예 6은 중형비가 3:1 미만인 충전제가 중형비가 3:1 이상인 서브마이크로미터 충전제를 15 부피%로 갖는 실시예 1과 비교하여 더 낮은 저장 탄성률 및 더 높은 CTE를 갖는 필름을 생성함을 보여준다. 필름은 에지에서 취성이며, 이는 상업적인 제조 공정에서 실용적이지 않을 것이다.
- [0190] 하기를 제외하고는, 실시예 1에 기재된 것과 동일한 절차에 따랐다. 듀폰 광안정화 티타니아(Du Pont Light Stabilized Titania), 210 (듀폰, 미국 델라웨어주 윌밍턴 소재, DMAC 중의 25 중량%, 고전단 혼합됨)을 함유한 33.84 g의 슬러리를 86.2 g의 PMDA//ODA 예비중합체 (DMAC 중의 20.6 중량%)와 배합하였다.
- [0191] 이 물질을 PMDA 용액을 사용하여 1100 푸아즈의 점도로 피니싱하였다.
- [0192] 듀폰 티타니아 210은 중량 기준으로 130 내지 140 nm 범위에 중심을 둔 입자 분포를 갖는 미세한 백색 분말이다. 입자는 대략 구형이다.
- [0193] CTE, E' 및 % 파단 신율을 실시예 1에서와 같이 측정하였다.
- [0194] 결과는 표 1에 나타나 있다.
- [0195] 비교예 7

- [0196] 비충전된 BPDA//PPD
- [0197] 침상 TiO_2 를 제형에 첨가하지 않은 것을 제외하고는, 비교예 8에 대해 기재된 것과 동일한 절차에 따랐다.
- [0198] CTE, E' 및 % 파단 신율을 실시예 1에서와 같이 측정하였다.
- [0199] 결과는 표 1에 나타나 있다.
- [0200] 비교예 8 및 비교예 9는 본 발명의 서브마이크로미터 충전제가 모든 폴리이미드에서 예측가능하게 거동하는 것은 아님을 보여준다. BPDA//PPD 시스템의 경우에, CTE는 대략 15 부피%의 침상 TiO_2 의 도입으로 (2배를 초과하여) 극적으로 증가한다.
- [0201] 비교예 8
- [0202] BPDA//PPD 중의 14.64 부피% (33.7 중량%) 침상 TiO_2 (FTL-110)
- [0203] CTE는 침상 TiO_2 의 도입으로 증가하였다.
- [0204] BPDA//PPD 예비중합체 (무수 DMAC 중의 17.5 중량% 용액 69.3 g)를 5.62 g의 침상 TiO_2 (FTL-110, 이시하라 코포레이션, 미국 소재)와 배합하였으며, 생성된 슬러리를 24시간 동안 교반하였다. 별도의 용기 내에서, 0.9 g의 PMDA(알드리치 412287, 미국 펜실베이니아주 알렌타운 소재) 및 15 ml의 DMAC를 배합함으로써 파이로멜리트산 무수물(PMDA)의 6 중량% 용액을 제조하였다.
- [0205] 이 PMDA 용액을 예비중합체 슬러리에 서서히 첨가하여 653 푸아즈의 최종 점도를 달성하였다. 이 제형을 0°C에서 하룻밤 보관하여 그 제형이 탈기되게 하였다.
- [0206] 635 마이크로미터 (25 밀) 닥터 블레이드를 사용하여 유리 플레이트의 표면 상으로 제형을 캐스팅하여, 7.6 cm (3") × 10.2 cm (4") 필름을 형성하였다. 유리는 이형제로 전처리하여 유리 표면으로부터의 필름의 제거를 용이하게 하였다. 20분 동안 80°C에서 핫플레이트(hot plate) 상에서 필름을 건조시켰다. 이어서, 필름을 표면으로부터 들어 올려, 7.6 cm (3") × 10.2 cm (4") 핀 프레임 상에 장착하였다.
- [0207] 12시간 동안 진공 하에 실온에서 추가로 건조시킨 후, 장착된 필름을 소성로(써모라인, F6000 박스 소성로) 안에 넣었다. 질소로 소성로를 퍼지하고, 하기의 온도 프로토콜에 따라 가열하였다:
- [0208] ? 125°C (30분)
- [0209] ? 125°C에서 350°C (4°C/min으로 승온)
- [0210] ? 350°C (30분)
- [0211] ? 350°C에서 450°C (5°C/min으로 승온)
- [0212] ? 450°C (20분)
- [0213] ? 450°C에서 40°C (8°C/min으로 냉각)
- [0214] CTE, E' 및 % 파단 신율을 실시예 1에서와 같이 측정하였다.
- [0215] 결과는 표 1에 나타나 있다.
- [0216] 비교예 9
- [0217] BPDA//PPD 중의 14.64 부피% 침상 TiO_2 (FTL-110)
- [0218] 파단 신율은 매우 낮다. 필름은 너무 취성이어서 제조 불가능하다.
- [0219] 하기의 차이점을 제외하고는, 실시예 1에 기재된 것과 동일한 절차를 사용하였다. 33.99 g의 침상 TiO_2 (FTL-110, 이시하라 코포레이션, 미국 소재)를 191.9 g의 무수 DMAC와 배합하였다. 이러한 슬러리를 (블레이드 속도가 대략 4000 rpm인) 정사각형 구멍의 고전단 스크린을 구비한 실버슨 모델 L4RT 고전단 믹서 (실버슨 머신즈, 리미티드, 영국 체삼 벅스 소재)를 사용하여 대략 10 내지 15분 동안 고전단으로 혼합하였다.
- [0220] 129.25 g의 BPDA//PPD 예비중합체 (무수 DMAC 중의 17.5 중량% 용액)를 침상 TiO_2 를 함유한 69.335 g의 슬러리와 배합하였다. 생성된 슬러리를 24시간 동안 교반하였다. 별도의 용기 내에서, 0.9 g의 PMDA(알드리치

412287, 미국 펜실베이니아주 알렌타운 소재) 및 15 ml의 DMAC를 배합함으로써 파이로멜리트산 무수물(PMDA)의 6 중량% 용액을 제조하였다.

[0221] 이 PMDA 용액을 예비중합체 슬러리에 서서히 첨가하여 998 푸아즈의 최종 점도를 달성하였다.

[0222] 화학적 이미드화 후에, 필름을 유리 표면으로부터 들어 올려, 7.6 cm (3") × 10.2 cm (4") 핀 프레임 상에 장착하였다. 장착된 필름을 소성로 (썬모라인, F6000 박스 소성로) 안에 넣었다. 질소로 소성로를 퍼지하고, 하기의 온도 프로토콜에 따라 가열하였다:

[0223] 125℃ (30분)

[0224] 125℃에서 350℃ (4℃/min으로 승온)

[0225] 350℃ (30분)

[0226] 350℃에서 450℃ (5℃/min으로 승온)

[0227] 450℃ (20분)

[0228] 450℃에서 40℃ (8℃/min으로 냉각)

[0229] CTE, E' 및 % 파단 신율을 실시예 1에서와 같이 측정하였다.

[0230] 결과는 표 1에 나타나 있다.

[0231] 비교예 10

[0232] 비충전된 PMDA//ODA

[0233] PMDA 및 ODA의 예비중합체 (DMAC 중에서 약 20.6%로 제조됨, 대략 50 푸아즈 점도)의 3개의 180 g 분액을 26 g의 DMAC의 첨가에 의해 18% 중합체 고형물로 희석시켜, 희석된 중합체의 3개의 206 g 분액을 제공하였다. 이들 3개의 희석된 예비중합체 샘플 중 하나를 분자량을 증가시키기 위하여 완전히 혼합하면서 DMAC 중의 6 중량% PMDA 용액의 단계적 첨가에 의해 반응("피니싱")시켜 약 2100 푸아즈의 점도 (#LV5 스핀들(spindle)을 갖는 브룩필드 DV-II+ 점도계)가 되게 하였다 (이하, "피니싱된 중합체"라 함). 폴리프로필렌 스크린 필터 디스크(45 마이크로미터)를 통해 용액을 가압 여과한 후, 이 용액을 진공 하에서 탈기하여 공기 버블을 제거하고 이어서 이 용액을 편지 크기 시트(letter size sheet)의 투명 폴리에스테르 필름(대략 76.2 마이크로미터(3 밀) 두께) 상으로 캐스팅하였다. 이어서, 폴리에스테르 시트 상의 폴리아믹산 코팅을 아세트산 무수물 및 3-피콜린의 1/1 v/v 혼합물이 들어 있는 조(bath) 안에 침지하였다. 약 2분 후, 일단 부분적으로 이미드화된 코팅이 폴리에스테르 시트로부터 분리되기 시작하면, 그것을 조에서 꺼내고 대략 20.3 cm (8") × 20.3 cm (8") 핀 프레임 상에 핀으로 고정(pinned)시키고 약 10 내지 20분 동안 랩 후드(lab hood) 안에서 실온에 그대로 두었다. 다음으로, 폴리이미드를 경화시키기 위하여, 핀 프레임 상의 필름을 질소 퍼지된 오븐 안에 넣고, 약 40℃에서 30분 동안 퍼지한 후 이 오븐을 70분에 걸쳐 320℃까지 승온하고, 그 온도에서 30분 동안 유지하고, 이어서 약 16분에 걸쳐 450℃까지 승온하고, 그 온도에서 4분 동안 유지하였다. 냉각 후, 생성된 61 마이크로미터 (2.4 밀) 필름을 오븐에서 꺼내고 핀 프레임에서 제거하였다.

[0234] 동적 기계 분석 (티에이 인스트루먼트, DMA-2980, 5℃/min)에 의한 저장 탄성률(E')을 5℃/min으로 실온으로부터 500℃까지 가열함으로써 측정하였다.

[0235] 열기계 분석 (티에이 인스트루먼트, TMA-2940, 10℃/min으로 460℃까지 가열하고 나서 냉각시키고, 그리고 500℃까지 재가열함)에 의한 열팽창 계수(CTE)를 상기 재가열 중에 50℃와 350℃ 사이에서 평가하였다.

[0236] % 인장 신율 (인스트론 모델 3345 인장 시험기) - 0.5 인치 시편 폭, 2.54 cm (1 인치) 게이지 길이, 2.54 cm (1 인치)/min 크로스헤드 속도.

[0237] 결과는 표 1에 나타나 있다.

[0238] 비교예 11

[0239] PMDA//ODA 중의 5.4 부피% (10 중량%) 활석

[0240] 비교예 11은 약 5.5 부피% 미만의 활석이 예측가능하게 거동하지 않음을 보여준다.

[0241] 비교예 10과 유사한 방법으로, PMDA 및 ODA의 예비중합체 (DMAC 중에서 약 20.6%로 제조됨, 대략 50 푸아즈

점도)의 분액을 DMAC의 첨가에 의해 18% 중합체 고형물로 회석시켰다. 이어서, 예비중합체를 텅키(Thinky) ARE-250 원심분리형 믹서 내에서 수 분 동안 SF310 활석과 블렌딩하여 PAA 용액 중의 충전제의 분산액을 생성하여 PI 필름 중의 약 10 중량% 로딩률을 달성하였다. 피니싱, 여과, 캐스팅 및 경화는 비교예 10에 기재된 것과 유사하였다. 25 마이크로미터 (1 밀) 필름을 제조하였다.

[0242] CTE, E' 및 % 파단 신율을 비교예 10에서와 같이 측정하였다.

[0243] 결과는 표 1에 나타나 있다.

[0244] 실시예 5 내지 실시예 9는 약 5.5 부피% 초과 활석이 적절한 파단 신율을 유지하면서 유의하게 저장 탄성률을 증가시키고 CTE를 낮추는 것을 보여준다.

[0245] 실시예 5

[0246] PMDA//ODA 중의 14.0 부피% (24 중량%) 활석

[0247] 하기를 제외하고는, 실시예 1에 기재된 것과 동일한 절차에 따랐다. 25 g의 활석 (플렉스탈크(Flextalc) 610, 키시 컴퍼니, 인크.(Kish Company, Inc.), 미국 오하이오주 멘토 소재)을 141 g의 무수 DMAC와 고전단으로 혼합하였다.

[0248] 55.9 g의 이러한 슬러리를 134.7 g의 PMDA//ODA 예비중합체와 혼합하였다.

[0249] CTE, E' 및 % 파단 신율을 실시예 1에서와 같이 측정하였다.

[0250] 결과는 표 1에 나타나 있다.

[0251] 실시예 6

[0252] PMDA//ODA 중의 18 부피% (30 중량%) 활석

[0253] 비교예 11과 유사한 방법으로, 비교예 10으로부터 회석된 예비중합체의 두 번째 206 g 분액을 14.77 g의 플렉스탈크 610 (로트(Lot) M1085, 키시 컴퍼니, 미국 오하이오주 멘토 소재)과 블렌딩하였다. 피니싱, 여과, 캐스팅 및 경화는 비교예 10에 기재된 것과 유사하였다. 충전제 로딩률은 폴리이미드 필름 중의 대략 30 중량%였다. 81 마이크로미터 (3.2 밀) 필름을 제조하였다.

[0254] CTE, E' 및 % 파단 신율을 비교예 10에서와 같이 측정하였다.

[0255] 결과는 표 1에 나타나 있다.

[0256] 실시예 7

[0257] PMDA//ODA 중의 18.1 부피% (30 중량%) 활석

[0258] 비교예 11과 유사한 방법으로, 비교예 10으로부터 회석된 예비중합체의 세 번째 206 g 분액을 14.77 g의 SF310 활석 (키시 컴퍼니, 미국 오하이오주 멘토 소재)과 블렌딩하였다. 피니싱, 여과, 캐스팅 및 경화는 비교예 10에 기재된 것과 유사하였다. 충전제 로딩률은 폴리이미드 필름 중의 대략 30 중량%였다. 81 마이크로미터 (3.2 밀) 필름을 제조하였다.

[0259] CTE, E' 및 % 파단 신율을 비교예 10에서와 같이 측정하였다.

[0260] 결과는 표 1에 나타나 있다.

[0261] 실시예 8

[0262] PMDA//ODA 중의 34 부피% (50 중량%) 활석

[0263] 비교예 11과 유사한 방법으로, PMDA//ODA 예비중합체를 SF310 활석과 블렌딩하여 PI 필름 중의 약 50 중량% 로딩률을 달성하였다. 피니싱, 여과, 캐스팅 및 경화는 비교예 10에 기재된 것과 유사하였다. 충전제 로딩률은 폴리이미드 필름 중의 대략 50 중량%였다. 46 마이크로미터 (1.8 밀) 필름을 제조하였다.

[0264] CTE, E' 및 % 파단 신율을 비교예 10에서와 같이 측정하였다.

[0265] 결과는 표 1에 나타나 있다.

[0266] 실시예 9

- [0267] PMDA//ODA 중의 43.6 부피% (60 중량%) 활석
- [0268] 비교예 11과 유사한 방법으로, PMDA//ODA 예비중합체를 SF310 활석과 블렌딩하여 PI 필름 중의 약 60 중량% 로딩률을 달성하였다. 피니싱, 여과, 캐스팅 및 경화는 비교예 10에 기재된 것과 유사하였다. 33 마이크로미터 (1.3 밀) 필름을 제조하였다.
- [0269] CTE, E' 및 % 파단 신율을 비교예 10에서와 같이 측정하였다.
- [0270] 결과는 표 1에 나타나 있다.
- [0271] 실시예 10 및 실시예 11은 폴리이미드 공중합체 중의 10 부피% 초과와 본 발명의 서브마이크로미터 충전제가, 비교예 13에서의 비충전된 공중합체와 비교할 때, 유의하게 저장 탄성률을 증가시키고 CTE를 낮추는 것을 보여준다.
- [0272] 실시예 10
- [0273] PMDA//ODA/PPD 100//70/30의 랜덤 공중합체 중의 18.1 부피% (30 중량%) 활석
- [0274] 비교예 11과 유사한 방법으로, 비교예 13으로부터의 예비중합체의 186.87 g 분액을 13.13 g의 플렉스탈크 610 (로트 M6734, 키시 컴퍼니, 미국 오하이오주 멘토 소재)와 블렌딩하였다. 피니싱, 여과, 캐스팅 및 경화는 비교예 10에 기재된 것과 유사하였다. 충전제 로딩률은 폴리이미드 필름 중의 대략 30 중량%였다. 56 마이크로미터 (2.2 밀) 필름을 제조하였다.
- [0275] CTE, E' 및 % 파단 신율을 비교예 10에서와 같이 측정하였다.
- [0276] 결과는 표 1에 나타나 있다.
- [0277] 실시예 11
- [0278] MDA//ODA/PPD 100//70/30의 랜덤 공중합체 중의 12.6 부피% (30 중량%) 침상 TiO₂
- [0279] 비교예 11과 유사한 방법으로, 비교예 13으로부터의 예비중합체의 173 g 분액을 DMAC 중의 침상 TiO₂ (이시하라 코포레이션 (미국)으로부터의 FTL-110 분말)의 밀링/분산된 45 중량% 슬러리 27 g과 블렌딩하였다. 피니싱, 여과, 캐스팅 및 경화는 비교예 10에 기재된 것과 유사하였다. 충전제 로딩률은 폴리이미드 필름 중의 대략 30 중량%였다. 28 마이크로미터 (1.1 밀) 필름을 제조하였다.
- [0280] CTE, E' 및 % 파단 신율을 비교예 10에서와 같이 측정하였다.
- [0281] 결과는 표 1에 나타나 있다.
- [0282] 비교예 12
- [0283] 비충전된 PMDA//ODA/PPD 100//70/30의 랜덤 공중합체
- [0284] 질소 퍼지된 글로브 박스 내의 1.5 리터 비커 내에서, 15.118 g (0.1398 몰)의 PPD 및 65.318 g (0.3262 몰)의 ODA를 779.2 g의 DMAC에 첨가하고, 기계적 교반기를 사용하여 잘 교반하였다. 실온에서 잠시 혼합 후, 99.612 g (0.4567 몰)의 PMDA를 서서히 첨가하여 온도를 40°C 미만으로 유지하고, 이어서 41.0 g의 DMAC를 첨가하고, 반응을 약 2시간 동안 진행시켰다. 생성된 예비중합체 용액 (다이아민에 대한 2무수물의 전체 화학량론 98%, 18% 중합체 고휘물)을 병 안에 가만히 따르고 사용할 때까지 냉동고 내에 보관하였다. 이러한 예비중합체의 분액을 실시예 A에서와 유사하게 피니싱하고, 여과하고, 이어서 비교예 10과 유사하게 필름을 캐스팅하고 경화시켰다. 36 마이크로미터 (1.4 밀) 필름을 제조하였다.
- [0285] CTE, E' 및 % 파단 신율을 비교예 10에서와 같이 측정하였다.
- [0286] 결과는 표 1에 나타나 있다.
- [0287] 실시예 12 및 실시예 13은 본 발명의 서브마이크로미터 충전제의 혼합물이, 비교예 10에서의 비충전된 폴리이미드와 비교할 때, 유의하게 저장 탄성률을 증가시키고 CTE를 낮추는 것을 보여준다.
- [0288] 실시예 12
- [0289] PMDA//ODA의 중합체 중의 10 중량% 활석, 20 중량% 침상 TiO₂
- [0290] PMDA 및 ODA의 예비중합체 (DMAC 중에서 약 20.6%로 제조됨, 대략 50 푸아즈 점도)의 168.21 g 분액을 4.60 g

의 SF310 활석 및 20.46 g의 FTL-110 TiO₂ (실시예 11에 기재된 45% 슬러리)와 함께 블렌딩하여 PI 필름 중의 서브마이크로미터 충전제들에 대해 각각 10 중량% 및 20 중량% 로딩률 (총 30 중량%)을 달성하였다. 피니싱, 여과, 캐스팅 및 경화는 비교예 10에 기재된 것과 유사하였다. 25 마이크로미터 (1.0 밀) 필름을 제조하였다.

[0291] CTE, E' 및 % 파단 신율을 비교예 10에서와 같이 측정하였다.

[0292] 결과는 표 1에 나타나 있다.

[0293] 실시예 13

[0294] PMDA//ODA의 중합체 중의 20 중량% 활석, 10 중량% 침상 TiO₂

[0295] 실시예 12와 유사한 방법으로, PMDA//ODA 예비중합체의 173.13 g 분액을 9.45 g의 SF310 활석 및 10.50 g의 FTL-110 TiO₂ (실시예 11에 기재된 45% 슬러리)와 함께 블렌딩하여 PI 필름 중의 서브마이크로미터 충전제들에 대해 각각 20 중량% 및 10 중량% 로딩률 (총 30 중량%)을 달성하였다. 피니싱, 여과, 캐스팅 및 경화는 비교예 10에 기재된 것과 유사하였다. 56 마이크로미터 (2.2 밀) 필름을 제조하였다.

[0296] CTE, E' 및 % 파단 신율을 비교예 10에서와 같이 측정하였다.

[0297] 결과는 표 1에 나타나 있다.

[0298] 실시예 14 및 실시예 15는 본 발명의 TiO₂ 서브마이크로미터 충전제가 CTE에 관하여 모든 폴리이미드에서 동일한 방법으로 거동하는 것은 아님을 보여준다.

[0299] 실시예 14

[0300] PMDA//ODA/PPD 100//80/20의 블록 공중합체 중의 11.7 부피% (28.23 중량%) 침상 TiO₂

[0301] 실시예 14의 블록 공중합체 중의 고 중량비 TiO₂는 비교예 13의 비충전된 블록 공중합체에 비하여 CTE를 대체로 유지하면서 저장 탄성률을 유의하게 증가시킨다.

[0302] 하기의 차이점을 제외하고는, 실시예 1에 기재된 것과 유사한 절차를 사용하였다. 이 예비중합체를 제조하기 위하여, 1.36 g의 PPD를 110.0 g의 무수 DMAC와 배합하고, 대략 20분 동안 40℃에서 온화하게 가열하면서 교반하였다. 이어서, 2.71 g의 PMDA를 이 혼합물에 첨가하여 제1 블록을 생성하고, 이것을 대략 2.5시간 동안 온화하게 가열(35 내지 40℃)하면서 교반하였다. 이 혼합물을 실온으로 냉각하였다.

[0303] 이러한 제형에, 10.10 g의 ODA를 첨가하고 약 5분 동안 제형 중에 용해되게 하였다. 이어서, 빙수조를 사용하여 후속 PMDA 첨가 동안 온도를 제어하였다. 10.9 g의 PMDA를 이러한 혼합물에 서서히 첨가하였다. 추가 15 g의 DMAC를 제형에 첨가하고, 이 반응물을 90분 동안 온화하게 가열(30 내지 35℃)하면서 교반하였다. 이 혼합물을 실온에서 대략 18시간 동안 교반시켰다.

[0304] 별도의 용기 내에서, 20.88 g의 침상 TiO₂ (FTL-11)를 25.52 g의 무수 DMAC 및 0.426 g의 솔플러스(Solplus) D540 (루브리졸(Lubrizol))과 배합하고, 8 mm 구형 밀링 매체를 사용하여 항아리 밀(jar mill) 내에서 24시간 동안 밀링하였다.

[0305] TiO₂를 함유한 14.2 g의 슬러리를 상기에 기재된 105.8 g의 예비중합체 제형과 혼합하였다.

[0306] 하기에 나타난 바와 같이, 변형된 가열 절차를 사용하였다:

[0307] 40℃에서 125℃ (4℃/min으로 승온)

[0308] 125℃ (30분 소킹)

[0309] 125℃에서 350℃ (4℃/min으로 승온)

[0310] 350℃에서 350℃ (30분 소킹)

[0311] 350℃에서 450℃ (5℃/min으로 승온)

[0312] 450℃ (20분 소킹)

- [0313] CTE, E' 및 % 파단 신율을 실시예 1에서와 같이 측정하였다.
- [0314] 결과는 표 1에 나타나 있다.
- [0315] 실시예 15
- [0316] PMDA//ODA/PPD 100//80/20의 블록 공중합체 중의 17.5 부피% (38.5 중량%) 침상 TiO₂
- [0317] 실시예 15의 블록 공중합체 중의 고 중형비 TiO₂는 비교예 13의 비충전된 블록 공중합체에 비하여 횡방향으로 CTE를 약간 감소시키면서 저장 탄성률을 유의하게 증가시킨다.
- [0318] 하기의 차이점을 제외하고는, 실시예 1에 기재된 것과 유사한 절차를 사용하였다. 이 예비중합체를 제조하기 위하여, 1.36 g의 PPD를 113.0 g의 무수 DMAC와 배합하고, 대략 20분 동안 40℃에서 온화하게 가열하면서 교반하였다. 이어서, 2.71 g의 PMDA를 이 혼합물에 첨가하여 제1 블록을 생성하고, 이것을 대략 2.5시간 동안 온화하게 가열(35 내지 40℃)하면서 교반하였다. 이 혼합물을 실온으로 냉각하였다.
- [0319] 이러한 제형에, 10.10 g의 ODA를 첨가하고 약 5분 동안 제형 중에 용해되게 하였다. 이어서, 빙수조를 사용하여 후속 PMDA 첨가 동안 온도를 제어하였다. 10.9 g의 PMDA를 이러한 혼합물에 서서히 첨가하였다. 추가 12 g의 DMAC를 제형에 첨가하고, 이 반응물을 90분 동안 온화하게 가열(30 내지 35도)하면서 교반하였다. 이 혼합물을 실온에서 대략 18시간 동안 교반시켰다.
- [0320] 별도의 용기 내에서, 20.88 g의 침상 TiO₂ (FTL-11)를 25.52 g의 무수 DMAC 및 0.426 g의 솔플러스 D540 (루브리졸)과 배합하고, 80 rpm으로 회전하는 8 mm 구형 밀링 매체를 사용하여 (내경) 10.2 cm (4") 나일론 항아리 밀 내에서 24시간 동안 밀링하였다.
- [0321] TiO₂를 함유한 15.34 g의 슬러리를 상기에 기재된 72.0 g의 예비중합체 제형과 혼합하였다.
- [0322] 하기에 나타낸 바와 같이, 변형된 가열 절차를 사용하였다:
- [0323] 40℃에서 125℃ (4℃/min으로 승온)
- [0324] 125℃ (30분 소킹)
- [0325] 125℃에서 350℃ (4℃/min으로 승온)
- [0326] 350℃에서 350℃ (30분 소킹)
- [0327] 350℃에서 450℃ (5℃/min으로 승온)
- [0328] 450℃ (20분 소킹)
- [0329] CTE, E' 및 % 파단 신율을 실시예 1에서와 같이 측정하였다.
- [0330] 결과는 표 1에 나타나 있다.
- [0331] 비교예 13
- [0332] 비충전된 PMDA//ODA/PPD 100//80/20의 블록 공중합체
- [0333] 침상 TiO₂ 슬러리를 제형에 첨가하지 않은 것을 제외하고는, 실시예 15에 기재된 것과 동일한 절차를 사용하였다. 제형의 최종 점도는 1000 내지 1200 푸아즈였다.
- [0334] CTE, E' 및 % 파단 신율을 실시예 1에서와 같이 측정하였다.
- [0335] 결과는 표 1에 나타나 있다.
- [0336] 실시예 16
- [0337] 12.6 부피% (30중량%) 침상 TiO₂ 충전된 PMDA//ODA/PPD 100//70/30의 블록 공중합체
- [0338] 실시예 16은 본 발명의 침상 TiO₂ 서브마이크로미터 충전제가 CTE에 관하여 모든 폴리이미드에서 동일한 방법으로 거동하는 것은 아님을 보여준다. CTE는 비교예 14에서의 비충전된 블록 공중합체에 비하여 증가하지만, 여전히 바람직한 범위 내로 유지된다.

- [0339] 비교예 11과 유사한 방법으로, 비교예 14로부터의 예비중합체의 173 g 분액을 DMAC 중의 침상 TiO_2 (이시하라 코포레이션 (미국)으로부터의 FTL-110 분말)의 밀링/분산된 45 중량% 슬러리 27 g과 블렌딩하였다. 피니싱, 여과, 캐스팅 및 경화는 비교예 10에 기재된 것과 유사하였다. 충전제 로딩률은 폴리이미드 필름 중의 대략 30 중량%였다. 76 마이크로미터 (3.0 밀) 필름을 제조하였다.
- [0340] CTE, E' 및 % 파단 신율을 비교예 10에서와 같이 측정하였다.
- [0341] 결과는 표 1에 나타나 있다.
- [0342] 비교예 14
- [0343] 비충전된 PMDA//ODA/PPD 100//70/30의 블록 공중합체
- [0344] 질소 퍼지된 글로브 박스 내의 1.5 리터 비커 내에서, 15.115 g의 PPD를 396.7 g의 DMAC에 첨가하고, 기계적 교반기를 사용하여 잘 교반하였다. 실온에서 잠시 혼합 후 (일부이며 전부는 아닌 PPD가 용해된 후), 28.962 g의 PMDA를 서서히 첨가하여 온도를 40°C 미만으로 유지하였다. 이들 단량체를 용해 및 반응시키고, 이 폴리 아믹산(PAA) 용액을 1시간 동안 교반시켰다. 이후에, 이 용액을 382.3 g의 DMAC로 희석시키고, 이어서 65.304 g의 ODA를 첨가하였다. 이 용액을 30분 동안 교반하였고, ODA를 PAA 용액 중에 용해시켰다. 이어서, 70.627 g의 PMDA에 이어 41.0 g의 DMAC를 서서히 첨가하였고, 반응을 약 2시간 동안 진행시켰다. 생성된 예비중합체 용액 (다이아민에 대한 2무수물의 전체 화학량론 98%, 18% 중합체 고형물)을 병 안에 가만히 따르고 사용할 때까지 냉동고 내에 보관하였다. 이 예비중합체의 180 g 분액을 약 2200 푸아즈로 비교예 10에서와 같이 피니싱하고, 여과하고, 이어서 비교예 10과 유사하게 필름을 캐스팅하고 경화시켰다. 생성된 56 마이크로미터 (2.2 밀) 필름의 특성.
- [0345] CTE, E' 및 % 파단 신율을 비교예 10에서와 같이 측정하였다.
- [0346] 결과는 표 1에 나타나 있다.
- [0347] 실시예 17 내지 실시예 20은 활석이 약 5.5 부피% 초과인 블록 공중합체가 적절한 파단 신율을 유지하면서 유의하게 저장 탄성률을 증가시키고 CTE를 유지하는 것을 보여준다.
- [0348] 실시예 17
- [0349] 18.1 부피% (30 중량%) 활석 충전된 PMDA//ODA/PPD 100//70/30의 블록 공중합체
- [0350] 비교예 11과 유사한 방법으로, 비교예 14에서 제조된 예비중합체의 186.87 g 분액을 13.13 g의 SF-310 활석 (로트 M685, 키시 컴퍼니, 미국 오하이오주 멘토 소재)과 블렌딩하였다. 이러한 충전제 함유 PPA 용액을 비교예 10에서와 유사하게 피니싱하여 약 2000 푸아즈의 점도를 생성하였다. 이 용액을 45 마이크로미터 폴리프로필렌 스크린을 통해 가압 여과하고 진공 하에서 탈기하여 공기 버블을 제거하였다. 비교예 10과 유사하게 필름을 캐스팅하고 경화시켰다. 충전제 로딩률은 폴리이미드 필름 중의 대략 30 중량%였다. 66 마이크로미터 (2.6 밀) 필름을 제조하였다.
- [0351] CTE, E' 및 % 파단 신율을 비교예 10에서와 같이 측정하였다.
- [0352] 결과는 표 1에 나타나 있다.
- [0353] 실시예 18
- [0354] 18.1 부피% (30 중량%) 활석 충전된 PMDA//ODA/PPD 100//70/30의 블록 공중합체
- [0355] 비교예 11과 유사한 방법으로, 비교예 14로부터의 예비중합체의 186.87 g 분액을 13.13 g의 플렉스탈크 610 (로트 M1085, 키시 컴퍼니, 미국 오하이오주 멘토 소재)과 블렌딩하였다. 피니싱, 여과, 캐스팅 및 경화는 비교예 10에 기재된 것과 유사하였다. 충전제 로딩률은 폴리이미드 필름 중의 대략 30 중량%였다. 74 마이크로미터 (2.9 밀) 필름을 제조하였다.
- [0356] CTE, E' 및 % 파단 신율을 비교예 10에서와 같이 측정하였다.
- [0357] 결과는 표 1에 나타나 있다.
- [0358] 실시예 19
- [0359] 25.6 부피% (40 중량%) 활석 충전된 PMDA//ODA/PPD 100//70/30의 블록 공중합체

- [0360] 비교예 15와 유사한 방법으로, PMDA//ODA/PPD 100//70/30 블록 예비중합체를 SF310 활석과 블렌딩하여 PI 필름 중의 약 40 중량% 로딩률을 달성하였다. 피니싱, 여과, 캐스팅 및 경화는 비교예 10에 기재된 것과 유사하였다. 46 마이크로미터 (1.8 밀) 필름을 제조하였다.
- [0361] CTE, E' 및 % 파단 신율을 비교예 10에서와 같이 측정하였다.
- [0362] 결과는 표 1에 나타나 있다.
- [0363] 실시예 20
- [0364] 34 부피% (50 중량%) 활석 충전된 PMDA//ODA/PPD 100//70/30의 블록 공중합체
- [0365] 비교예 14와 유사한 방법으로, 70/30 비의 ODA 대 PPD로 블록 예비중합체를 제조하였다. 이어서, 비교예 11과 유사한 방법으로, 이 예비중합체의 171.75 g 분액을 28.255 g의 SF310 활석과 블렌딩하여 PI 필름 중의 약 50 중량% 로딩률을 달성하였다. 피니싱, 여과, 캐스팅 및 경화는 비교예 10에 기재된 것과 유사하였다. 38 마이크로미터 (1.5 밀) 필름을 제조하였다.
- [0366] CTE, E' 및 % 파단 신율을 비교예 10에서와 같이 측정하였다.
- [0367] 결과는 표 1에 나타나 있다.
- [0368] 비교예 15
- [0369] 5.4 부피% (10 중량%) 활석 충전된 PMDA//ODA/PPD 100//70/30의 블록 공중합체
- [0370] 비교예 15는 약 5.5 부피% 미만의 활석이 저장 탄성률을 유의하게 증가시키지 않음을 보여준다.
- [0371] 비교예 14와 유사한 방법으로, 70/30 비의 ODA 대 PPD로 블록 예비중합체를 제조하였다. 이어서, 비교예 11과 유사한 방법으로, 이 예비중합체의 187.16 g 분액을 3.48 g의 SF310 활석과 블렌딩하여 PI 필름 중의 약 10 중량% 로딩률을 달성하였다. 피니싱, 여과, 캐스팅 및 경화는 비교예 10에 기재된 것과 유사하였다. 43 마이크로미터 (1.7 밀) 필름을 제조하였다.
- [0372] CTE, E' 및 % 파단 신율을 비교예 10에서와 같이 측정하였다.
- [0373] 결과는 표 1에 나타나 있다.
- [0374] 실시예 21 내지 실시예 24는 본 발명의 조성물 내에 추가의 공단량체를 포함시키고 여전히 바람직한 특성을 달성할 수 있다는 것을 보여준다.
- [0375] 실시예 21
- [0376] 18.1 부피% (30 중량%) 활석 충전된 PMDA/BPDA//ODA/PPD 95/5//70/30의 블록 공중합체
- [0377] 비교예 14와 유사한 방법으로, 393.4 g의 DMAC 중의 14.988 g의 PPD 및 28.720 g의 PMDA로부터 예비중합체를 제조하고, 이어서 386.8 g의 DMAC로 희석시키고, 이어서 64.758 g의 ODA, 그 다음에 6.796 g의 BPDA (이는 용해/반응시켰음), 그 다음에 64.998 g의 PMDA, 이어서 41.0 g의 DMAC를 첨가하였다. 비교예 11과 유사하게, 이 예비중합체의 186.8 g 분액을 13.17 g의 SF310 활석 (로트 M685, 키시 컴퍼니, 미국 오하이오주 멘토 소재)과 블렌딩하고, 비교예 10에서와 같이 피니싱하고, 여과시키고, 이어서 비교예 10과 유사하게 필름을 캐스팅하고 경화시켰다. 51 마이크로미터 (2.0 밀) 필름을 제조하였다.
- [0378] CTE, E' 및 % 파단 신율을 비교예 10에서와 같이 측정하였다.
- [0379] 결과는 표 1에 나타나 있다.
- [0380] 실시예 22
- [0381] 12.6 부피% (30 중량%) 침상 TiO₂ 충전된 PMDA/BPDA//ODA/PPD 95/5//70/30의 블록 공중합체
- [0382] 실시예 21과 유사한 방법으로, 실시예 21로부터의 예비중합체의 172.7 g 분액을 실시예 16에 기재된 TiO₂ 슬러리의 27.3 g 분액과 블렌딩하였다. 피니싱, 여과, 캐스팅 및 경화는 비교예 10에 기재된 것과 유사하였다. 충전제 로딩률은 폴리이미드 필름 중의 대략 30 중량%였다. 56 마이크로미터 (2.2 밀) 필름을 제조하였다.
- [0383] CTE, E' 및 % 파단 신율을 비교예 10에서와 같이 측정하였다.

- [0384] 결과는 표 1에 나타나 있다.
- [0385] 실시예 23
- [0386] 18.1 부피% (30 중량%) 활석 충전된 PMDA/BPDA//ODA/PPD 75/25//70/30의 블록 공중합체
- [0387] 비교예 14와 유사한 방법으로, 378.1 g의 DMAC 중의 14.407 g의 PPD 및 27.607 g의 PMDA로부터 예비중합체를 제조하고, 이어서 401 g의 DMAC로 희석시키고, 이어서 62.249 g의 ODA, 그 다음에 32.666 g의 BPDA (이는 용해/반응시켰음), 그 다음에 43.106 g의 PMDA, 이어서 41.0 g의 DMAC를 첨가하였다. 비교예 11과 유사하게, 이 예비중합체의 186.8 g 분액을 13.17 g의 SF310 활석 (로트 M685, 키시 컴퍼니, 미국 오하이오주 멘토 소재)과 블렌딩하고, 비교예 10과 유사하게 피니싱하고, 캐스팅하고 경화시켰다. 43 마이크로미터 (1.7 밀) 필름을 제조하였다.
- [0388] CTE, E' 및 % 파단 신율을 비교예 10에서와 같이 측정하였다.
- [0389] 결과는 표 1에 나타나 있다.
- [0390] 실시예 24
- [0391] 12.6 부피% (30 중량%) 침상 TiO₂ 충전된 PMDA/BPDA//ODA/PPD 75/25//70/30의 블록 공중합체
- [0392] 실시예 23과 유사한 방법으로, 실시예 23으로부터의 예비중합체의 172.7 g 분액을 실시예 16에 기재된 TiO₂ 슬러리의 27.3 g 분액과 블렌딩하였다. 피니싱, 여과, 캐스팅 및 경화는 비교예 10에 기재된 것과 유사하였다. 58 마이크로미터 (2.3 밀) 필름을 제조하였다.
- [0393] CTE, E' 및 % 파단 신율을 비교예 10에서와 같이 측정하였다.
- [0394] 결과는 표 1에 나타나 있다.
- [0395] 하기의 실시예는 폴리이미드 필름의 특성에 대한 미립자(3:1 미만의 종횡비) 대 고 종횡비(3:1 초과)의 종횡비) 소관형 충전제의 특성에 대한 영향을 보여준다. 소관형 충전제가 등가 중량 로딩률에서 유리하게는 더 높은 탄성률 및 더 낮은 CTE를 생성한다. (이들 두 충전제의 평균 입자 크기가 입자 크기 분석 (호리바 (Horiba) LA-930 입자 크기 분석기)을 통해 유의하게 상이하게 (소관형이 유의하게 더 크게) 나타날지라도, 특성에 대한 영향은 평균 입자 크기의 임의의 차이보다 오히려 충전제 형상에 주로 기인하는 것으로 여겨진다는 것을 알아야 한다.)
- [0396] 비교예 16
- [0397] PMDA//ODA 중의 (40 중량%) 종횡비 3:1 미만의 Al₂O₃ (미립자)
- [0398] PMDA 및 ODA의 폴리아믹산 예비중합체 (DMAC 중에서 약 20.6%로 제조됨, 대략 50 푸아즈 점도)의 분액을 실버 스펀 (모델 L4RT-A) 고전단 믹서 내에서 미립자 알루미나 충전제 (마르톡시드(Martoxid) MZS-1, 알버마를 코포레이션(Albermarle Corporation))와 블렌딩하였다. 알루미나의 양은 궁극적으로 폴리이미드 중의 알루미나의 로딩률이 40 중량%인 최종 폴리이미드 필름을 생성하도록 선택하였다. 이어서, 폴리아믹산을 고 토크 기계적 믹서/교반 블레이드를 통한 완전한 혼합과 함께 DMAC 중의 6 중량% PMDA 용액의 단계적 첨가에 의해 추가로 반응("피니싱")시켜 약 537 푸아즈의 점도 (#LV5 스펀들을 갖는 브룩필드 DV-II+ 점도계)가 되게 하였다. 이어서, 이 중합체를 유리 플레이트 상으로 캐스팅하고, 무점착(tack free) 필름이 얻어질 때까지 약 80℃까지 가열하였다. 필름을 유리로부터 조심스럽게 벗겨내고 핀 프레임 상에 놓고, 순환식 공기 오븐 안에 넣고, 온도를 320℃까지 서서히 승온하고 그 온도에서 30분 동안 유지하였다. 다음으로, 필름을 320℃ 오븐에서 꺼내고, 5분 동안 400℃ 공기 오븐 안에 넣어 두었다. 이후에, 핀 프레임 상의 폴리이미드 필름을 오븐에서 꺼내고 실온으로 냉각시켰다. 이어서, 필름을 핀 프레임으로부터 분리시켰다.
- [0399] E'를 비교예 10에서와 같이 측정하였다. 샘플을 380℃까지 가열하고 나서 냉각시키고 그리고 380℃까지 재가열한 것을 제외하고는, 비교예 10과 동일한 기기에서 그리고 동일한 속도로 CTE를 측정하고, 상기 재가열 중에 50℃와 350℃ 사이에서 CTE를 평가하였다.
- [0400] 결과는 표 1에 나타나 있다.
- [0401] 실시예 25

- [0402] PMDA//ODA 중의 (40 중량%) 중형비 3:1 초과의 Al_2O_3 (판상)
- [0403] 비교예 16과 유사한 방법으로, PMDA//ODA 예비중합체의 분액을 비교예 16으로부터의 특정 알루미늄과 동일한 로딩 수준으로 소판형 알루미늄 (오스트레일리아 소재의 어드밴스드 나노테크놀로지 리미티드(Advanced Nanotechnology Limited)로부터의 "플라틸"(Platyl))와 블렌딩하고 502 푸아즈의 브룩필드 점도로 피니싱하였다. 이 충전된 중합체 용액을 비교예 16에서와 같이 캐스팅하고 열경화시켰다.
- [0404] E'를 비교예 10에서와 같이 측정하였다. 비교예 16과 동일한 기기에서 그리고 동일한 속도로 CTE를 측정하였다.
- [0405] 결과는 표 1에 나타나 있다.
- [0406] 전반적인 설명 또는 실시예에서 전술된 모든 작용이 요구되지 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.
- [0407] 상기 명세서에서, 본 발명은 특정 실시 형태를 참고로 하여 기재되었다. 그러나, 당업자는 이하의 특허청구 범위에서 설명되는 바와 같은 본 발명의 범주로부터 벗어남이 없이 다양한 변형 및 변경이 이루어질 수 있음을 이해한다. 따라서, 명세서 및 임의의 도면은 제한적이라기보다 예증적인 의미로 간주되어야 하며, 그러한 모든 변형은 본 발명의 범주 내에 포함시키고자 한다.
- [0408] 이득, 다른 이점, 및 문제에 대한 해결책이 특정 실시 형태에 관해 전술되었다. 그러나, 이득, 이점, 문제에 대한 해결책, 그리고 임의의 이득, 이점 또는 해결책을 발생시키거나 더 명확해지게 할 수 있는 임의의 요소(들)는 임의의 또는 모든 특허청구범위의 매우 중요하거나, 요구되거나, 필수적인 특징 또는 요소로서 해석되어서는 안 된다.
- [0409] 양, 농도, 또는 다른 값 또는 파라미터가 범위, 바람직한 범위 또는 상한값 및 하한값의 열거로서 주어지는 경우, 범위가 별도로 개시되는 지에 상관없이 임의의 한 쌍의 임의의 상한 범위 한계치 또는 바람직한 값 및 임의의 하한 범위 한계치 또는 바람직한 값으로 형성된 모든 범위를 구체적으로 개시하는 것으로 이해되어야 한다. 수치 값의 범위가 본 명세서에서 언급될 경우, 달리 기술되지 않는다면, 그 범위는 그 종점 및 그 범위 내의 모든 정수와 분수를 포함하고자 하는 것이다. 본 발명의 범주는 범위를 정의할 때 언급되는 특정 값으로 한정되지 않고자 한다.

표 1

	중합체 (ODA/PPD 비)	중형비	중량%	높기 부재%, 중합체에 대해는: 1.42 g/cc, 원상 TiO_2 에 대해는 4.2 g/cc, 원상 대해는: 2.75 g/cc, SiC에 대해는 3.22 g/cc의 밀도를 사용한	(널리 기재되지 않는) 50°C에서의 E', GPa	300°C에서의 E', GPa	480°C에서의 E', GPa	CTE MD, ppm/C	CTE TD, ppm/C	% 과단 인장 신율 MD/TD
1	PMDA/ODA	원상 TiO_2	34.3	15.00	5.7 (25°C)	3.2	0.854 (500°C)	24.0	26.4	35.6 MD
2	PMDA/ODA	원상 TiO_2	24.7	10.00	6.2 (25°C)	3.5	0.875 (500°C)	24.6	32.4	
3	PMDA/ODA	원상 TiO_2	42.5	20.00	6.14 (25°C)	3.6	1.02 (500°C)	27.1	17.4	
4	PMDA/ODA	SiC 함유	20.1	10.00	5.3 (25°C)	2.7	0.27 (500°C)	22.0	31.2	35.8 MD
비교예 1	PMDA/ODA	없음	0	0.00	3.5 (25°C)	1.8	0.4 (500°C)	38.4	39.6	
비교예 2	PMDA/ODA	원상 TiO_2	7	2.50	3.9 (25°C)	2.1	0.51 (500°C)	38.0	38.6	
비교예 3	PMDA/ODA	원상 TiO_2	13.5	5.00	4.4 (25°C)	2.3	0.55 (500°C)	31.0	36.8	
비교예 4	PMDA/ODA	원상 TiO_2	17.1	6.50	4.4 (25°C)	2.4	0.61 (500°C)	30.0	33.8	
비교예 5	PMDA/ODA	원상 TiO_2	21.6	8.50	4.3 (25°C)	2.2	0.51 (500°C)	32.9	34.1	

[0410]

비교예 6	PMDA/ODA	구형 TiO_2	34.3	15.00	4.42 (25℃)	2.2	0.48 (500℃)	37.7	43.5	
비교예 7	BPDA/PPD	없음	0	0.00				10.8		
비교예 8	BPDA/PPD	원상 TiO_2	33.7	14.64				23.0		
비교예 9	BPDA/PPD	원상 TiO_2	33.7	14.64						6
비교예 10	PMDA/ODA	없음	0	0.00	2.9		0.29	43.0	42.0	
비교예 11	PMDA/ODA	완식	10	5.42	3.0		0.21	29.0	23.0	128/136
5	PMDA/ODA	완식	24	14.02	5.7 (25℃)			25.4		
6	PMDA/ODA	완식	30	18.08	5.8		0.78	24.0	23.0	178/181
7	PMDA/ODA	완식	30	18.08	5.4		0.86	21.0	19.0	171/148
8	PMDA/ODA	완식	50	34.00	8.9		1.20	11.0	13.0	56/73
9	PMDA/ODA	완식	60	43.60	11.1		1.96	8.0	9.0	42/56
10	PMDA/ODA/PD 렌딩 (70/30)	완식	30	18.08	7.1		1.17	13.0	17.0	63/41
11	PMDA/ODA/PD 렌딩 (70/30)	원상 TiO_2	30	12.64	6.3		0.87	18.0	25.0	27/45
비교예 12	PMDA/ODA/PD 렌딩 (70/30)	없음	0	0.00	4.5		0.45	23.0	25.0	122/123
12	PMDA/ODA	완식 10 중량% TiO_2 20 중량%			7.3		0.94	21.0	29.0	69/72
13	PMDA/ODA	완식 20 중량% TiO_2 10 중량%			5.9		0.94	19.0	21.0	76/78

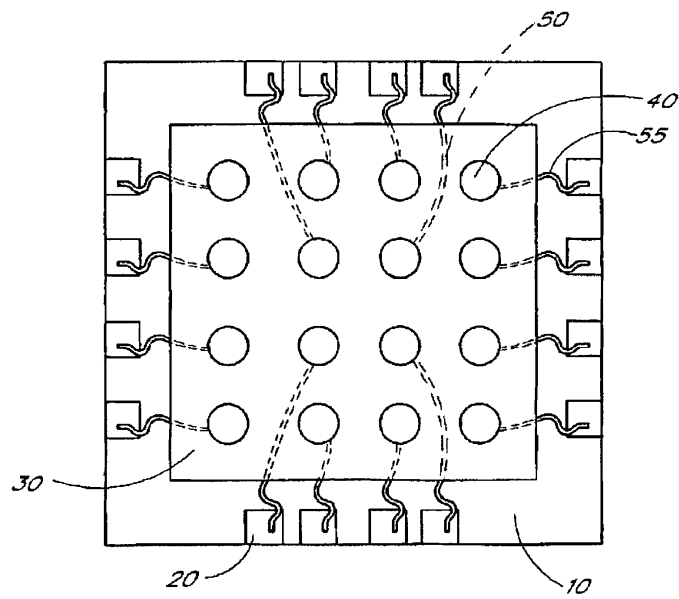
[0411]

14	PMDA/ODA/PD 80/20	원상 TiO_2	28.23	11.74	6.8 (25℃)	4.0	1.5 (500℃)	23.0	21.0	
15	PMDA/ODA/PD 80/20	원상 TiO_2	38.5	17.50	7.1 (25℃)	4.1	1.3 (500℃)	20.0	17.5	
비교예 13	PMDA/ODA/PD 80/20	없음	0	0.00	3.5	2.0	1.2 (500℃)	23.0	24.0	
16	PMDA/ODA/PD 70/30	원상 TiO_2	30	12.64	7.5		1.22	15.0	14.0	41/53
비교예 14	PMDA/ODA/PD 70/30	없음	0	0.00	5.2		0.70	7.0	9.0	107/124
17	PMDA/ODA/PD 70/30	완식	30	18.08	6.9		1.24	9.0	9.0	84/69
18	PMDA/ODA/PD 70/30	완식	30	18.08	7.4		1.34	8.0	13.0	62/54
19	PMDA/ODA/PD 70/30	완식	40	25.62	9.5		1.80	10.0	9.0	58/52
20	PMDA/ODA/PD 70/30	완식	50	34.00	11.1		2.60	8.0	7.0	31/41
비교예 15	PMDA/ODA/PD 70/30	완식	10	5.42	5.4		0.72	9.0	4.0	60/66
21	PMDA/BPDA//ODA/PPD 95/5/70/30	완식	30	18.08	9.7 (25℃)		1.42 (498℃)	6.0	10.0	60/80
22	PMDA/BPDA//ODA/PPD 95/5/70/30	원상 TiO_2	30	12.64	8.3 (25℃)		1.26 (498℃)	11.0	17.0	40/56
23	PMDA/BPDA//ODA/PPD 75/25/70/30	완식	30	18.08	10.9 (25℃)		0.88 (498℃)	8.0	11.0	51/38
24	PMDA/BPDA//ODA/PPD 75/25/70/30	원상 TiO_2	30	12.64	9 (25℃)		0.61 (498℃)	11.0	20.0	32/68
비교예 16	PMDA/ODA	임자 Al_2O_3	40		4.1		0.28	52.0		
25	PMDA/ODA	완상 Al_2O_3	40		6.6		1.10	20.0		

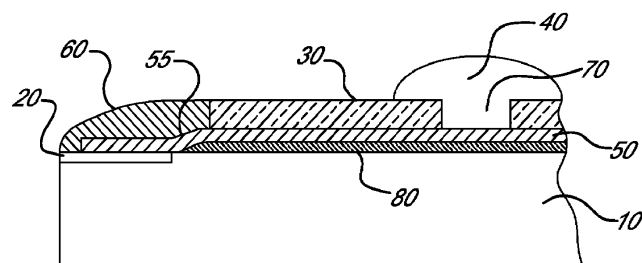
[0412]

도면

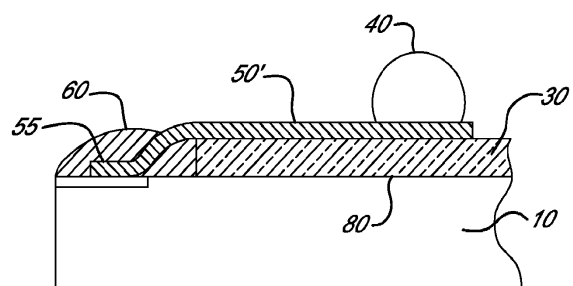
도면1a



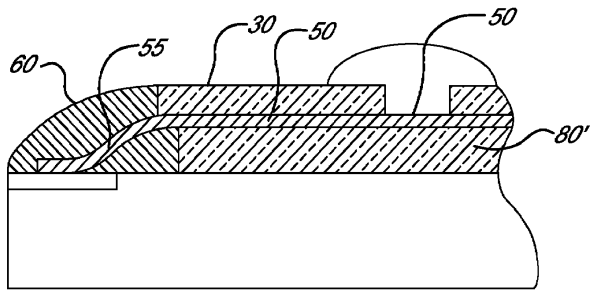
도면1b



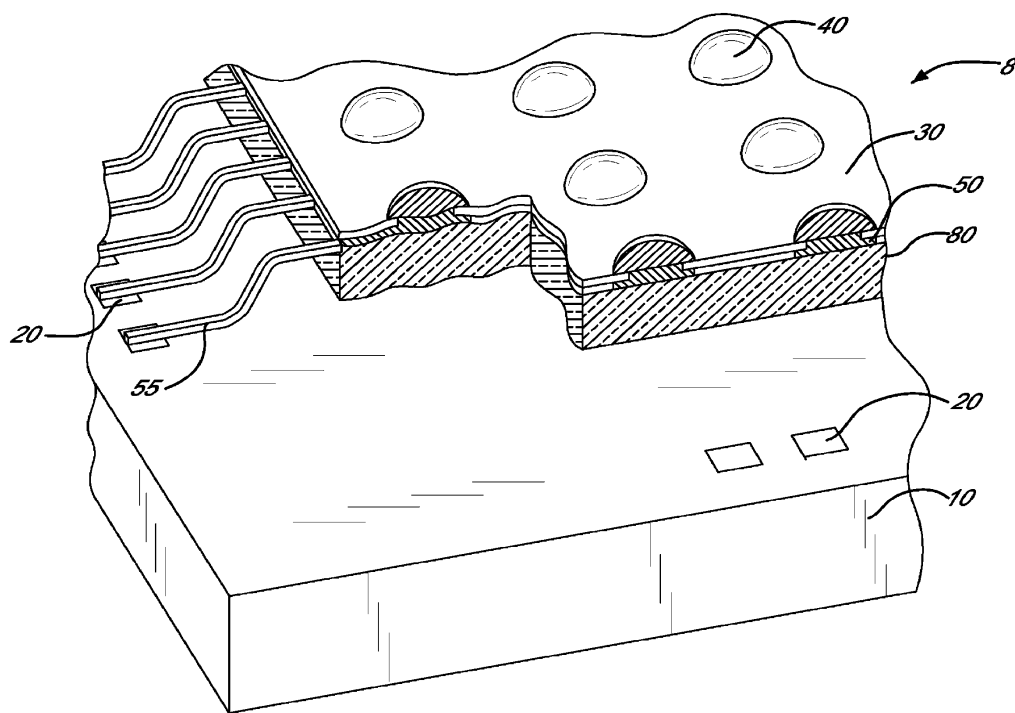
도면1c



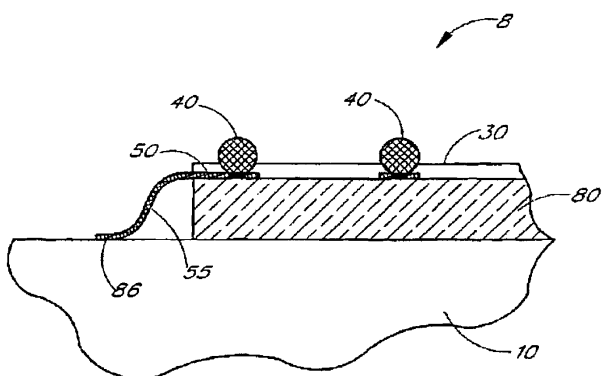
도면1d



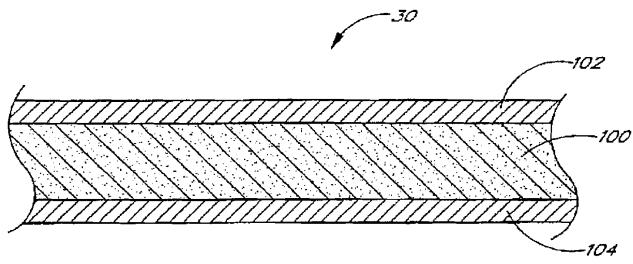
도면2



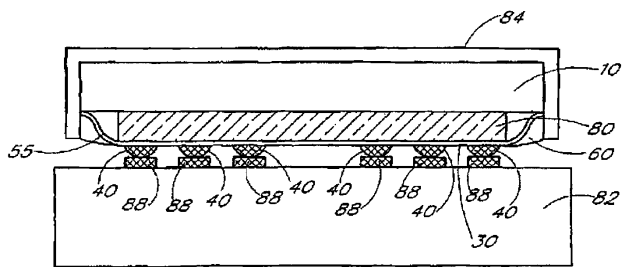
도면3



도면4



도면5



도면6

